Orbital Yayınları

12. SINIF İNFOGRAFİK KONU ÖZETLERİ

1. REDOKS TEPKİMELERİ

İndirgenme – Yükseltgenme Kavramları

Kimyasal tepkimelerin birçoğu elektron alışverişi ile gerçekleşir. Elektron alışverişinin olduğu tepkimelere redoks tepkimeleri denir. Bazı redoks tepkimeleri gerçekleşirken elektrik enerjisi üretir, bazılarının gerçekleşmesi için ise elektrik enerjisi gereklidir. Kimyasal tepkimeler ile elektrik enerjisi arasındaki ilişkileri inceleyen kimyanın alt bilim dalına elektrokimya denir.

Yükseltgenme: Elektron veren atom ya da iyonun değerliği artar. Bu olaya yükseltgenme denir. Elektron veren madde yükseltgenir.

$Zn^{o}(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^{-}$ (Yükseltgenme yarı tepkimesi)

$Sn^{2+}(suda) \longrightarrow Sn^{4+}(suda) + 2e^{-}$ (Yükseltgenme yarı tepkimesi)

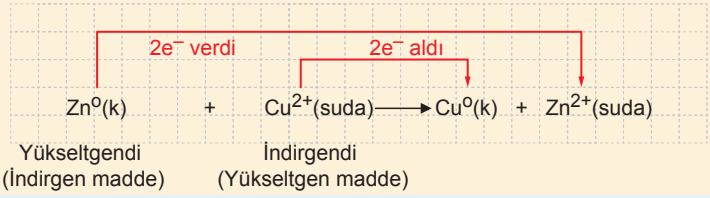
İndirgenme: Elektron alan atom ya da iyonun değerliği azalır. Bu olaya indirgenme denir. Elektron alan madde indirgenir.

$Cu^{2+}(suda) + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{o}(k)$ (İndirgenme yarı tepkimesi)

$Fe^{3+}(suda) + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}(suda)$ (İndirgenme yarı tepkimesi)

Yükseltgen Madde: Elektron alan maddedir. Elektron alarak kendisi indirgenirken, elektron aldığı maddeyi yükseltger.

İndirgen Madde: Elektron veren maddedir. Elektron vererek kendisi yükseltgenirken, elektron verdiği maddeyi indirger.



Redoks tepkimelerinde alınan elektron sayısı, verilen elektron sayısına her zaman eşittir.

Yükseltgenme Basamakları

- Bir element atomunun başka bir element atomuyla kimyasal bağ oluştururken verdiği ya da aldığı elektron sayısını ifade eden terime yükseltgenme basamağı (değerlik) denir.
- Bir bileşiğin içerdiği elementlerin sahip olduğu yükseltgenme basamakları bulunurken aşağıdaki kurallar geçerlidir.
  - Elementlerin serbest hallerinin (bileşik oluşturmamış) yükseltgenme basamakları sıfırdır. Al^{o}, Fe^{o}, C^{o}, H_2^{o}, O_2^{o}, O_3^{o}, S_8^{o}
  - Hidrojen (H), metallerle yaptığı bileşiklerde 1−, ametallerle yaptığı bileşiklerde 1+ yükseltgenme basamağına sahiptir.
  - Oksijen elementi oksitlerinde (O^{2-}) 2−, peroksitlerde (O_2^{2-}) 1−, süper oksitlerde (O_2^{-}) -1/2, ve OF_2 bileşiğinde 2+ yükseltgenme basamağına sahiptir.
  - 1A grubu metalleri (Li, Na, K) bütün bileşiklerinde 1+ değerlik alır.
  - 2A grubu metalleri (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) bütün bileşiklerinde 2+ değerlik alır.
  - 3A grubu metali Al 3+ değerlik alır.
- Bir bileşiği oluşturan elementlerin yükseltgenme basamakları toplamı sıfıra (0) eşittir.

  H_2O, NaCl, $K_2Cr_2O_7$, CH_3COOH bileşiklerinde elementlerin yükseltgenme basamakları toplamı sıfırdır.
- Çok atomlu iyonlarda (köklerde), yükseltgenme basamakları toplamı iyon yüküne eşittir.

  SO_4^{2-} iyonunda elementlerin yükseltgenme basamakları toplamı 2− dir.

  NH_4^{+} iyonunda elementlerin yükseltgenme basamakları toplamı 1+ dır.

Redoks Tepkimelerinin Denkleştirilmesi

Değerlik (Yükseltgenme) Basamağı Yöntemi: Bu yöntem ile denklem denkleştirme işlemi yapılırken şu kurallara uyulur.

I. adım: Bütün elementlerin yükseltgenme basamakları bulunur, yükseltgenme basamağı değişen elementler belirlenir.

II. adım: Yükseltgenen ve indirgenen elementler belirlenir. Bu sırada yükseltgenme basamakları arasındaki farklar alınarak alınan ve verilen elektron sayıları bulunur.

III. adım: Alınan ve verilen elektron sayıları uygun katsayılarla çarpılarak eşitlenir.

IV. adım: Bu katsayılar ilgili maddelerin önlerine yazılır.

V. adım: Diğer maddelerin katsayıları atom sayıları eşit olacak şekilde bulunur. Bu işlem sırasında şu sıralama izlenirse çözüm daha kolay olur. Önce metal, sonra ametal en son olarak da hidrojen ve oksijen denkleştirilir.

Örnek: $P + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + NO$

Redoks tepkimesini denkleştiriniz.

I. adım:

$$\overset{0}{P} + \overset{1+5+2-}{HNO_3} + \overset{1+2-}{H_2O} \rightarrow \overset{1+5+2-}{H_3PO_4} + \overset{2+2-}{NO}$$

II. adım: Fosfor elementinin yükseltgenme basamağı (0) dan (5+)'ya dönüştüğü için fark 5, azot elementinde ise (5+) den (2+)'ya dönüştüğü için fark 3 tür.

5 elektron verdi

$$\overset{0}{P} + \overset{5+}{HNO_3} + H_2O \longrightarrow \overset{5+}{H_3PO_4} + \overset{2+}{NO}$$

3 elektron aldı

III. adım: Alınan ve verilen elektron sayıları eşitlenir.

3x5 elektron verdi

$$\overset{0}{P} + \overset{5+}{HNO_3} + H_2O \longrightarrow \overset{5+}{H_3PO_4} + \overset{2+}{NO}$$

5x3 elektron aldı

IV. adım: Çarpım katsayıları ilgili maddelerin önlerine yazılır.

$$3P + 5HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$

V. adım: Önce P ve N sonra H ve O' e bakılır. P ve N eşitlenmiş durumdadır. H_2O nın önüne 2 yazılarak H ve O' de eşitlenmiş olur.

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$

Redoks tepkimeleri denkleştirilirken tepkimeye özel bazı durumlar söz konusu olabilir.

Bir element, yükseltgenme basamağı hem değişerek hem de değişmeden tepkime verebilir.

$$Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

Yukarıdaki örnekte yükseltgenme basamağı 5+ olan N elementi, ürünler kısmında hem değerliği değişmeden kalan azot içeren $Cu(NO_3)_2$ ye hem de değerliği değişen azot içeren NO ya dönüşmüştür.

