

ler. Bu nedenle elektrolitik iletkenlikte elektrotlar üzerinde bazı değişikliklerin olduğu görülür. Elektrolitik bir iletim daima kimyasal bir tepkime ile beraber olduğundan, elektrolitlerin iletkenliğine **ikinci sınıf iletkenlik** denir. İkinci sınıftan iletkenlerin en iyileri asitlerin, bazların ve tuzların sulu çözeltileridir. Bu tür maddelere ve sulu çözeltilere **elektrolit** denir. Elektrolitler içerisinde elektriği en iyi ileten kuvvetli asitlerin sulu çözeltileridir. Pek çok metalin oksitleri, klorürleri ve bütün tipik tuzları erimiş halde az veya çok iletkenlerdir. Saf su, derişik hidroklorik asit, derişik nitrat asidi gibi sıvılar pratikçe iletken değildir. *İyonların hareket etmesidir.*

1,0 cm uzunluğunda $1,0 \text{ cm}^2$ kesitindeki bir iletkenin direncine **öz direnç** denir. Elektrolit çözeltilerinin öz dirençleri birinci sınıftan bir iletkenin öz direncine göre binlerce kat daha büyüktür. İki iletken türü arasındaki bu büyük fark, ikinci sınıf iletkenin kesitinin tellere göre daha büyük olmasıyla bir dereceye kadar açıklanabilir.

Bir metalin, bu metalin tuzunu ihtiva eden çözeltiliye daldırılmasıyla oluşan hücreye **yarı hücre** denir. İki yarı hücrenin uygun bir şekilde birbirine bağlanmasıyla oluşan düzeneğe ise **elektrokimyasal hücre** denir. Galvanik (Volta) ve elektroliz hücresi olmak üzere iki çeşit elektrokimyasal hücre vardır.

Elektrokimyasal hücrelerde kullanılan metale **elektrot** denir. Elektrotlar anot veya katot olarak görev yaparlar. Yükseltgenmenin olduğu elektrot **anot**; indirgenmenin olduğu elektrot **katot** olarak isimlendirilir. Anotta daima elektron verme, katotta ise daima elektron alma olayı meydana gelir. Anot ve katodun + ve - kutupları ile hiçbir ilgisi yoktur. Elektroliz hücrelerinde pozitif kutup anot, negatif kutup katot olarak görev yaparken, galvanik hücrelerde negatif kutup anot, pozitif kutup katot olarak görev yapar.

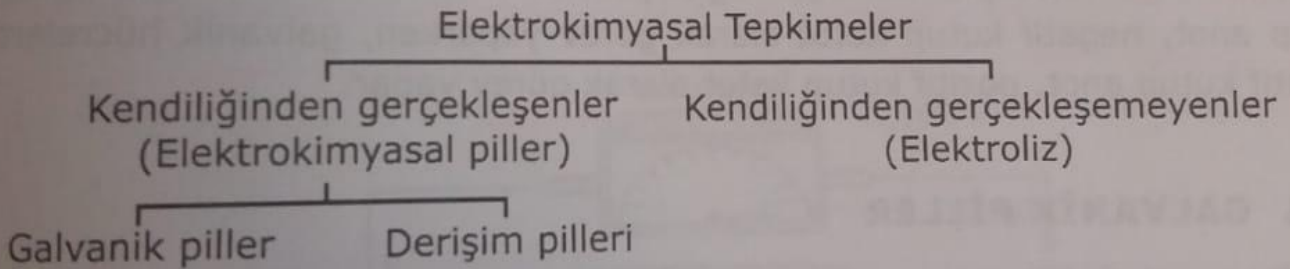
13.1 GALVANİK PİLLER

İki yarı hücrenin uygun bir şekilde birbirine bağlanması ile kendiliğinden bir elektrokimyasal tepkime meydana geliyor ve elektrik akımı oluşuyorsa, oluşturulan düzeneğe **galvanik hücre** veya **Volta hücresi** denir. Galvanik hücreden elektrik akımı elde edildiğine göre **galvanik pil** veya **Volta pili** olarak da isimlendirilir.

Piller kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü bir enerji kaynağıdır. Pillerde elektrik enerjisi kimyasal bir tepkimenin sonunda meydana gelir. Pillerdeki tepkime bir redoks tepkimesi olduğundan, yükseltgenenden indirgenene doğru bir elektron transferi gerçekleşir. Bu elektron transferi dışardan bağlanan bir metalik iletken yardımıyla sağlanır. Metalik iletkenlerden geçen elektronlar da bir elektrik akımı meydana getirir.

