

## İçindekiler

## 21 Elektrokimya 794

21-1 Elektriksel İletim 796  
21-2 Elektrotlar 796

## Elektrolitik Hücreler 796

21-3 Erimiş Sodyum Klorürün Elektrolizi (Down Hücresi) 797  
21-4 Sulu Sodyum Klorürün Elektrolizi 798  
21-5 Sulu Sodyum Sülfatın Elektrolizi 799  
21-6 Elektron Ölçümü: Kulometri ve Faraday Elektroliz Kanunu 800  
21-7 Elektrolitik Hücrelerin Ticari Uygulamaları 803

## Volta veya Galvanik Hücreler 803

21-8 Basit Volta Hücrelerin Yapısı 803

## GÜNLÜK HAYATTA KİMYANIN KULLANIMI | Günlük Yaşamımız 804

21-9 Çinko-Bakır Hücresi 804  
21-10 Bakır-Gümüş Hücresi 806

## Standart Elektrot Potansiyelleri 808

21-11 Standart Hidrojen Elektrot 808  
21-12 Çinko-SHE Hücresi 809

21-13 Bakır-SHE Hücresi 810  
21-14 Standart Elektrot Potansiyelleri 811

21-15 Standart Elektrot Potansiyellerinin Kullanımları 812

21-16 Diğer Yan-Tepkimeler İçin Standart Elektrot Potansiyelleri 814

21-17 Korozyon 816

21-18 Korozyondan Korunma 817

## Elektrot Potansiyellerinin Üzerine (Kısmi Basınçların veya Derişimlerin Etkisi 819

21-19 Nerst Denklemi 819

21-20 Elektrokimyasal Hücreleri Kullanarak Derişimlerin Tayini 823

Zenginleştirme | Derişim Hücreleri 825

21-21  $\Delta G^\circ$  ve  $K$   $\Delta E^\circ_{\text{hücre}}$  ile ilişkisi 826

Temel Volta Piller 828

21-22 Kuru Piller 828

## Sekonder Volta Pilleri 829

21-23 Kurşun Depo Bataryası 830

21-24 Nikel-Katmiyum (Nikad) Pili 831

21-25 Hidrojen-Oksijen Yakıt Pili 831

## Anahtar Terimler 833

## Alistirmalar 834

## 21 Elektrokimya



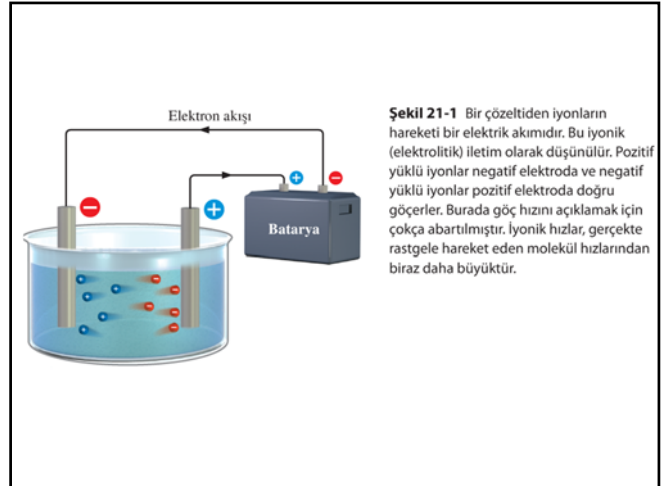
Bataryalar elektrokimyasal (redoks) tepkimeleri ile çalışan volta pilleridir. (© Cengage Learning/Charles D. Winter)

## Amaçlar

Bu bölümü bildiğinizde şunları yapabilirsiniz:

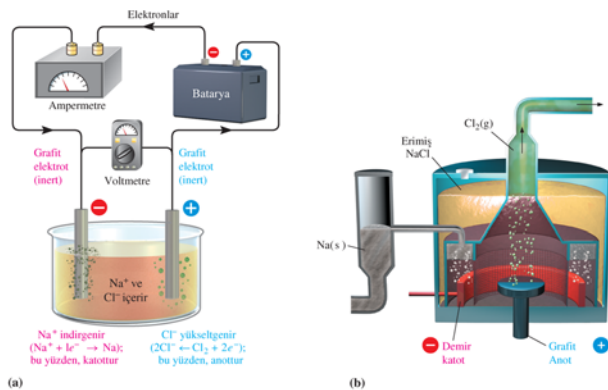
- ▶ Elektrokimya terimlerini ("hücre", "elektrot", "katot", "anot") kullanabilecek
- ▶ Elektrolitik hücreler ve volta (galvanik) piller arasındaki farkları açıklayabilecek
- ▶ Yükseltme ve indirgeme yarı-tepkimeleri düşünmeyi ve elektrolitik hücreler ve volta hücreleri için her birinin hangi elektrotta oluştuğunu anlayabilecek
- ▶ Elektrolitik prosesleri için tüm pil tepkimelerini ve yarı tepkimeleri yazmayı
- ▶ Faraday Elektroliz kanununu kullanarak, oluşan ürün miktarını, geçen akım miktarı, geçen zamanı ve yükseltme durumunu hesaplayabilecek
- ▶ Elektrolit metotları ile metal kaplama ve saflaştırabilecek
- ▶ Bir tuz köprüsü ve yarı hücrelerden basit volta hücreleri yapmayı anlatma ve her bir kısmın fonksiyonunu açıklayabilecek
- ▶ Volta hücreleri için tüm hücre tepkimelerini ve yarı tepkimelerini yazabilecek
- ▶ Volta hücreleri için kısa gösterimleri yorumlayabilecek ve yazabilecek
- ▶ Farklı volta hücreleri karşılaştırarak indirgeme ve yükseltme maddelerinin bağlı kuvvetlerini açıklayabilecek
- ▶ Standart indirgeme potansiyellerini yorumlayabilecek

- ▶ Standart indirgeme potansiyelleri,  $E^\circ$ , kullanarak bir standart volta hücre potansiyeli,  $E^\circ_{\text{hücre}}$  hesaplayabilecek
- ▶ Standart indirgeme potansiyelleri kullanarak, bir standart hücrede anot ve katodu tespit edebilecek
- ▶ Standart indirgeme potansiyelleri kullanarak bir redoks tepkimesinin kendiliğinden oluşup oluşmadığını tahmin edebilecek
- ▶ Standart indirgeme potansiyelleri kullanarak, bir redoks tepkimesini veya hücre içindeki indirgeme ve yükseltme maddelerini tespit edebilecek
- ▶ Bazı korozyon işlemleri ve korozyonu önleme metodlarını açıklayabilecek
- ▶ Nerst denklemi kullanarak farklı basınçlar ve farklı derişimler için elektrot potansiyelleri ve hücre potansiyelleri arasında ilişki kurabilecek
- ▶ Standart hücre potansiyeli,  $E^\circ_{\text{hücre}}$  ile Gibbs standart serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ) ve denge sabiti arasında ilişki kurabilecek
- ▶ Birinci ve ikinci volta pilleri ayırt edebilecek
- ▶ Bazı kuru pillerin birinci ve ikinci volta pillerinin (Bataryalar) tepkimelerini ve bileşimlerini ızh edebilecek
- ▶ Bir kurşunlu akümü şarj ve deşarj etmeyi ilgilendiren elektrokimyasal süreçleri ızh edebileceksiniz.



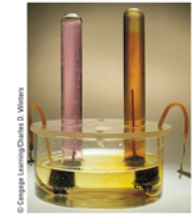
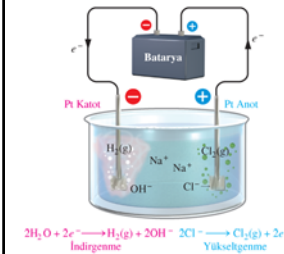
**Şekil 21-1** Bir çözeltiden iyonların hareketi bir elektrik akımıdır. Bu iyonik (elektrolitik) iletim olarak düşünülür. Pozitif yüklü iyonlar negatif elektroda ve negatif yüklü iyonlar pozitif elektroda doğru geçerler. Burada göç hızını açıklamak için çokça abartılmıştır. İyonik hızlar, gerçekte rastgele hareket eden molekül hızlarından biraz daha büyüktür.