3 elektron aldı

$$Cu + \overset{5+}{H}NO_3 \longrightarrow Cu(\underset{\text{değerliği değişmedi}}{\overset{5+}{N}O_3)_2} + \overset{2+}{N}O + H_2O$$

Denkleştirme işlemi yapılırken ilk olarak değerliği değişmeyen $Cu(NO_3)_2$ hesaba katılmadan alınan verilen elektron sayıları eşitlenip ilgili maddelerin önüne katsayı olarak yazılır. Ardından ürünler kısmındaki N içeren $Cu(NO_3)_2$ ve NO katsayılarına göre, girenler kısmındaki HNO_3'ün katsayısı belirlenir. Denkleştirme işlemine daha önceki örneklerde olduğu gibi devam edilir.

Birden fazla sayıda indirgenen veya birden fazla sayıda yükseltgenen element bulunabilir.

$$CrI_3 + KOH + Cl_2 \longrightarrow K_2CrO_4 + KIO_4 + KCl + H_2O$$

Yukarıda örnekte iki tane yükseltgenen madde bulunur.

$2e^-$ aldı indirgendi

$$\overset{3+}{Cr}\overset{1-}{I_3} + KOH + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow K_2\overset{6+}{Cr}O_4 + 3K\overset{7+}{I}O_4 + 2K\overset{1-}{Cl} + H_2O$$

$3e^-$ verdi yükseltgendi

$24e^-$ verdi yükseltgendi

Bunların verdiği elektron sayıları toplanarak toplam verilen elektron sayısı bulunur. Toplam 27 e^- verildi 2 e^- alındı. Alınan - verilen elektron sayıları buna göre eşitlenir. Ardından denkleştirme işlemine devam edilir.

Aynı element bir tepkimede hem yükseltgenip hem de indirgenebilir. Bu tür tepkimelere otoredoks tepkimeleri denir.

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow S + H_2SO_4$$

Yukarıdaki örnekte SO_2 bileşiğinde S elementinin yükseltgenme basamağı 4+ iken, S elementinde 0'a indirgenmiş, H_2SO_4'de ise 6+'ya yükseltgenmiştir.

$4e^-$ aldı

$$\overset{4+}{S}O_2 + H_2O \longrightarrow \overset{0}{S} + H_2\overset{6+}{S}O_4$$

$2e^-$ verdi

Alınan verilen elektron sayıları eşitlenerek ürünlerde yer alan S ve H_2SO_4 ün önüne katsayıları yazılır. Ardından Bu ikisinin önündeki katsayılar toplanarak aynı anda indirgenen ve yükseltgenen SO_2'nin önüne yazılır.

2. AKTİFLİK

Metalik ve Ametalik Aktiflik

Aktiflik, elementlerin kimyasal tepkimeye girme isteğinin ölçüsüdür.

Metalik Aktiflik: Metaller elektron vererek bileşik oluşturduğu için metallerin aktifliğinin ölçüsü elektron verme isteğidir.

- Metallerin elektron verme isteği yani yükseltgenme isteği arttıkça aktiflikleri artar.
- Metallerin aktiflik sıralaması yapılırken referans madde olarak hidrojen alınır.

Aktif metaller: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Mn, Fe, Ni, Sn, Pb, H

Soy metaller: Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Metalik aktiflik azalır →

- Li, Mg ve Zn gibi metallerin aktifliği (elektron verme eğilimi) hidrojen elementinden daha fazla olduğu için aktif metaller olarak adlandırılırlar.
- Cu, Hg, Ag, Pt ve Au metallerinin aktifliği (elektron verme eğilimi) ise hidrojen elementinden daha az olduğu için yarı soy-soy (pasif) metallerdir.
- Aktif olan metaller, kendisinden daha az aktif (pasif) olan metali bileşiğinden açığa çıkarır.

$$Zn(k) + CuSO_4(suda) \longrightarrow ZnSO_4(suda) + Cu(k)$$

- Aktif olan metaller, kendisinden daha az aktif olan metal katyonuna elektron verir. Kendisi katyona dönüşerek suda çözünürken pasif olan metalik hale dönüşür.

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

Ametalik Aktiflik: Ametallerin aktifliğinin ölçüsü elektron alma isteğidir.

- Ametallerin elektron alma isteği yani indirgenme isteği arttıkça aktiflikleri artar.
- Aktif olan ametaller, kendisinden daha az aktif (pasif) olan ametali bileşiğinden çıkarır.

$$F_2(g) + 2KBr(suda) \longrightarrow 2KF(suda) + Br_2(s)$$

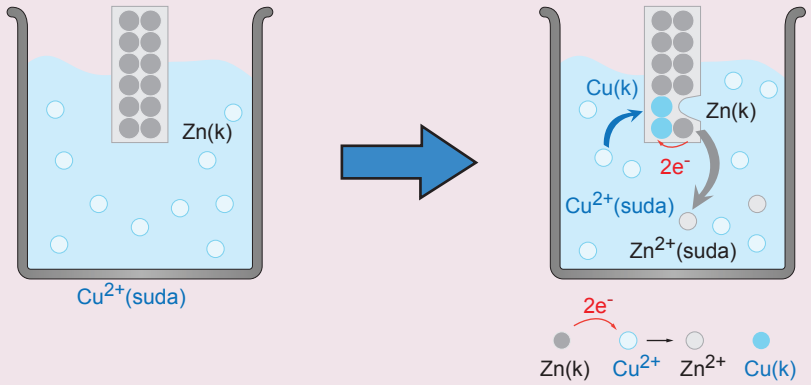
Metal Çubuğun Tuz Çözeltileri ile Etkileşimi

- $CuSO_4$ çözeltisine Zn metali daldırılırsa,
  - Zn metalinin elektron verme isteği Cu metalinden daha fazla olduğu için, çözeltideki Cu^{2+} iyonlarına elektron verir. Tepkime kendiliğinden gerçekleşir (istemlidir).

$$Zn(k) + CuSO_4(suda) \longrightarrow ZnSO_4(suda) + Cu(k)$$

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

  - Zn metali elektron vererek yükseltgenir, katyonuna dönüşür. Çözeltideki Zn^{2+} iyon derişimi artar. Zn metalinin aşındığı gözlenir.
  - Çözeltide bulunan Cu^{2+} katyonları elektron alarak indirgenir, nötr elementine dönüşür. Çözeltideki Cu^{2+} iyonları derişimi azalır. Zn metalinin yüzeyinde (ya da kabın tabanında) Cu metali toplanır. Katı bakır kütlesi zamanla artar.