Kimyasal değişimlere sebep olan veya kimyasal değişimler sonunda meydana gelen elektrik akımlarını inceleyen bilim dalına **elektrokimya** denir. Elektrokimya, kimyasal tepkimelerle elektrik akımı arasındaki ilişkiyi inceleyen bilim dalıdır. Elektrik akımının iletilmesi, elektronların bir yerden başka bir yere aktarılması ile olur. Bu nedenle elektrik akımı oluşturan ve elektrik akımı uygulayarak gerçekleştirilen tepkimerde, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının herikisi de gerçekleşir. Bu şekilde oluşturulan tepkimelere **elektrokimyasal tepkimeler** denir.

Elektrokimyasal tepkimeler iki sınıfa ayrılabilirler. Bazı elektrokimyasal tepkimeler kendiliklerinden gerçekleşir ve tepkimeden elektrik akımı elde edilir. Bu tür tepkimelerden faydalanılarak **elektrokimyasal piller** yapılır. Elektrokimyasal piller de galvanik (Volta) ve derişim pili olarak ikiye ayrılırlar (Bölüm 13.1 vve 13.4). Bazı elektrokimyasal tepkimeler ise kendiliklerinden gerçekleşmez. Bu tepkimelerin gerçekleşebilmeleri için dışardan elektrik akımı uygulamamız gerekir. Elektroliz, bu tür tepkimelerden faydalanılarak yapılır (Bölüm 13.6).



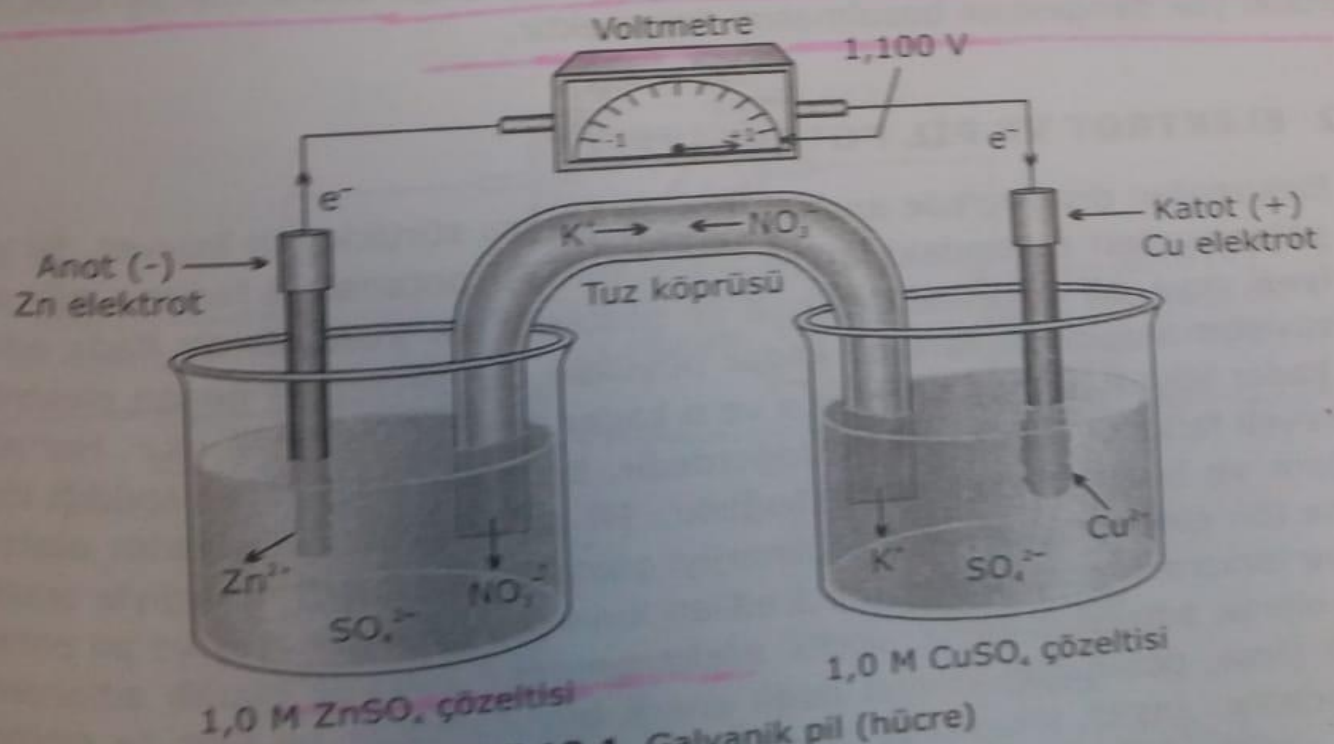
Elektrik akımı metalik ve elektrolitik olmak üzere iki şekilde iletilir. Metalik iletkenlik (elektronik iletkenlik), elektronların hareketiyle gerçekleştiğinden, herhangi bir metalik iletkenle elektrik akımı geçtiği zaman metalik iletkenle bir değişiklik olmaz. Geçen elektrik akımı elektronların bir uçtan diğer uca göç etmesini sağlar. Elektrik akımı kesildiğinde metalik iletken kontrol edilecek olursa, özelliğinde hiçbir değişikliğin olmadığı görülür. Bu sebeple metallerin iletkenliğine **birinci sınıf iletkenlik** denir. Metaller içinde elektriği en iyi ileten gümüş ve bakırdır.