## Elektrolitik Hücreler



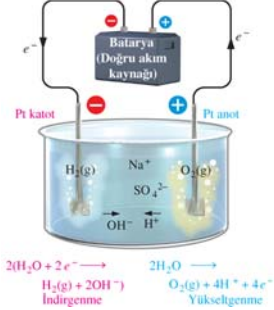
**Şekil 21-2** (a) Erimiş sodyum klorürün elektroliz aygıtı. (b) Down hücresi, klor gazı ve sodyum metali elde etmek için, içinde erimiş sodyum klorür bulunan elektroliz yapılan ticari alettir. Sıvı Na erimiş yoğun NaCl üzerinde yüzmektedir.

## 21-3 Erimiş Sodyum Klorürün Elektrolizi (Down Hücresi)



1A ve 7A grubu tuzlarından K'ün sulu çözeltisinin elektrolizi. Katotta (solda) su  $\text{H}^+(\text{g})$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarına indirgendikinde fenofalein indikatörünü pembe rengine dönüştürür. Anotta sulu ortamda  $\text{I}_2$ 'nin karakteristik kahve rengi ortaya çıkar (sağda).

### 21-5 Sulu Sodyum Sülfat 'ın Elektrolizi



© Cengage Learning/Charles D. Winters

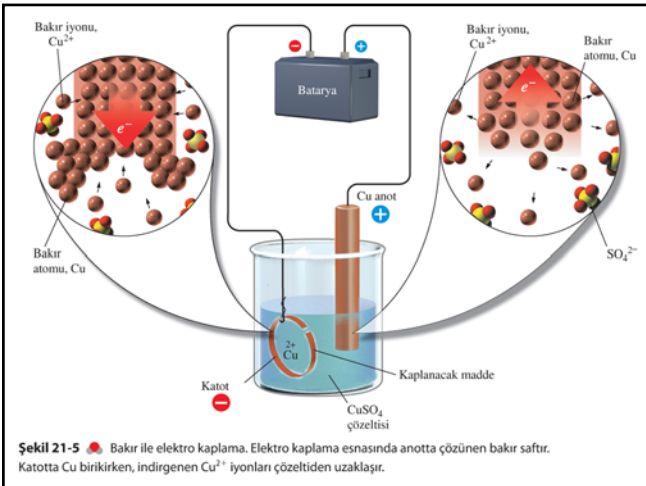
Suyun elektrolizi  $H_2(g)$  ve  $O_2(g)$  oluşur.  $Na_2SO_4$  su içinde çözünerek iletkenliği artırır. Resimdeki hangi tüpte  $H_2$  gaz biriktiğini ve onu oluşturan elektrodun ismini (anot veya katot) tespit ediniz.

**Şekil 21-4** Sulu  $Na_2SO_4$  elektrolizinde  $H_2$  katotta ve  $O_2$  anotta oluşur. Bromtimol mavisi indikatörü çözeltiye ilave edilir. Bu indikatör katot çevresindeki bazik çözeltiyi (burada  $OH^-$  üretilir) maviye ve anot çevresindeki asidik çözeltiyi (burada  $H^+$  üretilir) sarıya dönüştürür.

### 21-6 Elektron Ölçümü: Kulometri ve Faraday Elektroliz Kanunu

**Tablo 21-1** 1 Faraday Elektrik ile Elektrolizdeki Bir Elektrotta Üretilen Elementlerin Miktarları

| Yarı-Tepkime                                      | Yarı-Tepkimedeki $e^-$ sayısı | Ürün (elektrot) | Üretilen Miktar                                      |
|---------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|
| $Ag^+(sulu) + e^- \rightarrow Ag(k)$              | 1                             | Ag (katot)      | 1 mol = 107.868 g                                    |
| $2H^+(sulu) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$            | 2                             | $H_2$ (katot)   | $\frac{1}{2}$ mol = 1.008 g                          |
| $Cu^{2+}(sulu) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$          | 2                             | Cu (katot)      | $\frac{1}{2}$ mol = 31.773 g                         |
| $Au^3+(sulu) + 3e^- \rightarrow Au(k)$            | 3                             | Au (katot)      | $\frac{1}{3}$ mol = 65.656 g                         |
| $2Cl^-(sulu) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$          | 2                             | $Cl_2$ (anot)   | $\frac{1}{2}$ mol = 35.453 g = 11.2 L <sub>STP</sub> |
| $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(sulu) + 4e^-$ | 4                             | $O_2$ (anot)    | $\frac{1}{4}$ mol = 8.000 g = 5.60 L <sub>STP</sub>  |



**Şekil 21-5** Bakır ile elektro kaplama. Elektro kaplama esnasında anotta çözünen bakır safıdır. Katotta Cu birikirken, indirgenen  $Cu^{2+}$  iyonları çözeltiden uzaklaşır.