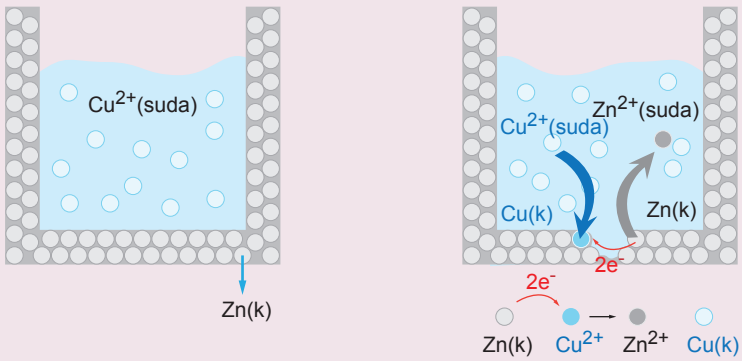
- $ZnSO_4$ çözeltisine Cu çubuk daldırılırsa,
  - Cu metalinin aktifliği Zn metalinden daha az olduğu için tepkime gerçekleşmez. Cu çubuk aşınmaz.

$$Cu(k) + Zn^{2+}(suda) \longrightarrow \text{Tepkime olmaz}$$

Metal Kapların Tuz Çözeltileri ile Etkileşimi

- Zn metalinden yapılmış bir kaba $CuSO_4$ çözeltisi koyulursa,
  - Zn metali daha aktif olduğu için çözeltideki Cu^{2+} iyonlarına elektron verir. Zn katısı Zn^{2+} iyonlarına dönüşerek çözeltiye geçerken kap aşınır. Bu nedenle Zn metalinden yapılmış kapta $CuSO_4$ çözeltisi saklanamaz.

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



- Metallerden yapılmış kaplarda aşınma olmaması için kabın aktifiliği daha az olan metalden yapılması gerekir.
- Cu metalinden yapılmış bir kaba $ZnSO_4$ çözeltisi koyulursa,

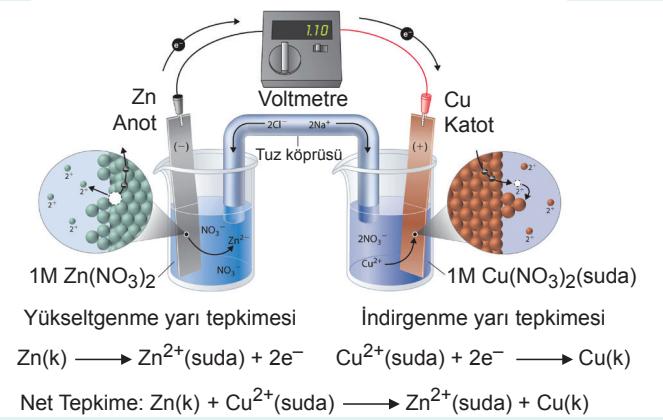
Cu metalinin aktifliği Zn metalinin aktifliğinden daha az olduğu için tepkime gerçekleşmez. Kapta aşınma gözlenmez, Cu'dan yapılmış kapta $ZnSO_4$ çözeltisi saklanabilir.

$$Cu(k) + Zn^{2+}(suda) \longrightarrow \text{Tepkime gerçekleşmez}$$

3. ELEKTROTLAR VE ELEKTROKİMYASAL HÜCRELER

Elektrokimyasal Piller ve Çalışma Prensipleri

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere elektrokimyasal pil ya da galvanik (voltaik) hücre denir.



Elektrot: Bir pilde indirgenmenin veya yükseltgenmenin gerçekleştiği kısımlardır.

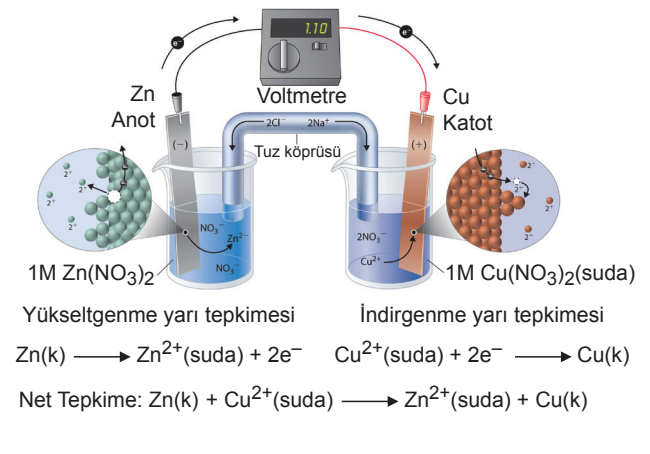
- Yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrota **anot** denir. Anot (–) kutuptur.
- İndirgenmenin gerçekleştiği elektrota **katot** denir. Katot (+) kutuptur.

Yarı Hücre: Elektrot ile daldırıldığı elektrolit çözeltinin oluşturduğu sisteme denir.

Dış Devre: Anottan katota elektron iletimini sağlayan iletken bir teldir. Bu tele elektrotlar arasındaki potansiyel farkını ölçmeye yarayan bir de voltmetre bağlıdır.

Tuz Köprüsü: Pil çalışırken yük dengesinin koruyan (kutuplaşmayı önleyen) ve akım geçişini sağlayan bölümdür. Tuz köprüsünün içinde genellikle KNO_3, KCl, NH_4NO_3, NaCl gibi suda çok çözünen tuzların çözeltileri bulunur. Tuz köprüsü olmadan pil çalışmaz.

Tuz köprüsü U şeklinde bir cam borudan oluşur. Cam boru elektrolit çözeltisi ile doldurulur, iki ucu pamuk ile kapatılır. Ters çevrilip anot ve katot yarı hücresine daldırılır.



Yandaki düzenekte Zn/Cu pili görülmektedir.

1 M $Zn(NO_3)$ çözeltisi bulunan kaba Zn çubuk, 1 M $Cu(NO_3)_2$ bulunan kaba Cu çubuk daldırılmıştır. Bu iki çubuk, voltmetrenin uçlarına bağlı iletken bir telle birleştirilirse voltmetre göstergesinin saptığı gözlenir. Bu telden elektronların yani elektrik akımının geçtiğini gösterir.

- Bu pil sisteminde, aynı anda Zn metali Zn^{2+} ye yükseltgenirken, Cu^{2+} iyonu da Cu metaline indirgenir. Bu iki yarı tepkime toplanırsa pil tepkimesi elde edilir.

Anot: $Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ (yükseltgenme yarı tepkimesi)

Katot: $Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ (indirgenme yarı tepkimesi)

Net Tepkime: $Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$

- Zn elektrottan çıkan elektronlar dış devredeki telden Cu elektrota doğru göç eder. Bu sayede elektrik akımı oluşur.
- Zn metali Zn^{2+} iyonlarına dönüştüğü için zamanla Zn çubuk aşınır ve çözeltideki Zn^{2+} derişimi artar.
- Cu^{2+} iyonları Cu metaline dönüştüğü için Cu çubuk zamanla kalınlaşırken çözeltideki, Cu^{2+} derişimi azalır.
- Yükseltgenmenin olduğu yarı hücrede (anot) zamanla Zn^{2+} iyon derişimi (pozitif yük sayısı) artmaktadır. Artan pozitif yükleri dengelemek için tuz köprüsündeki anyonlar anot bölmesine doğru hareket eder.
- İndirgenmenin olduğu yarı hücrede (katot) zamanla Cu^{2+} iyon derişimi (pozitif yük sayısı) azalmaktadır. Azalan pozitif yükleri dengelemek için tuz köprüsündeki katyonlar katot bölmesine doğru hareket eder.