Elektrolitik iletkenlik, zıt yüklü iyonların hareketiyle gerçekleşir. Elektrolit bir maddenin çözeltisinden veya erimiş halinden elektrik akımı geçirilirse, iyonlar zıt yüklü kutuplara giderek orada kimyasal tepkimeler gerçekleştirir.

Pillerde olduğu gibi her redoks tepkimesinden elektrik enerjisi elde etmek mümkün değildir. Çünkü redoks tepkimesi veren maddelerin bazılarının yükseltgenmesi oksijen gazının direk temasında meydana gelir. Örneğin, kömürün, akaryakıtların, doğal gazın vb. yanmaları redoks tepkimeleri olmasına rağmen bu tepkimelerden elektrik enerjisi elde edilemez.

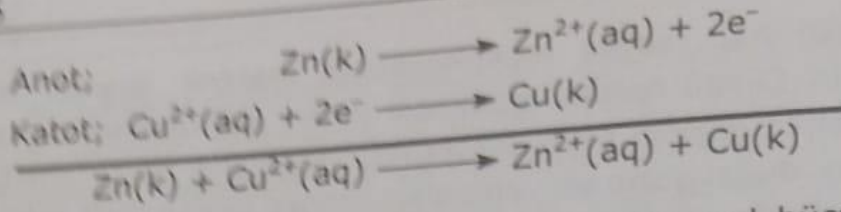
Zn metali Cu^{2+} iyonları içeren bir çözeltiye daldırılırsa, metalik Zn yükseltkenirken Cu^{2+} iyonları indirgenir. Bu tepkime kendiliğinden gerçekleşen istemli bir elektron alış veriş ile meydana gelir. Bu tepkimeden faydalanarak Şekil 13.1'deki gibi bir galvanik pil yapılabilir.

Şekil 13.1'de görüldüğü gibi, Zn elektrodun Zn^{2+} çözeltisine daldırılmasıyla oluşturulan Zn yarı hücresi (yan pili) ile Cu elektrodun Cu^{2+} çözeltisine daldırılmasıyla oluşturulan Cu yarı hücresi (yan pili) uygun bir metalik iletkenle ve tuz köprüsü ile birleştirilerek bir galvanik pil (hücre) elde edilir. Bu pil çalışırken Zn metalinden yapılmış elektrotta Zn atomu iki elektron vererek Zn^{2+} iyonuna yükseltgenerek çözeltiye geçerken, açığa çıkan elektronlar metalik iletkenden geçerek Cu metalinden yapılmış elektroda giderler. Cu elektroda gelen bu elektronları çözeltideki Cu^{2+} iyonu alarak metalik Cu'a indirgenir. Elektronların anottan katoda doğru hareketiyle bir elektrik akımı oluşur ve voltmetreden 1,100 V' değeri okunur. Voltmetreden okunan bu değer hücre (pil) potansiyeli (gerilimi) veya iki yarı pilin elektrot potansiyelleri arasındaki potansiyel farkıdır (Bölüm 13.2). Zn elektrotta yükseltgenme olduğundan bu elektrot anot olarak görev yaparken, Cu elektrotta indirgenme olduğundan bu elektrot da katot olarak görev yapar. Bu pilde kendiliğinden gerçekleşen anot, katot ve net tepkimeler aşağıdaki gibidir.



Şekil 13.1 Galvanik pil (hücre)

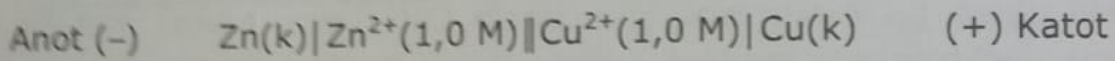
Daniell Hücresi



Galvanik pilleri (genel olarak elektrokimyasal hücreleri) Şekil 13.1'deki gibi çizmek zaman alıcı olduğundan, bir şema halinde gösterimleri daha kolay olur. Elektrokimyasal hücrelerin şema olarak gösterim şekline **hücre şeması** denir. Hücre şeması, aşağıdaki bilgiler doğrultusunda yazılmalıdır.

- ⇒ Anot olarak görev yapan elektrottan başlayıp, çözeltiden geçerek katot olarak görev yapan elektrotta sona ermelidir.
- ⇒ Farklı fazlar arasındaki sınır dikey tek çizgi (|) ile ayrılır.
- ⇒ Çözelti içerisindeki farklı türler birbirinden virgül ile ayrılır.
- ⇒ İki yarı hücre arasındaki tuz köprüsü dikey çift çizgi (||) ile gösterilir.