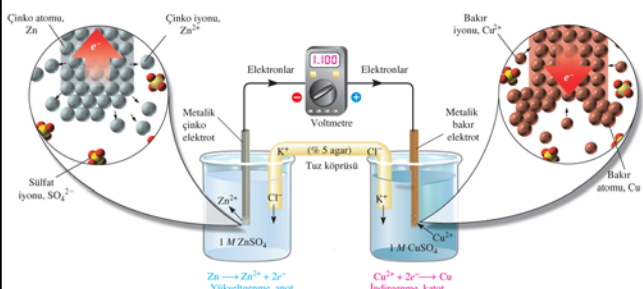
### 21-7 Elektrolitik Pillerin Ticari Uygulamaları

Courtesy of Aluminum Anodizers Council

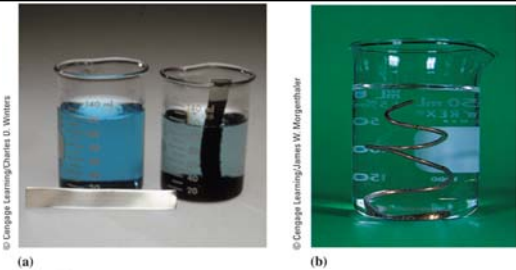


Anodize alüminyum kısa bir süre içinde, bir elektrolitik hücre içinde alüminyumun bir kısmının oksitlenmesi ile oluşur. Alüminyum yüzeyi, mikroskopik seviyede oksitlenerek çözünür ve oluşan alüminyum oksit sert ve koruyucu bir tabaka oluşturur. Bu durum farklı renklerde boyanabilen mat bir yüzey oluşturur.

### 21-9 Çinko-Bakır Hücresi



**Şekil 21-6** Çinko-bakır volta pilinde aşağıdaki tepkime gerçekleşir.  
 $Zn(k) + Cu^{2+}(suda) \rightarrow Zn^{2+}(suda) + Cu(k)$   
 Bu pilin standart potansiyeli 1.1 Volt'dur.

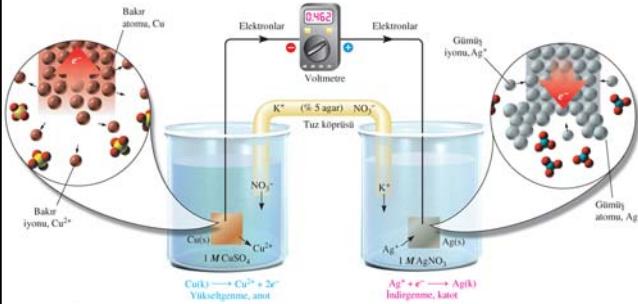


**Aktif Şekil** (a) Bir çinko çubuğu mavi renkli bakır(II) sülfat çözeltisine daldırılır,  $CuSO_4$  (sol taraftaki kap). Çözeltideki  $Cu^{2+}$  iyonunu Zn metalini yükseltger ve yükseltgenen  $Zn^{2+}$  çözünürken, Cu metali Zn çubuk üzerine toplanır. Oluşan çinko sülfat çözeltisi renksizdir (sağ taraftaki kap). Bu tepkimede benzer olmakla birlikte iki yarı tepkime olarak gerçekleştirilir, çinko-bakır hücresi birbirinden ayrı oluşturulur (Şekil 21-6). Bakır tel renksiz çinko sülfat çözeltisine daldırılır ve hiç bir tepkime oluşmaz. Gerçekleşmeyen bu tepkime aşağıda verilmiştir.