Pil şeması (hücre veya pil diyagramı): Bir pil sistemini daha kolay yoldan göstermek için pil şeması kullanılır.

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

- Pil şemasında önce anot tepkimesi sonra katot tepkimesi yer alır.
- Anot tepkimesi yükseltgenme yönünde, katot tepkimesi indirgenme yönünde yazılır.
- Tek çizgi faz sınırını, çift çizgi tuz köprüsünü temsil eder.

Standart Yarı Pil Potansiyelinin Ölçülmesi

Elektrokimyasal pillerdeki redoks tepkimeleri, yarı hücreler arasında potansiyel farkı olduğu için gerçekleşir. Bu potansiyel farkına **hücre potansiyeli** ya da **pil potansiyeli** denir.

Yarı pil potansiyelleri arasındaki fark üretilen elektrik miktarını belirler. Fakat bir yarı hücreye ait yarı pil potansiyeli tek başına ölçülemez. Çünkü pilde yarı tepkimenin tek başına gerçekleşmesi mümkün değildir. Bu nedenle hidrojen elektrotu referans alınarak diğer elektrotların yarı pil potansiyelleri hesaplanmıştır.

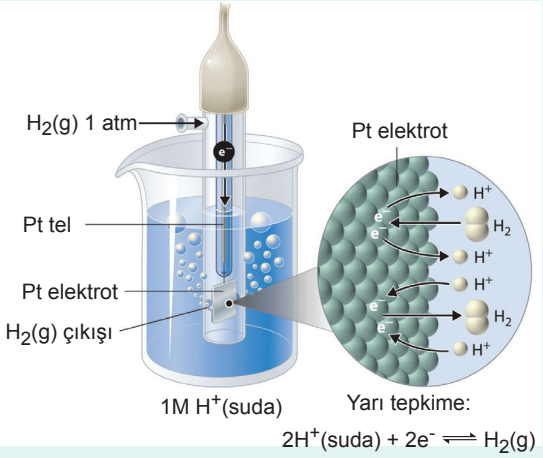
Standart Hidrojen Elektrot (SHE)

Standart hidrojen elektrotu 25ºC sıcaklık 1 atm basınçtaki hidrojen gazı ile doyurulmuş bir platin telin 1 M H^+ derişimli çözeltiye batırılmasıyla oluşturulur.

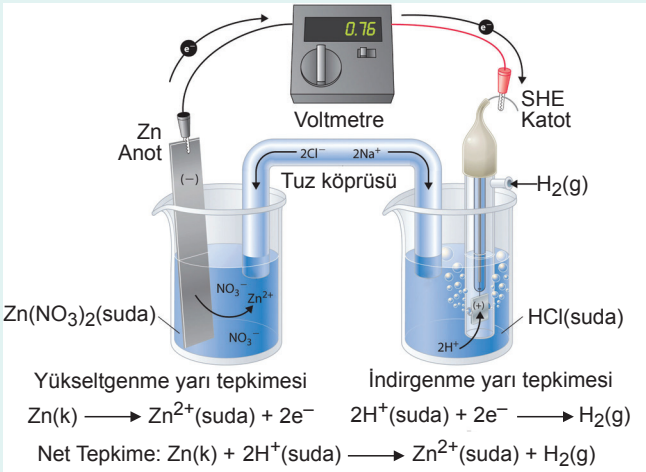
Hidrojenin yükseltgenme ve indirgenme yarı pil potansiyeli oda koşullarında (25ºC sıcaklık ve 1 atm basınç) sıfır kabul edilmiştir.

$$2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^o = 0{,}00\ V$$

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(suda) + 2e^- \qquad E^o = 0{,}00\ V$$



Zn Yarı Pilinin Standart Pil Potansiyelinin Ölçülmesi



- 25ºC'de 1 atm basınçta 1 M Zn^{2+} iyonu içeren çözeltiye Zn elektrot daldırılarak yarı pil hazırlanır. Bu yarı pil, standart hidrojen elektrota bağlanır.
- Zn metalinin elektron verme eğilimi, hidrojen elementinden daha fazladır. Bu nedenle Zn metali yükseltgenir, Zn elektrotun kütlesi azalır. Diğer elektrotta (Pt), H^+ iyonları H_2 gazına indirgenir, Pt elektrotun yüzeyinde H_2 gazı açığa çıkar.
- Zn elektrot anot, Pt elektrot ise katottur.

$$\text{Anot: } Zn(k) \square Zn^{2+}(suda) + 2e^- \qquad E^o = ?\ V$$

$$\text{Katot: } 2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^o = 0{,}00\ V$$

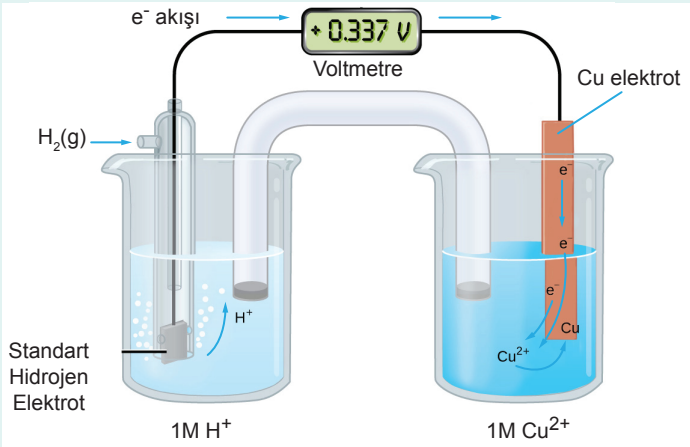
$$\text{Net pil tepkimesi: } Zn(k) + 2H^+(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + H_2(g) \quad E^o pil = +0{,}76\ V$$

- Hidrojenin elektrot potansiyeli sıfır kabul edildiği için voltmetreden okunan değer, Zn metalinin yükseltgenme potansiyeli olur.

$$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^- \qquad E^o = +0{,}76\ V$$

Cu Yarı Pilinin Standart Pil Potansiyelinin Ölçülmesi

- 25ºC'de 1 atm basınçta 1 M Cu^{2+} iyonu içeren çözeltiye Cu elektrot batırılarak yarı pil hazırlanır. Bu yarı pil, standart hidrojen elektrota bağlanır.
- Hidrojen elementinin elektron verme eğilimi, Cu metalinden daha fazladır, bu nedenle H_2 yükseltgenir, Cu metali indirgenir. Zamanla Cu elektrotun kütlesi artar, diğer elektrotta (Pt) H_2 gazı yükseltgenir ve H^+ iyonları açığa çıkar.
- Cu elektrot katot, Pt elektrot ise anottur.