Şekil 13.1'deki hücrenin şeması aşağıdaki gibi yazılabilir.



Şekil 13.1'deki iki yarı hücre (pil) arasındaki tuz köprüsü aşırı doymuş bir tuz (KCl , NH_4NO_3 , KNO_3 vb) çözeltisiyle doldurulmuş U şeklinde bir borudur. Borunun iki ucu sıvının geçişine izin vermeyen, ancak iyonların geçişine izin veren bir malzeme ile kapatılmıştır. Tuz köprüsündeki tuz, yarı pillerdeki iyonlarla çökelti vermemelidir. Tuz köprüsünün görevi iki yarı pil arasında elektrik akımının geçişini sağlayıp, yarı pillerdeki çözeltilerin karışmasını önlemek ve aynı zamanda iyonların kendi içinden geçmesine izin vererek yarı pillerdeki yük dengesinin bozulmasını önlemektir.

13.2 ELEKTROT VE PİL POTANSİYELİ

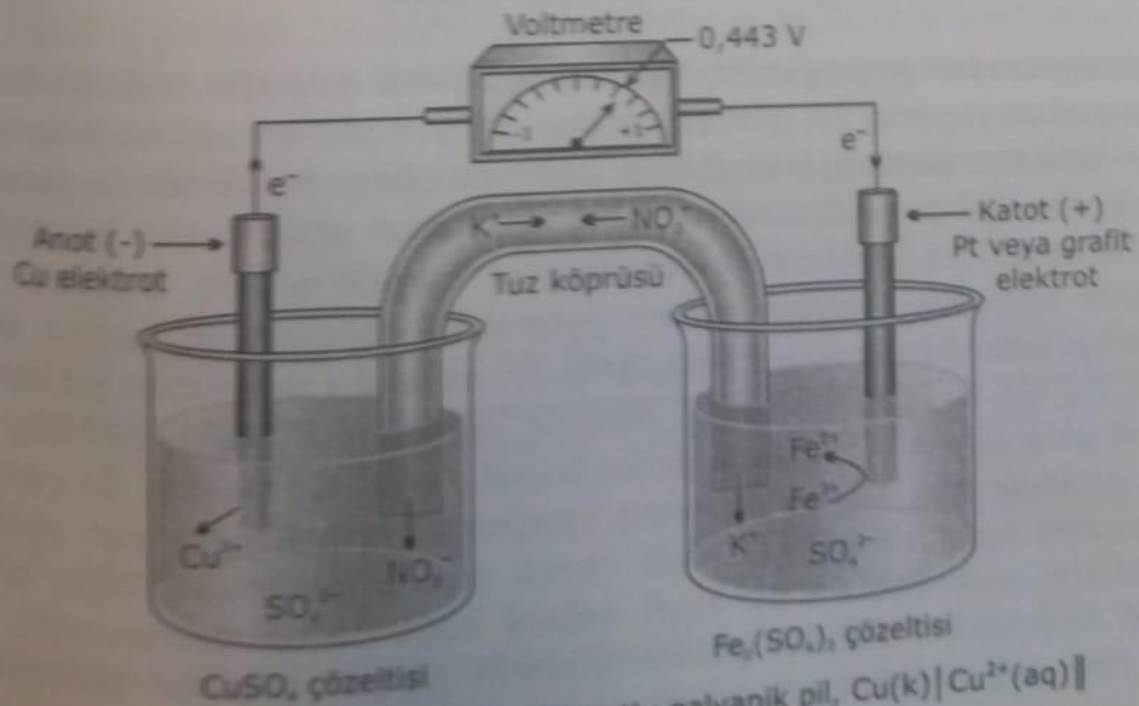
Elektronları dış devrede anottan katoda doğru sürükleyen kuvvet, iki yarı pilin potansiyelleri arasındaki farkla orantılıdır. Bu potansiyel farkına **pil potansiyeli** veya **pil gerilimi** denir, E ile gösterilir ve **Volt** olarak ifade edilir. Potansiyeller arasındaki fark ne kadar büyükse dış devreden geçen elektronlar o kadar büyük bir enerji kazanır ve o kadar fazla iş yapılmış olur. Her pilin potansiyeli farklı ve pile özgü bir değerdedir. Bu potansiyel pilin yapıldığı kimyasallara ve bunların derişimine bağlıdır. Pil potansiyeli, pilin birim elektrik yüküne (bir elektrona) verebildiği enerjiyi gösterir. Bu enerji, enerjiyle orantılı olan ve elektronu sürüklediği kabul edilen kuvvet ile karıştırılmış ve pil potansiyeli olarak adlandırdığımız nicelik **elektromotor kuvvet** olarak adlandırılmıştır. Oysa, potansiyel kuvvet değil enerji boyutundadır ve Volt ile ölçülür. Bu nedenle, çeşitli kitaplarda görülebilecek elektromotor kuvvet teriminin yanlış olduğu bilinmeli, çok gerekiyorsa bunu ancak **emk** biçiminde yazıp

okuyarak, birim elektrik yüküne verilen enerjiyi anlatan bir simge olarak kullanmalı ve elektromotor kuvveti diye okunmamalıdır.