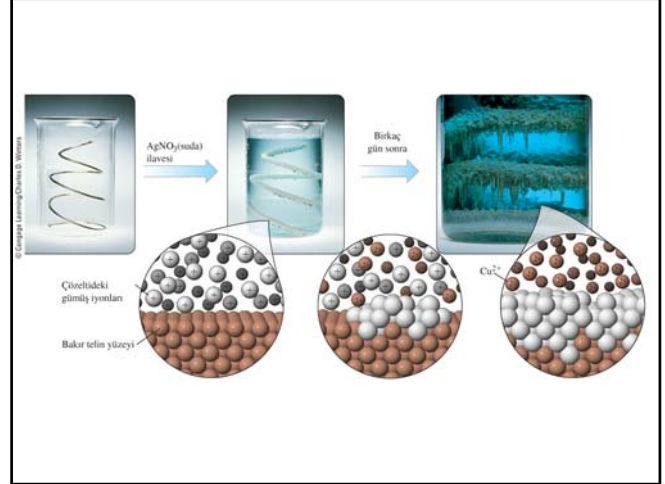


Şekil 21-6'daki istemli tepkimenin (ürün yönlü) tersidir, yukardaki tepkime istemsizdir. Bu şekildeki kavramları anladığınızı test etmek için bu kitabın web sitesini "[www.cengage.com/chemistry/whitten](http://www.cengage.com/chemistry/whitten)" ziyaret ediniz.

### 21-10 Bakır-Gümüş Pili



Şekil 21-7 Bakır-Gümüş Volta hücrelerinde aşağıdaki tepkime gerçekleşir:



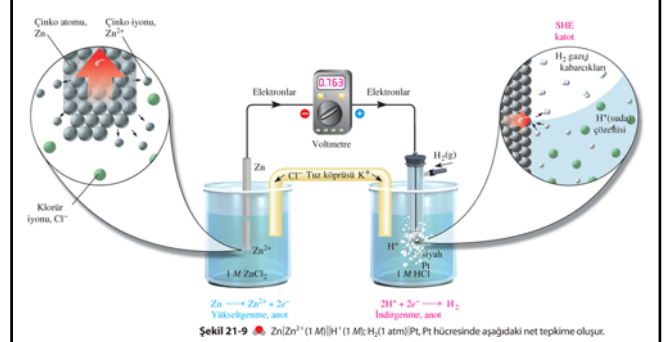
### Standart Elektrot Potansiyelleri

#### 21-11 Standart Hidrojen Elektrodu



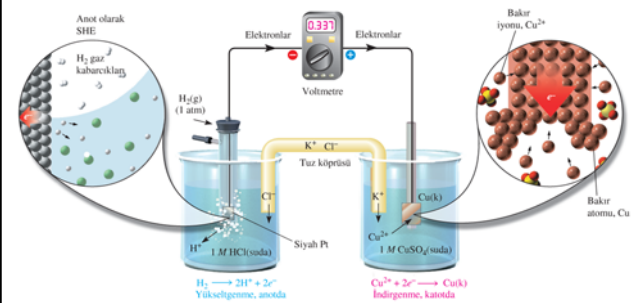
Şekil 21-8 Standart hidrojen elektrot (SHE). Şekil 21-10'da bir anot olarak ve Şekil 21-9'da bir katot olarak gösterilen SHE'un moleküler düzeyde çalışmasının görünümü.

### 21-12 Çinko-SHE Hücresi



Şekil 21-9  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1\text{ M})||\text{H}^+(1\text{ M});\text{H}_2(1\text{ atm})|\text{Pt}$  hücrelerinde aşağıdaki net tepkime oluşur.