Anot: $H_2(g) \longrightarrow 2H^+(suda) + 2e^-$ $\quad E^o = 0{,}00$ V

Katot: $Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ $\quad E^o = ?$ V

Net pil tepkimesi: $Cu^{2+}(suda) + H_2(g) \rightleftharpoons Cu(k) + 2H^+(suda)$ $\quad E^o pil = +0{,}34$ V

- Hidrojenin elektrot potansiyeli sıfır kabul edildiği için voltmetreden okunan değer, Cu metalinin indirgenme potansiyeli olur.

$Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ $\quad E^o = +0{,}34$ V

Elektrokimyasal Denklemlerde İşlemler

- Yarı tepkime ters çevrilir ise E^o değerinin işareti değişir.

$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o = +0{,}76$ V

$Zn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$ $\quad E^o = -0{,}76$ V

- Yarı tepkime herhangi bir sayıyla çarpılır veya bölünürse E^o değişmez.

$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o = +0{,}76$ V

$3Zn(k) \longrightarrow 3Zn^{2+}(suda) + 6e^-$ $\quad E^o = +0{,}76$ V

- Bir yarı pil tepkimesi tek başına gerçekleşemez. İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri eş zamanlı olarak gerçekleşir. Bu yarı pil tepkimelerinde alınan verilen elektron sayıları eşit değilse eşitlenmelidir.

$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o = +0{,}76$ V

$2 \times / Ag^+(suda) + e^- \longrightarrow Ag(k)$ $\quad E^o = +0{,}80$ V

$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o = +0{,}76$ V ($2e^-$ verildi)

$2Ag^+(suda) + 2e^- \square 2Ag(k)$ $\quad E^o = +0{,}80$ V ($2e^-$ alındı)

- Yarı tepkimeler toplanırsa pil tepkimesi elde edilir. Tepkimeler toplandığında yarı pil potansiyelleri de toplanır (işaretleri dikkate alınarak).

$Zn(k) \square Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o_{yük} = +0{,}76$ V (yükseltgenme)

$2Ag^+(suda) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(k)$ $\quad E^o_{ind} = +0{,}80$ V (indirgenme)

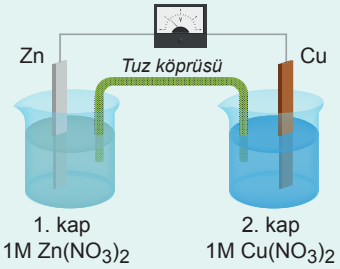
$Zn(k) + 2Ag^+(suda) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2Ag(k)$ $\quad E^o_{pil} = +1{,}56$ V

Standart Pil Potansiyelinin Hesaplanması

- Anot ve Katotun Belirlenmesi
  - Standart pil potansiyelini hesaplayabilmek için ilk olarak yarı pil tepkimeleri belirlenmelidir. Bunun için indirgenme ya da yükseltgenme potansiyellerine bakılabilir.
  - Pili oluşturan elementlerin; yükseltgenme potansiyelleri ($E^o_{yük}$) verilirse, yükseltgenme potansiyeli büyük olan element yükseltgenir, küçük olan element indirgenir.
  - İndirgenme potansiyelleri (E^o_{ind}) verilirse; indirgenme potansiyeli büyük olan element indirgenir, küçük olan yükseltgenir.
- Pil Tepkimesi ve Pil Potansiyelinin Belirlenmesi
  - Katotta indirgenme tepkimesi, anotta yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir.
  - İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri gerçekleştikleri yönde yazılır. İndirgenme tepkimesi yanına E^o_{ind} değeri, yükseltgenme tepkimesi yanına $E^o_{yük}$ değeri yazılır.
  - Katot ve anot tepkimeleri taraf tarafa toplanırsa, net pil tepkimesi, E^o_{ind} ve $E^o_{yük}$ toplanarak E^o_{pil} (standart pil potansiyeli) elde edilir.
  - Bir pilin gerilimi, yarı pil gerilimlerinin toplamına eşittir.

$$E^o_{pil} = E^o_{indirgenme} + E^o_{yükseltgenme}$$

- Örneğin Zn - Cu pilinin, pil tepkimesi ve pil potansiyeli şöyle bulunur.



$Zn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$ $\quad E^o = -0,76\ V$

$Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ $\quad E^o = +0,34\ V$

indirgenme potansiyelleri

Zn^{2+}	H^+	Cu^{2+}
-0,76 V	0 V	+0,34 V

- Cu metalinin indirgenme potansiyeli daha büyük olduğu için Cu^{2+} indirgenir, Zn metali ise yükseltgenir.
- Anotta gerçekleşen yükseltgenme tepkimesini yazabilmek için Zn^{2+} ye ait indirgenme tepkimesi ters çevrilerek yükseltgenme yönünde yazılır. Verilen indirgenme tepkimesine ait E^o ın işareti değiştirilmelidir.
- Anot ve katot tepkimeleri taraf tarafa toplanırsa, net pil tepkimesi, E^o lar toplanarak E^o_{pil} (standart pil potansiyeli) elde edilir.

Katot: $Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ $\quad E^o_{ind} = +0,34\ V$

Anot: $Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o_{yük} = +0,76\ V$

Pil: $Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$

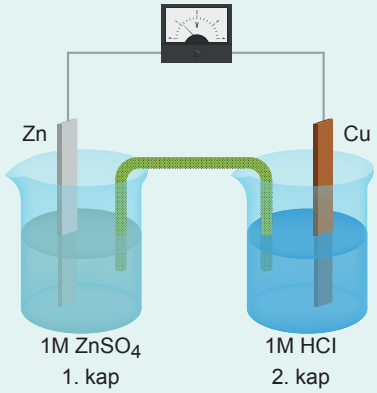
$E^o_{pil} = E^o_{ind} + E^o_{yük}$

$E^o_{pil} = 0,34\ V + 0,76\ V$

$E^o_{pil} = +1,10\ V$

Soy Metal – Asit Yarı Hücreleri Kullanılan Pillerde E^0_{pil} in Bulunması

Yandaki pil sisteminde 1 numaralı yarı hücrede Zn çubuk Zn^{2+} çözeltisine batırılmıştır. Ancak 2. Kapta Cu çubuk daha önce bahsedilen pil sistemlerinden farklı olarak Cu^{2+} çözeltisine değil, HCl çözeltisine batırılmıştır.



$Zn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$ $E^o = -0,76$ V

$2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ $E^o = 0,00$ V

$Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ $E^o = +0,34$ V

- Verilen indirgenme potansiyellerine göre, en büyük indirgenme potansiyeline sahip olan Cu^{2+} iyonların indirgenmesi, en küçük indirgenme potansiyeline sahip Zn metalinin yükseltgenmesi gerekir.
- Ancak, $Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ tepkimesinin gerçekleşmesi için çözelti içinde Cu^{2+} iyonlarının bulunması gerekir. Her iki kapta da Cu^{2+} olmadığı için indirgenme tepkimesi gerçekleşemez.
- Bu durumda çözeltide bulunan H^+ iyonları indirgenir. $2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$

Sonuç olarak, katotta H^+ indirgenir, anotta Zn metali yükseltgenir.