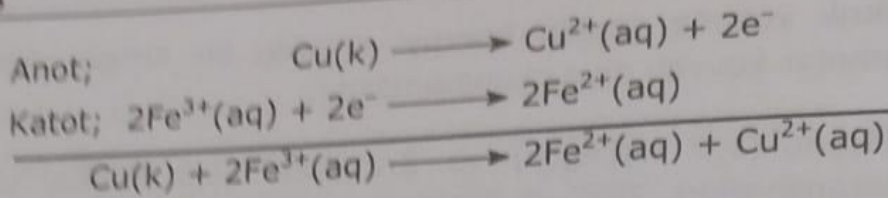
$Zn(k)|Zn^{2+}(1,0\text{ M})||Ag^{+}(1,0\text{ M})|Ag(k)$ ve $Zn(k)|Zn^{2+}(1,0\text{ M})||Cu^{2+}(1,0\text{ M})|Cu(k)$ pillerinin potansiyelleri, $25^{\circ}C$ ve derişimler eşit olduğu zaman sırasıyla 1,560 ve 1,100 V'tur. Diğer taraftan yan pillerdeki çözeltilerin derişimleri deneklerden şu sonuçlar çıkarılabilir. Bir galvanik pilin potansiyeli, kullanılan kimyasalların cinsine ve derişimine bağlıdır. Bu nedenle, pillerin potansiyellerinin karşılaştırılması ancak standart şartlarda yapılabilir. Piller için standart şartlar; $25^{\circ}C$ 'ta çözeltiler için derişimin 1,0 M, gazlar için basıncın 1,0 atm olduğu durumdur. Standart şartlarda ölçülen pil potansiyeline standart pil potansiyeli denir ve E° ile gösterilir. E° değeri, pilin çalışıp çalışmayacağını veya hangi yönde çalışacağını tahmin etmede yol göstericidir.

Herhangi bir madde için, elektron verme eğiliminin ölçüsü olan elektrot potansiyeli **yükseltgenme potansiyeli**, elektron alma eğiliminin ölçüsü olan elektrot potansiyeli de **indirgenme potansiyeli** olarak adlandırılır. Bunların ikisi de bir madde için aynı sayısal değere sahiptir, fakat işaretleri terstir. Elektrotları üç sınıfa ayırabiliriz.

1. Bazı elektrotlar metallerden yapılır ve pilin çalışması sırasında elektrotlar ya çözünerek çözeltiliye geçer ya da elektrot üzerinde metalik yığılma olur. Şekil 13.1'deki Zn ve Cu elektrotlar bu türdendir.
2. Bazı elektrotlar pilin çalışması sırasında değişmeden kalırlar. Platin ve grafit (karbon) elektrotlar bu türden elektrotlardır. Şekil 13.2'deki katot olarak görev yapan elektrot bu türdendir.