### 21-13 Bakır-SHE Hücresi



Şekil 21-10 Standart bakır-SHE hücresi,

### 21-15 Standart Elektrot Potansiyellerinin Kullanımı

Tablo 21-2 25°C'de Sulu Çözeltilerde Standart İndirgenme Potansiyelleri

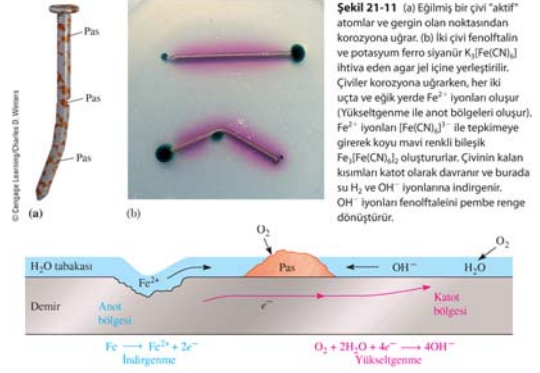
| Element       | İndirgenme Yar Tepkimesi                                | Standart İndirgenme Potansiyeli $E^\circ$ (Volt) |
|---------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Li            | $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$        | -3.045                                           |
| K             | $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$          | -2.925                                           |
| Ca            | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$    | -2.87                                            |
| Na            | $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$        | -2.714                                           |
| Mg            | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$    | -2.37                                            |
| Al            | $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$    | -1.66                                            |
| Zn            | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$    | -0.763                                           |
| Cr            | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$    | -0.74                                            |
| Fe            | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$    | -0.44                                            |
| Cd            | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$    | -0.403                                           |
| Ni            | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$    | -0.25                                            |
| Sn            | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$    | -0.14                                            |
| Pb            | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$    | -0.126                                           |
| $\text{H}_2$  | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$      | 0.000 (referans elektrot)                        |
| Cu            | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$    | +0.337                                           |
| $\text{I}_2$  | $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$      | +0.535                                           |
| Hg            | $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$ | +0.789                                           |
| Ag            | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$        | +0.799                                           |
| $\text{Br}_2$ | $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$    | +1.08                                            |
| $\text{Cl}_2$ | $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$    | +1.360                                           |
| Au            | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$    | +1.50                                            |
| $\text{F}_2$  | $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$      | +2.87                                            |

## 21-16 Diğer Yarı-Tepkimeler İçin Standart Elektrot Potansiyelleri

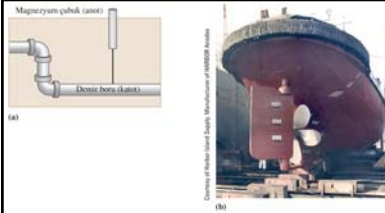
Tablo 21-3 Bazı seçilmiş yarı hücrelerin Standart İndirgenme Potansiyelleri

| İndirgenme Yarı-Tepkimesi                                                                             | Standart İndirgenme Potansiyeli $E^0$ (volt) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{Zn(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$                                         | -1.22                                        |
| $\text{Fe(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$                                         | -0.877                                       |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$                                    | -0.828                                       |
| $\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$                                       | -0.356                                       |
| $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$                  | +0.01                                        |
| $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$                                                    | +0.15                                        |
| $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$                                               | +0.222                                       |
| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$                                 | +0.27                                        |
| $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$                                    | +0.40                                        |
| $\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$                | +0.49                                        |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | +0.58                                        |
| $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$                                                     | +0.771                                       |
| $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$                     | +0.89                                        |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$                      | +0.96                                        |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                                     | +1.229                                       |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  | +1.33                                        |
| $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$                                                         | +1.360                                       |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$                | +1.507                                       |
| $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  | +1.685                                       |

## 21-17 Korozyon



Şekil 21-12 Demirin korozyonu. Anot bölgesinde çukurlaşır burada demir metali önce  $\text{Fe}^{2+}$  ve daha sonra  $\text{Fe}^{3+}$  yükseltgenir. Pas katodik bölgede oluşur.



## 21-18 Korozyon Önleme



Galvanize edilmiş malzemeler korozyona karşı korunmak için çinko ile kaplanan çelikten yapılır.

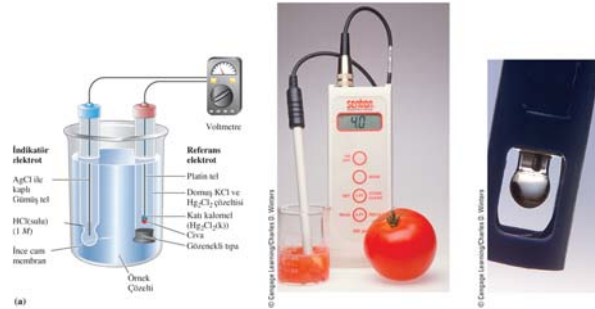


Çelik korozyona karşı korumak amaçlı olduğu kadar görünüm açısından da krom ile kaplanır.

