

GENEL KİMYA

Prensipieri ve Modern Uygulamaları

Petrucci • Harwood • Herring

8. Baskı

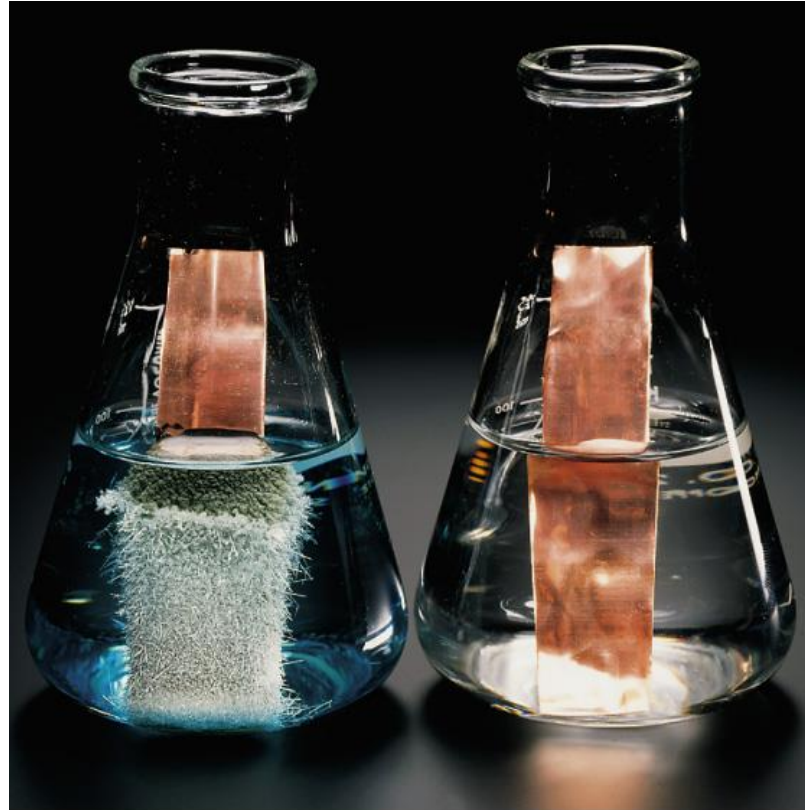
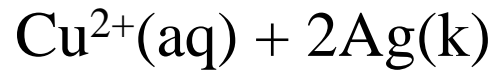
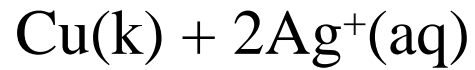


BÖLÜM 21: ELEKTROKİMYA

İçindekiler

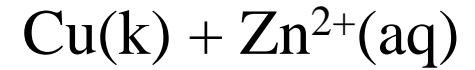
- 21-1 Elektrot Potansiyelleri ve Elektrot Potansiyellerinin Ölçümü
- 21-2 Standart Elektrot Potansiyelleri
- 21-3 E_{pil} , ΔG , ve K_d
- 21-4 E_{pil} 'in Derişime Bağımlılığı
- 21-5 Piller: **Kimyasal Tepkimelerden Elektrik Üretimi**
- 21-6 Korozyon: **İstenmeyen Volta Hücreleri**
- 21-7 Elektroliz: **İstemsiz Kimyasal Tepkimelerin Oluşum Nedeni**
- 21-8 Endüstriyel Elektroliz İşlemleri