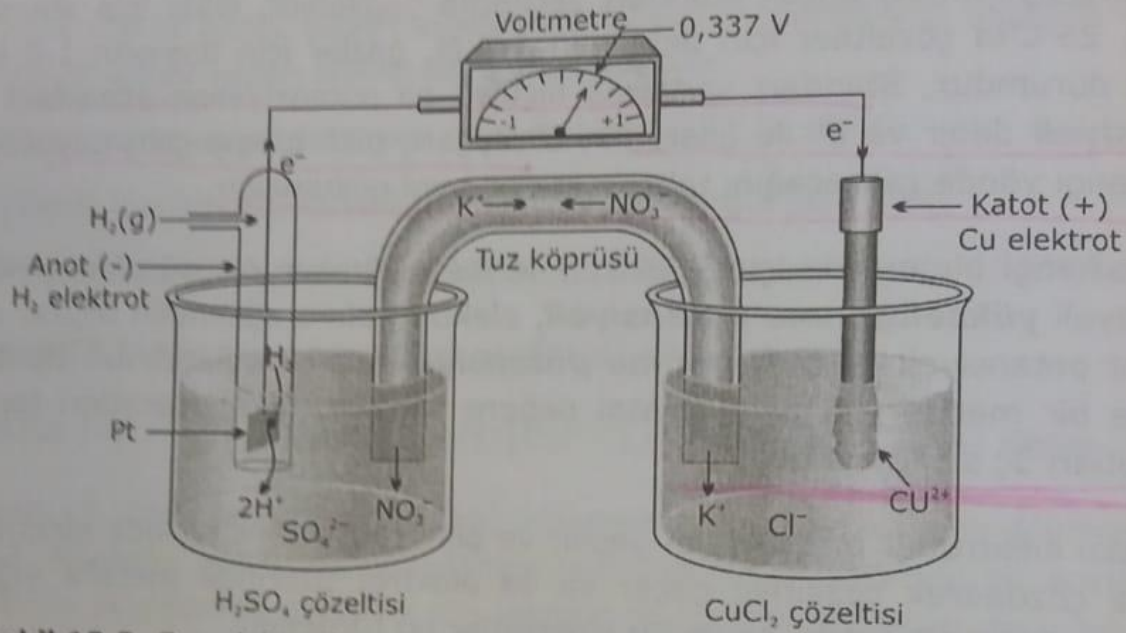


Şekil 13.2 Platin veya grafit elektrotlu galvanik pil, $Cu(k)|Cu^{2+}(aq)||Fe^{3+}(aq),Fe^{2+}(aq)|Pt(k)$

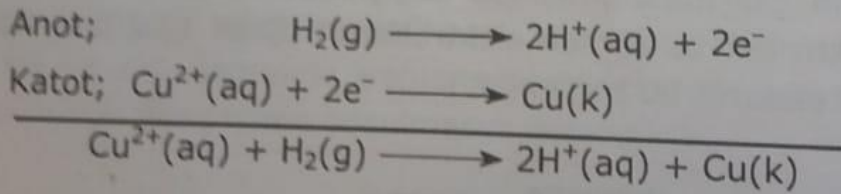


$$\begin{array}{r}
 -0,337 \text{ V} \\
 0,771 \text{ V} \\
 \hline
 0,443 \text{ V}
 \end{array}$$

3. Gaz elektrotlar; H^+ iyonu içeren bir çözeltiye bir parça platinin daldırılması ve platin yüzeyine belirli bir basınçta H_2 gazı gönderilmesiyle yapılan elektrotlardır. Şekil 13.3'de anot olarak görev yapan elektrot gaz elektrottur.

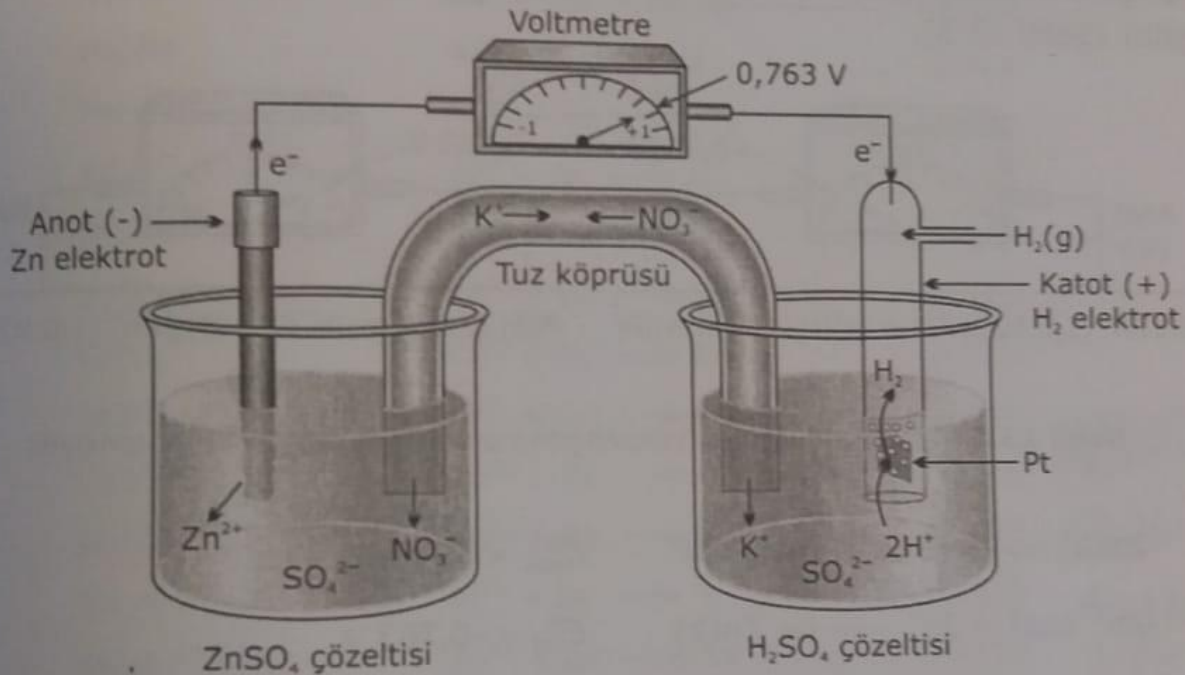


Şekil 13.3 Gaz elektrotlu galvanik pil, $\text{Pt(k)} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu(k)}$