Anot: $Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $E^o_{yük} = +0,76$ V

Katot: $2H^+(suda) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ $E^o_{ind} = 0,00$ V

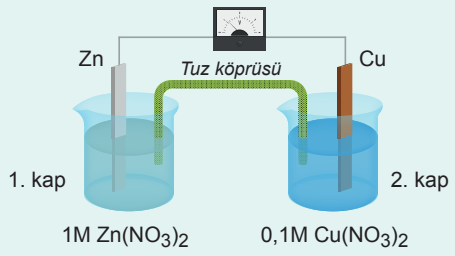
Pil : $Zn(k) + 2H^+(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + H_2(g)$ $E^o_{pil} = +0,76$ V

Nernst Eşitliği

- Standart pil potansiyeli (E^o_{pil}) standart koşullarda (sıcaklık 25ºC, basınç 1 atm, derişim 1M) ölçülen pil potansiyelidir.
- Anot ve katot çözeltilerinin derişiminin 1M'dan farklı olduğu durumlarda ölçülen potansiyele pil potansiyeli (E_{pil}) denir. Pil potansiyelinin (E_{pil}) sayısal değeri Nernst eşitliği ile hesaplanır.

$$E_{pil} = E^o_{pil} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$Q: \frac{[Ürünler]}{[Reaktifler]}$, derişim türünden denge kesri



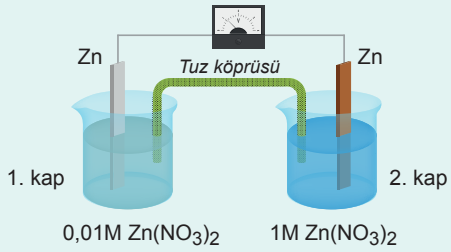
$Zn(k) / Zn^{2+}(1M) // Cu^{2+}(0,1M) / Cu(k)$

$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$ $E^o_{pil} = 1,10$ V

$$E_{pil} = E^o_{pil} - \frac{0,06}{n} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

- Pil çalışmaya başladığı ilk anda ölçülen potansiyel farkı ile standart pil potansiyeli aynıdır. Pil çalıştıkça, pil gerilimi zamanla azalır. Pil gerilimi sıfır olduğunda, pil tepkimesi (sistem) dengeye ulaşır.

Derişim Pilleri



- Elektrotlar ve yarı hücrelerdeki çözeltiler aynı türden olan, yalnızca çözeltilerin derişimlerinin farklı olduğu pillere derişim pili denir.
- Yukarıdaki şekilde verilen pil sistemi bir derişim piline aittir. Sistem farklı olan çözelti derişimlerini eşitlemeye çalışır. Bu nedenle pil çalışırken, 1. kaptaki çözeltinin derişimi artar, 2. kaptaki çözeltinin derişimi azalır.
- Derişim pillerinde;
  - Çözelti derişimi küçük olan kapta yükseltgenme olur ve derişim artar.
  - Çözelti derişimi büyük olan kapta ise indirgenme olur ve derişim azalır.
  - Derişim pilleri her iki kaptaki çözeltinin derişimi eşit oluncaya kadar çalışır.
  - Çözelti derişimleri arasındaki fark ne kadar büyükse, pil potansiyeli o kadar büyük olur.
- Örneğin 1M Zn^{2+} ve 0,01M Zn^{2+} ile hazırlanmış derişim pili için anot, katot ve pil tepkimeleri şöyle yazılır.

Anot: $Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}01\ M) + 2e^-$

Katot: $Zn^{2+}(1M) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$

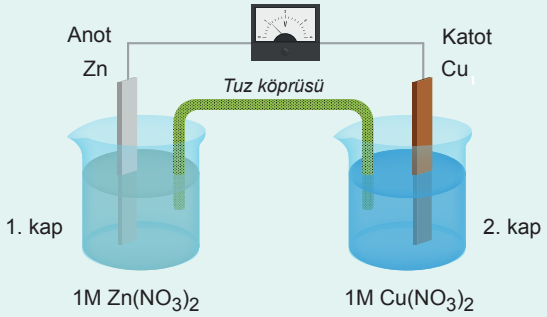
Pil: $Zn(k) + Zn^{2+}(1M) \rightleftharpoons Zn^{2+}(0{,}01\ M) + Zn(k)$

Pil şeması: $Zn(k)/\ Zn^{2+}(0{,}01M)\ //\ Zn^{2+}(1M)\ /\ Zn(k)$

Pil Gerilimini Etkileyen Faktörler

- Pil tepkimeleri tersinir tepkimelerdir. Le Chatelier prensibine göre dengeyi ürünler yönüne kaydıran faktörler pil potansiyelini (E_{pil}) arttırır, reaktifler yönüne kaydıran faktörler ise pil potansiyelini (E_{pil}) azaltır.

1. Derişimin Etkisi



$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + Cu(k) \qquad E^o_{pil} = 1{,}10\ V$

- Anot bölmesine (1.kaba) sabit sıcaklıkta saf su eklemek: Anot bölmesine saf su eklenmesi, Zn^{2+} iyonlarının derişimini azaltır. Denge ürünler yönüne kayar. Pil potansiyeli artar.
- Katot bölmesine (2.kaba) sabit sıcaklıkta saf su eklemek: Katot bölmesine saf su eklenmesi, Cu^{2+} iyonlarının derişimini azaltır. Denge reaktifler yönüne kayar. Pil potansiyeli azalır.
- 1. Kaba $Zn(NO_3)_2$ katısı eklemek: $Zn(NO_3)_2$ katısı suda iyonlaşarak çözünür. Çözeltideki Zn^{2+} iyonlarının derişimi artar, denge reaktifler yönüne kayar. Pil potansiyeli azalır.
- 2. Kaba $Cu(NO_3)_2$ katısı eklemek: $Cu(NO_3)_2$ katısı suda iyonlaşarak çözünür. Çözeltideki Cu^{2+} iyonlarının derişimi artar, denge ürünler yönüne kayar. Pil potansiyeli artar.

2. Sıcaklığın Etkisi

- Pil tepkimeleri elektrik enerjisi ürettiğinden ekzotermiktir.

$$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + Cu(k) + \text{Enerji} \qquad E^{o}_{pil} = 1{,}10\ V$$

- Sıcaklık artırılırsa denge girenler yönüne kayar, pil potansiyeli azalır.
- Sıcaklık azaltılırsa denge ürünler yönüne kayar, pil potansiyeli artar.

3. Basıncın Etkisi

- Basıncın pil gerilimine etki etmesi için pil tepkimesinde gaz fazında madde olması gerekir.

$$Zn(k) + 2H^{+}(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + H_2(g) \qquad E^{o}_{pil} = 0{,}76\ V$$

- Basınç artırılırsa, denge gazların mol sayısının az olduğu tarafa yani reaktifler yönüne kayar, pil potansiyeli azalır.
- Basınç azaltılırsa, denge gazların mol sayısının çok olduğu tarafa yani ürünler yönüne kayar, pil potansiyeli artar.

4. Elektrotların Türü

Yarı hücreleri oluşturan elektrotların yarı hücre potansiyelleri arasındaki fark ne kadar büyükse pil potansiyeli de o kadar büyüktür.