21-1 Elektrot Potansiyelleri ve Elektrot Potansiyellerinin Ölçümü

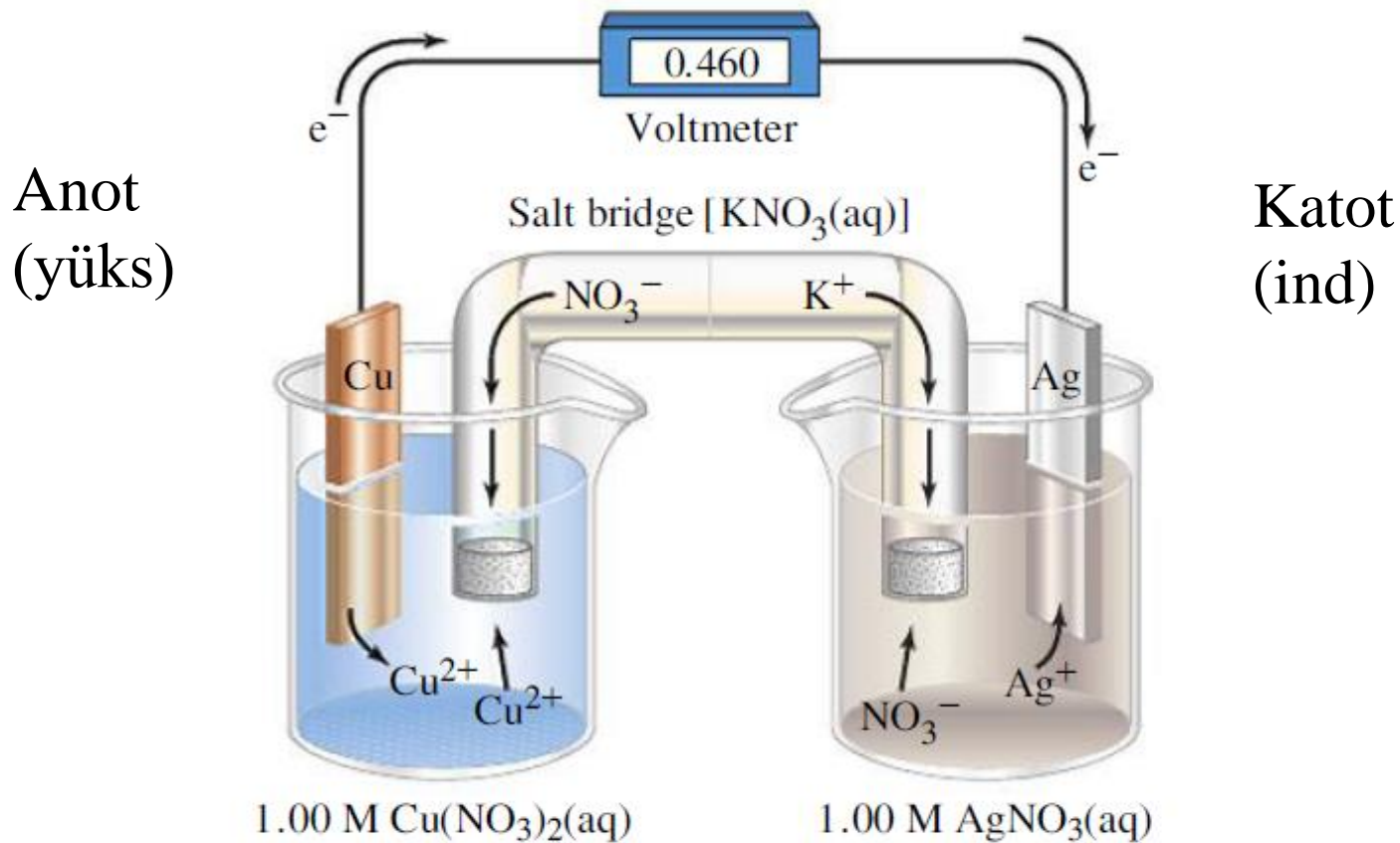


(a)

(b)

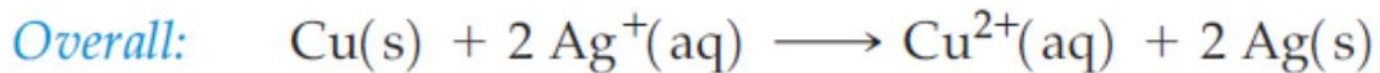
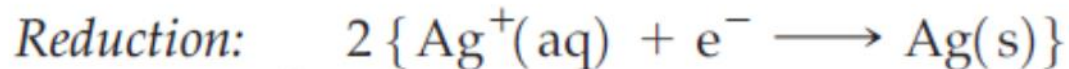
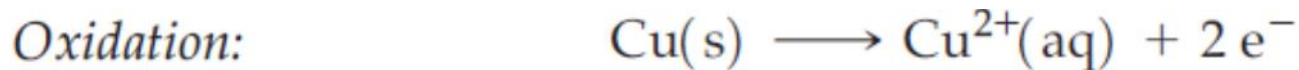