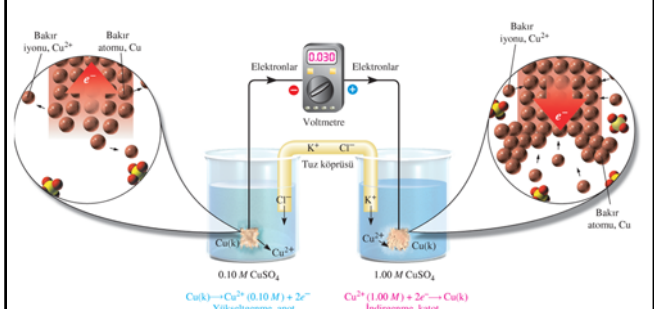


Korozyon, ekonomik sonuçları çok ciddi olan istenmeyen elektrokimyasal tepkimedir.

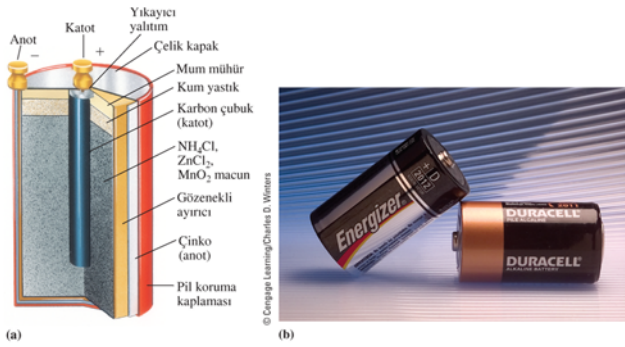
## 21-20 Elektrokimyasal Hücreleri Kullanarak Derişimlerin Tayini



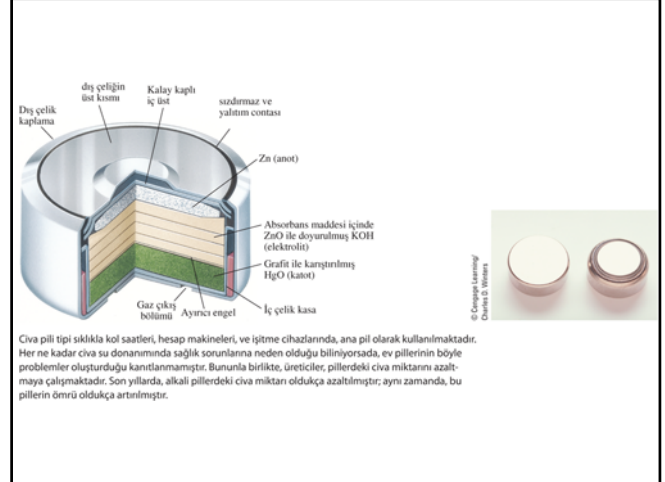
Şekil 21-14 Ticari bir pH metre. (a) Cam elektrot, İnce bir cam membran tarafından çevrilmiş standart HCl çözeltisine daldırılmış  $\text{AgCl(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{HCl}$  yarı-hücresidir. Bu elektrot, içteki HCl standart çözeltisine bağlı olarak dış pH'a duyarlı bir potansiyel üretir. Doymuş kalomel elektrot referans elektrottur. (b) Bir çok yerde kullanılabilen taşınabilir bir pH metre. (c) Cam elektrodun kılınan tipi ekseriyetle koruyucu açık plastik bir kaplama ile çevrilmiştir.



## 21-22 Kuru Piller

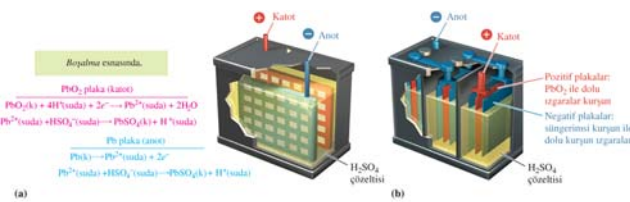


Şekil 21-16 (a) Leclanché hücresi kuru bir pil olup yaklaşık 1.6 volt potansiyel üretir (b) Bazı ticari alkali kuru piller.