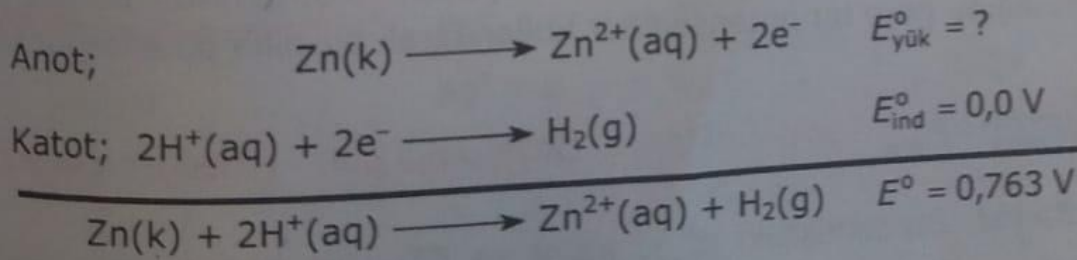
Bir elektrodun potansiyelini, tek başına ölçmek mümkün değildir. Ancak iki elektrottan yapılmış bir pilin elektrotları (iki yarı pil) arasındaki potansiyel farkını voltmetre yardımıyla ölçebiliriz. Deneysel olarak belirlenen bu potansiyel farkından (pil potansiyelinden) her bir elektrodun potansiyelini bulabilmek için, herhangi bir elektrodun potansiyelini bilmek yeterli olacaktır. Bu elektrodu kullanarak yapılan pillerin potansiyeli belirlenerek, pildeki diğer elektrodun potansiyeli kolayca hesaplanabilir. Ama gerçek elektrot potansiyeli bilinen hiç bir elektrot yoktur ve deneyle veya teorik olarak herhangi bir elektrot potansiyelinin mutlak değerini bulma imkanı da yoktur. Bu çıkmaz-potansiyelini keyfi bir değerle ifade etmek yoluna gidilmiştir. Diğer bütün elektrot potansiyelleri bu keyfi değere bağlı olarak belirlenmiştir. Bu şekilde hesaplanan elektrot potansiyellerinin gerçek değerler olmadıkları, ancak birer bağıl elektrot potansiyeli oldukları açıktır.

Karşılaştırma elektrodu olarak, 25°C'ta 1,0 atm basınçlı hidrojen gazı rot seçilmiştir. Bu elektrodun standart potansiyeli de keyfi olarak 0 V kabul edilmiştir. Böylece bir standart belirlendikten sonra herhangi bir standart elektrot, standart hidrojen elektrotla birleştirilerek bir pil yapılır ve bu pilin potansiyeli ölçülür. Pildeki net tepkime iki yarı pillerdeki tepkimelerin toplamı olduğundan, iki yarı pildeki olaylara (yükseltgenme ve indirgenmeye) ait potansiyellerin toplamı da pildeki net tepkimenin potansiyeline, E° eşit olur. Hidrojen elektrodun standart potansiyeli sıfır olduğu için pilin ölçülen potansiyeli diğer elektrodun standart potansiyeline eşittir.



Şekil 13.4 $\text{Zn(k)} | \text{Zn}^{2+}(1,0 \text{ M}) || \text{H}^+(1,0 \text{ M}) | \text{H}_2(1,0 \text{ atm}) | \text{Pt(k)}$ pili

Şekil 13.4'deki $\text{Zn(k)} | \text{Zn}^{2+}(1,0 \text{ M}) || \text{H}^+(1,0 \text{ M}) | \text{H}_2(1,0 \text{ atm}) | \text{Pt(k)}$ pilinin 25°C'taki pil potansiyeli 0,763 V olarak belirlenmiştir. Pildeki net tepkime iki yarı pillerdeki tepkimelerin toplamı olduğundan, iki yarı pildeki olaylara ait potansiyellerin toplamı pildeki net tepkimenin, yani pilin potansiyeline eşittir.



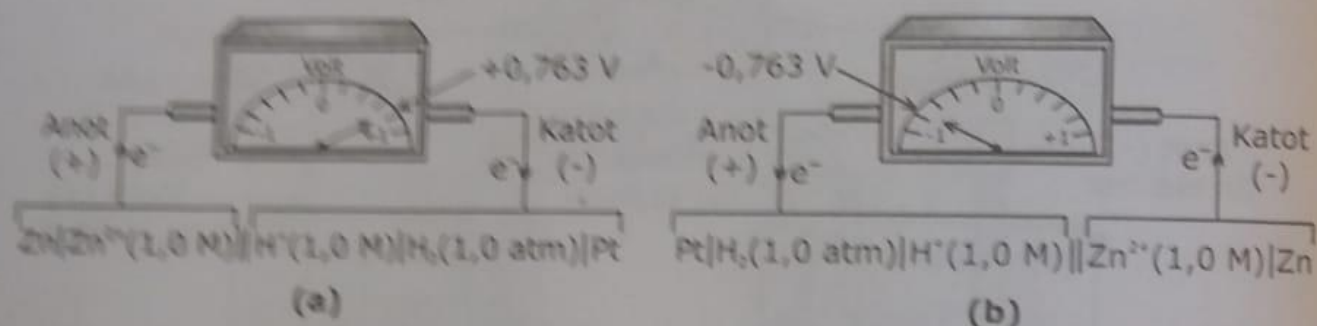
$$E^\circ = E_{\text{yük}}^\circ + E_{\text{ind}}^\circ$$

Bu eşitlikteki $E_{\text{yük}}^\circ$ çinko elektrodun standart yükseltgenme ve E_{ind}° hidrojen elektrodun standart indirgenme potansiyelidir.