Tepkime
vermez



Anot
(yüks)

Katot
(ind)



Terminoloji

- **Elektromotor Kuvvet, E_{pil}**
 - Hücre voltajı veya hücre potansiyeli.
- **Hücre Diyagramı**
 - Bir elektrokimyasal hücrenin bileşenlerini simgesel olarak gösterir.
 - **Anot** (yükseltgenmenin olduğu yerdir) diyagramın sol tarafında yer alır.
 - **Katot** (indirgenmenin olduğu yerdir) diyagramın sağ tarafında yer alır.
 - Farklı fazların (elektrot ve çözelti gibi) arasındaki **sınır** tek bir dikey çizgi (|) ile gösterilir.
 - Genellikle bir tuz köprüsü olan yarı-hücre bölmeleri arasındaki **sınır** çift dikey çizgi (||) ile gösterilir.

Terminoloji

- Galvani (volta) Hücresi

- Elektrokimyasal hücreler istemli kimyasal tepkime sonunda elektrik üretirler.

- Elektrokimyasal Hücre

- Elektroliz hücrelerinde istemsiz kimyasal değişmeyi gerçekleştirmek için elektrik kullanılır.

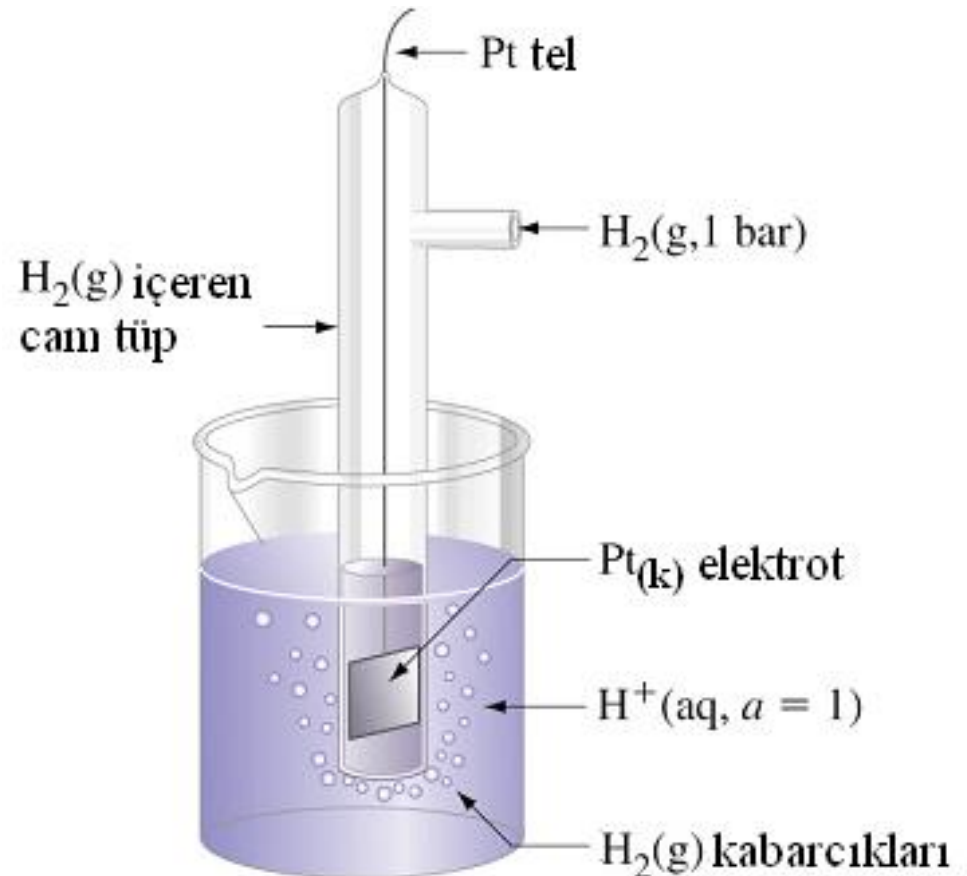
- Çift, $M|M^{n+}$

- e^- sayısındaki değişmeyle ilgili olarak bir çift türdür.