Aktiflik ve Yükseltgenme Potansiyeli

- Bir elementin yükseltgenmesi sırasında oluşan potansiyele yükseltgenme potansiyeli denir.

$Li(k) \longrightarrow Li^{+}(suda) + e^{-}$	$E^{o} = +3{,}05\ V$
$Mg(k) \longrightarrow Mg^{2+}(suda) + 2e^{-}$	$E^{o} = +2{,}37\ V$
$Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^{-}$	$E^{o} = +0{,}76\ V$
$H_2(g) \longrightarrow 2H^{+}(suda) + 2e^{-}$	$E^{o} = 0{,}00\ V$
$Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2e^{-}$	$E^{o} = -0{,}34\ V$
$Ag(k) \longrightarrow Ag^{+}(suda) + e^{-}$	$E^{o} = -0{,}80\ V$

- Elementlerin yükseltgenme potansiyelleri belirlenirken referans madde olarak hidrojen (H) elementi alınır. Hidrojen elementinin yükseltgenme potansiyeli sıfır (0) kabul edilir. Yükseltgenme potansiyelinin değerinin pozitif olması yükseltgenme tepkimesinin istemli olduğunu gösterir.
- Yükseltgenme potansiyeli büyük olan metaller, küçük olan metallere göre daha aktiftir.

Yukarıdaki elementlerin aktiflik sıralaması şöyledir:

$$Li > Mg > Zn > H > Cu > Ag$$

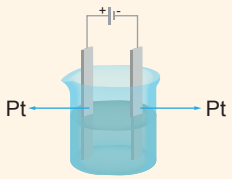
İndirgenme Potansiyeli: İndirgenme potansiyelinin değerinin pozitif olması indirgenme tepkimesinin istemli olduğunu gösterir.

$Li^{+}(suda) + e^{-} \longrightarrow Li(k)$	$E^{o} = -3{,}05\ V$
$Mg^{2+}(suda) + 2e^{-} \longrightarrow Mg(k)$	$E^{o} = -2{,}37\ V$
$Zn^{2+}(suda) + 2e^{-} \longrightarrow Zn(k)$	$E^{o} = -0{,}76\ V$
$2H^{+}(suda) + 2e^{-} \longrightarrow H_2(g)$	$E^{o} = 0{,}00\ V$
$Cu^{2+}(suda) + 2e^{-} \longrightarrow Cu(k)$	$E^{o} = +0{,}34\ V$
$Ag^{+}(suda) + e^{-} \longrightarrow Ag(k)$	$E^{o} = +0{,}80\ V$

4. ELEKTROLİZ

Elektroliz İşlemi

- Kendiliğinden gerçekleşmeyen redoks tepkimelerinin dışarıdan elektrik enerjisi verilerek gerçekleştirilmesine elektroliz denir.
  - Elektroliz sırasında, elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür.
  - Elektroliz tepkimeleri endotermiktir.
  - Elektroliz tepkimeleri yazıldığı yönde istemsizdir.



- Elektroliz düzeneği üç kısımdan oluşur.

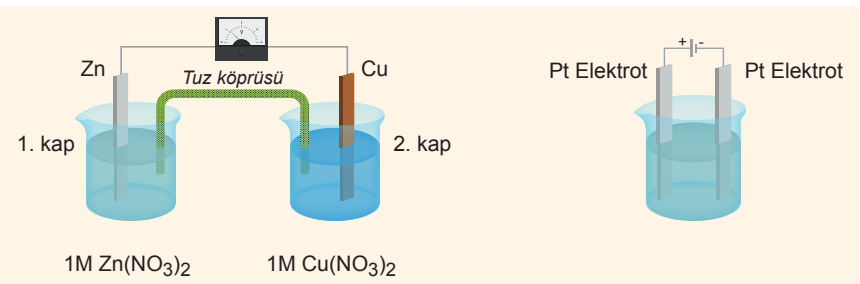
Üreteç: Elektrik enerjisi üreten güç kaynaklarıdır.

Elektrolit: Elektrik akımını ileten sıvılara elektrolit denir. Elektrolit olarak, erimiş bir tuz, asit, baz ya da tuzun sulu çözeltisi kullanılabilir.

Elektrot: Pt, Au, Cu, Ag ve grafit gibi elektrotlar kullanılır.

- Anot (+) kutup, katot (-) kutuptur. Anotta yükseltgenme, katotta indirgenme olur.
- Elektroliz sürecinde katyonlar katota gider indirgenir, anyonlar anota gider yükseltgenir.

Galvanik Hücre İle Elektroliz Hücresinin Karşılaştırılması



Galvanik hücre	Elektroliz hücresi
1. Kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üretilir.	**1.** Elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür.
2. Elektronlar anottan katota doğru hareket eder.	**2.** Elektronlar anottan katota doğru hareket eder.
3. Anotta yükseltgenme, katotta indirgenme olur.	**3.** Anotta yükseltgenme, katotta indirgenme olur.
5. Tepkime yazıldığı yönde istemlidir.	**5.** Tepkime yazıldığı yönde istemsizdir.
6. Tepkime ekzotermiktir.	**6.** Tepkime endotermiktir.

Erişim Tuzların Elektrolizi

- Isı yardımıyla eritilen tuzlar sıvı halde elektrik akımını iletirken elektroliz olurlar. Tuzun yapısında bulunan katyonlar katota gider indirgenir, anyonlar anota gider yükseltgenir.
- NaCl katısı ısıtılıp eritildiğinde sıvılaşır ve elektriği iletir.

$$NaCl(k) + ısı \longrightarrow Na^{+}(s) + Cl^{-}(s)$$

NaCl sıvı hâlde elektrik akımını iletirken elektroliz olur.

- Eritilmiş NaCl tuzu Pt elektrotlar kullanılarak elektroliz edildiğinde,

Anot: Cl^{-} iyonları anota gider ve elektron vererek yükseltgenir. Anot görevi üstlenen Pt elektrotun yüzeyinde klor gazı (Cl_2) açığa çıkar. Elektrotun kütlesi değişmez. Bu sırada saf klor elementi elde edilmiş olur.

$$Cl^{-}(s) \longrightarrow 1/2Cl_2(g) + e^{-}$$

Katot: Na^{+} iyonları katota gider ve elektron alarak indirgenir. Katot görevi üstlenen Pt elektrotun yüzeyi sodyum (Na) metali ile kaplanır. Elektrotun kütlesi artar. Bu sırada saf sodyum elementi elde edilmiş olur.

$$Na^{+}(s) + e^{-} \longrightarrow Na(k)$$

Net tepkime: $Na^{+}(s) + Cl^{-}(s) \longrightarrow Na(k) + 1/2Cl_2(g)$

- Erimiş NaCl bileşiği elektroliz edildiğinde kendisini oluşturan elementlere ayrılır.
- Elektroliz, bileşikleri elementlerine ayırmak için kullanılan kimyasal bir ayırma yöntemidir.