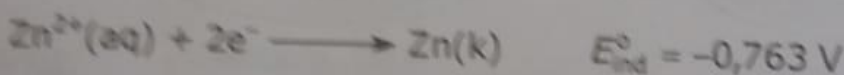
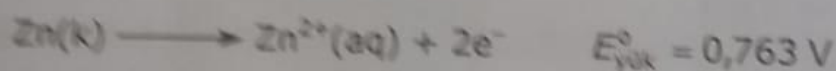
$$E^{\circ} = E_{\text{yük}}^{\circ} + E_{\text{ind}}^{\circ} \Rightarrow 0,763 \text{ V} = E_{\text{yük}}^{\circ} + 0 \Rightarrow E_{\text{yük}}^{\circ} = 0,763 \text{ V}$$

Standart hidrojen yarı pilinin standart indirgenme potansiyeli sıfır olduğundan ve Zn yarı pilinde yükseltgenme olduğu için pilin potansiyeli Zn'nun standart yükseltgenme (Zn/Zn^{2+}) potansiyeline eşit olacaktır.

Elektrot potansiyelleri genellikle indirgenme potansiyelleri olarak verilir. Zn elektrodun standart indirgenme potansiyelini hesaplayabilmek için yukarıdaki tepkimenin ters çevrilmesi gerekir. Bu durumda elektrot potansiyelinin işareti değişir ve standart indirgenme potansiyeli olur. Bir elektrodun standart indirgenme potansiyeli standart yükseltgenme potansiyelinin ters işaretlisine eşittir (Şekil 13.5).



Şekil 13.5 Zn elektrodun (a) yükseltgenme ve (b) indirgenme potansiyeli



Bu örnekte standart hidrojen yarı pili yardımıyla Zn elektrodun elektrot potansiyeli hesaplanmıştır. Benzer şekilde piller hazırlanarak, diğer maddeler için de elektrot potansiyelleri hesaplanabilir. Çeşitli elektrotların standart hidrojen elektrot kullanılarak belirlenen bağıl standart indirgenme potansiyelleri Tablo 13.1'de verilmiştir.

Tablolarda standart elektrot potansiyelleri indirgenme potansiyelleri olarak verildiğine göre bu potansiyeller kullanılarak bir pilin potansiyeli hesaplanırken,

$$E^{\circ} = E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ}$$

esitliği kullanılır. Bu eşitlikteki E_{katot}° katot ve E_{anot}° ise anot olarak görev yapan yarı pillerin standart indirgenme potansiyelleridir. Buna göre örnek için,

$$0,763 \text{ V} = 0 - E_{\text{anot}}^{\circ} \Rightarrow E_{\text{anot}}^{\circ} = -0,763 \text{ V}$$

yazılabilir ve anot Zn elektrot olduğu için, $E_{\text{anot}}^{\circ} = -0,763 \text{ V}$ Zn elektrodun indirgenme (Zn^{2+}/Zn) potansiyelidir.

Yarı Pili

Elektrot Tepkimesi

E° (V)

Li Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,045
K K ⁺	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,925
Rb Rb ⁺	Rb ⁺ + e ⁻ → Rb	-2,925
Cs Cs ⁺	Cs ⁺ + e ⁻ → Cs	-2,920
Ba Ba ²⁺	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,906
Sr Sr ²⁺	Sr ²⁺ + 2e ⁻ → Sr	-2,890
Ca Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,866
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	-1,180
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
Cd Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,403
Co Co ²⁺	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,277
Ni Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,250
Sn Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,140
Pb Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,126
Pt H ₂ H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,000
Cu Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0,337
Pt O ₂ OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	0,401
Pt I ₂ I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	0,536
Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	0,771
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,799
Pt Br ₂ Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1,066
Pt O ₂ H ⁺	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1,230
Pt Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1,360
Au Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	1,500
Pt Co ²⁺ , Co ³⁺	Co ³⁺ + e ⁻ → Co ²⁺	1,820
Pt F ₂ F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ → 2F ⁻	2,870

$F_2 | F^- = 2,87$
 $Cl_2 | Cl^- = 1,37$
 $Br_2 | Br^- = 1,09$
 $I_2 | I^- = 0,54$

* Eniyi Anot
F₂

Ters Yönlendir.

İndirgenme potansiyelleri tablosu
KATOT Tuz