Civa pili tipi sıklıkla kol saatleri, hesap makineleri, ve işleme cihazlarında, ana pil olarak kullanılmaktadır. Her ne kadar civa su donanımında sağlık sorunlarına neden olduğu bilinir, ev pillerinin böyle problemler oluşturduğu kanıtlanmamıştır. Bununla birlikte, üreticiler, pillerdeki civa miktarını azaltmaya çalışmaktadır. Son yıllarda, alkali pillerdeki civa miktarı oldukça azaltılmıştır; aynı zamanda, bu pillerin ömrü oldukça artmıştır.

## İkincil Volta Pilleri



Şekil 21-17 (a) Bir kurşun akü hücresinin sematik gösterimi. Gösterilen tepkimeler hücrenin boşalması sırasında yer alıyor. Alternatif kurşun izgaralar süngerimsi kurşun ve kurşundiyoksit ile paketlenmiştir. İzgaralar, elektrolit olarak davranan, sülfirik asit, çözeltisine daldırılır. Büyük tepkime yüzeyi sağlamak için her hücre birçok bağlı izgaralar içerir, ancak netlik için hepsinden biri (a) da gösterilmiştir. Böyle bir hücre 2 volt voltaj üretir. Bu hücrelerin altısı seri şekilde bağlanır, sadece üçü (b) içinde gösterilmiştir böylece 12-volt batarya yapmak için bunların voltajları toplanır.

## 21-24 Nikel-kadmiyum (Nikad) Pili



Şarj edilebilir nikad pilleri birçok elektrikli cihazları çalıştırmak için kullanılır.

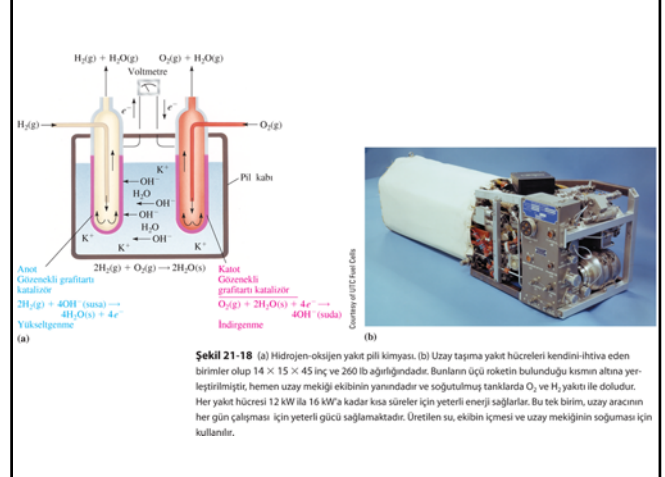
Neden nikad pilinin sabit bir gerilim ürettiğini görmek için, ve tepkime için Nernst denklemi yazınız. Q'ye bakınız.

Yakıt hücresi işleminin enerji dönüşüm verimi ( $\Delta G$  ye göre maksimum teorik verimin % 60-70 kadardır. Bu, jeneratöre bağlanmış bir ısı motorunda hidrojenin yanmasından elde edilenden iki kat daha fazla farkedilebilir verimliliğe karşılık gelir.

## 21-25 Hidrojen-Oksijen Yakıt Pilleri



Nikel-metal-hidür pil teknolojisi, Ford Escape Hibrid gibi hibrid gaz-elektrikli araçlarda kullanılır. NiMH piller (330 volt) iletimli elektrik motoru gücünü artırmak için kullanılır. Frenlerde rejeneratif fren kullanıldığında piller şarj olur.



Şekil 21-18 (a) Hidrojen-oksijen yakıt pili kimyası. (b) Uzun taşıma yakıt hücreleri kendini-iltiva eden birimler olup  $14 \times 15 \times 45$  inç ve 260 lb ağırlığındadır. Bunların üçü roketin bulunduğu kısmın altına yerleştirilmiştir, hemen uzay mekiği ekibinin yanındadır ve soğutulmuş tanklarda  $\text{O}_2$  ve  $\text{H}_2$  yakıtı ile doludur. Her yakıt hücresi 12 kW ila 16 kW'a kadar kısa süreler için yeterli enerji sağlarlar. Bu tek birim, uzay aracının her gün çalışması için yeterli gücü sağlamaktadır. Üretilen su, ekibin içmesi ve uzay mekiğinin soğuması için kullanılır.