Sulu Çözeltilerin Elektrolizi

- Suda çözünen tuzların elektrolizinde tuzdan gelen katyon ve anyonların dışında sudan gelen H^{+} ve OH^{-} iyonları da bulunur.
- Katotta ve anotta hangi maddelerin önce toplanacağı yine indirgenme veya yükseltgenme potansiyellerine bakılarak bulunur. İndirgenme potansiyeli büyük olan katyon indirgenir, yükseltgenme potansiyeli büyük olan anyon yükseltgenir.

Katotta:

- Sulu çözeltide bir soy metalin (Cu, Hg, Ag, Au, Pt) katyonu bulunuyorsa katotta bu metal toplanır.
- Sulu çözeltide hidrojenden daha aktif bir metal katyonu bulunuyorsa katotta H_2 gazı açığa çıkar.

Anotta:

- Sulu çözeltide Cl^{-}, Br^{-}, I^{-} (F^{-} hariç) gibi tek atomlu anyon varsa o yükseltgenir.
- Sulu çözeltide SO_4^{2-}, PO_4^{3-}gibi çok atomlu iyonlar varsa H_2O yükseltgenerek O_2 gazı açığa çıkar.

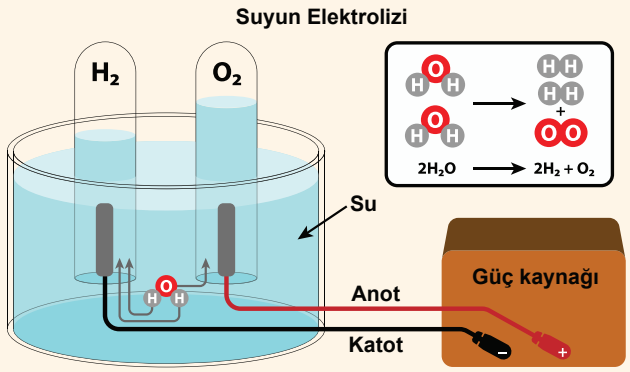
- Kimyasal türlerin aktiflik (yükseltgenme veya elektron verme istekleri) sıralaması verilirse (–) yüklü tanecik ile atomun kesiştiği yerden dikey bir çizgi çekilir. Sağdaki ilk (–) eksi yüklü tanecik anotta, soldaki ilk element ise katotta açığa çıkar.

$$Mg > H > Cu > Cl^{-} > OH^{-} > NO_3^{-}$$

Katotta önce Cu(k) metali toplanır.	Anotta önce $Cl_2(g)$ açığa çıkar.

Suyun Elektrolizi

- Saf suyun elektrik iletkenliği oldukça düşüktür. Suyun iletkenliğini artırmak için saf suya az miktarda seyreltik H_2SO_4 eklenir.
- Pt elektrotların yüzeyinde oksijen gazı (O_2) ve hidrojen (H_2) gazı açığa çıkar.
- Suyun iyonlaşmasından gelen H^+ ve OH^- iyonları derişimi çok az olduğu için suyun (H_2O) kendisi indirgenir ve yükseltgenir.



Anotta: Suyun (H_2O) yükseltgenme tepkimesi sonucunda O_2 gazı açığa çıkar.

$$2H_2O(s) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^-$$

Katotta: Suyun (H_2O) indirgenme tepkimesi sonucunda H_2 gazı açığa çıkar.

$$2H_2O(s) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(suda)$$

Net tepkime: $2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ şeklindedir.

- Elektrolizde katotta açığa çıkan H_2 gazının hacmi (2V), aynı koşullarda anotta açığa çıkan O_2 gazının hacminin (V) iki katıdır.

Faraday Yasaları

- Faraday sulu çözeltileri elektroliz etmiş ve kendi adıyla anılan elektroliz kanunları ortaya koymuştur.
- Bir elektroliz devresinde anot ve katotta açığa çıkan madde miktarı devreden geçen elektrik yükünün miktarıyla doğru orantılıdır.
- Bir elektroliz devresinden 1 Faradaylık elektrik yükü geçtiğinde anotta veya katotta 1 eşdeğer – gram madde açığa çıkar.

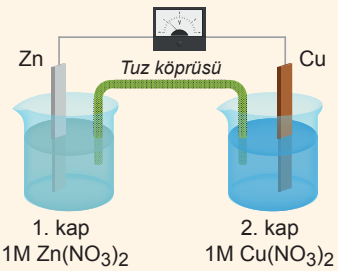
1Faraday (1F) : 1 mol elektron : 96500 coulomb

Elektrolizde devreden geçen elektronun yükü ve mol sayısı aşağıdaki formüllerle bulunur. Q= I.t Q= Devreden geçen yük (coulomb) I : Akım şiddeti (amper) t : Zaman (saniye) e^- mol sayısı = $\frac{Q}{96500}$	Elektrolizde açığa çıkan madde miktarı; $m: \frac{I.t.M_A}{Z.96500} = \frac{Q.M_A}{Z.96500}$ formülüyle bulunabilir. m=Elektrotlardan herhangi birinde toplanan madde miktarı (g) M_A=Elektrotların herhangi birinde toplanan maddenin atom kütlesi Z=Elementin değerliği

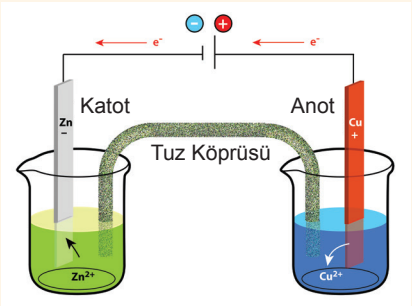
- Erimiş $MgCl_2$ tuzu elektroliz edilirse indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinde elektronun mol sayısı ile oluşan maddenin mol sayısı stökiyometrik katsayılarla orantılıdır.

$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg(k)$ 1 mol 0,5 mol Mg birikir	$2Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ 0,5 mol 1 mol

Elektrokimyasal Pilin Elektroliz Hücresine Dönüştürülmesi



Galvanik Pil



Elektroliz Hücresi

- Zn-Cu pili kendiliğinden çalışmakta ve enerji üretmektedir.

Anot: $Zn(k) \longrightarrow Zn^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o = +0,76\ V$

Katot: $Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ $\quad E^o = +0,34\ V$

$Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \rightleftharpoons Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$ $\quad E^o pil = 1,10\ V$

- Anotta Zn metali yükseltgenmekte, katotta ise Cu^{2+} iyonları indirgenmektedir. Bu sistemdeki voltmetrenin yerine üreteç bağlanıp, sisteme 1,10 volttan daha büyük bir potansiyel farkı uygulanırsa denge reaktifler yönüne hareket eder. Pil tepkimesindeki anot ile katot yer değiştirir. Elektrokimyasal pil elektroliz hücresine dönüşür.

Anot: $Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2e^-$ $\quad E^o = -0,34\ V$

Katot: $Zn^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Zn(k)$ $\quad E^o = -0,76\ V$

$Zn^{2+}(suda) + Cu(k) \rightleftharpoons Zn(k) + Cu^{2+}(suda)$ $\quad E^o pil = -1,10\ V$

- Tepkime yazıldığı yönde istemsizdir. Dışarıdan enerji verilmesi ile gerçekleşir.