21-2 Standart Elektrot Potansiyelleri

- Hücre voltajları (elektrotlar arasındaki potansiyel farklarının ölçümü) mümkün olan en kesin bilimsel ölçümlerdir.
- Tek bir elektrodun potansiyeli kesin olarak belirlenemez.
- Keyfi olarak seçilen bir yarı-hücrenin elektrot potansiyelini sıfır kabul ederek aynı sonuca ulaşabiliriz.

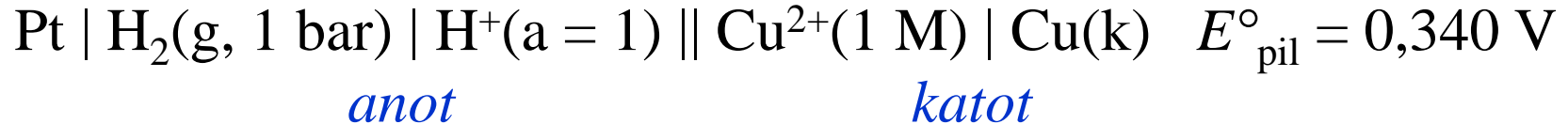
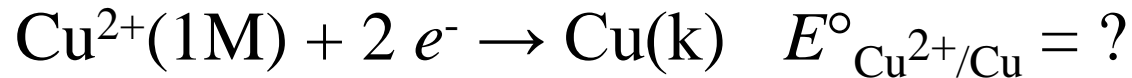
Standart Hidrojen Elektrot



Standart Elektrot Potansiyeli, E°

- E° elektrotta oluşan indirgenme işleminin eğilimini ölçtüğü, uluslararası düzeyde kabul edilmiştir.
- Sulu çözeltide bulunan iyonik türler daima birim etkinlikte (yaklaşık 1 M), gazlar ise daima 1 bar (yaklaşık 1 atm) basınçta olmalıdır.
- E° değeri ölçülecek madde bir metal değilse, potansiyel, platin (Pt) gibi soy bir metal elektrot üzerinden ölçülür.

Standart Hücre Potansiyeli, E°_{pil}



Standart Pil Potansiyeli, E°_{pil} : İki standart elektrottan oluşan bir hücrenin potansiyel farkı veya voltajıdır.

$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}}$$

21-3 E_{pil} , ΔG , ve K_{den}

- Bir volta hücresinde tepkime olduğunda hücre iş (elektriksel iş) yapar.

$$\omega_{\text{elek}} = -nFE_{pil}$$

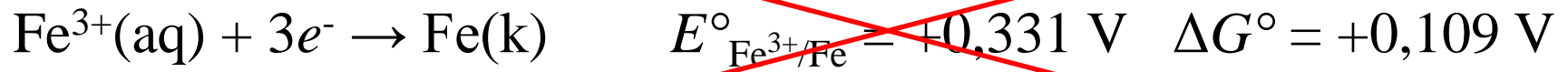
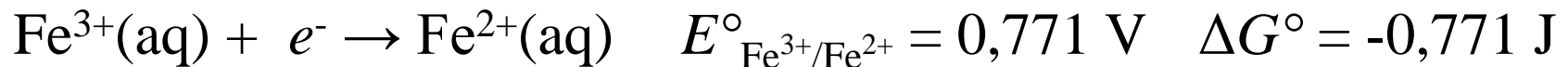
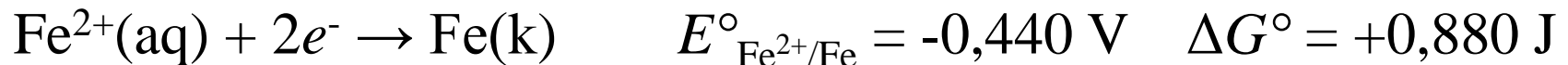
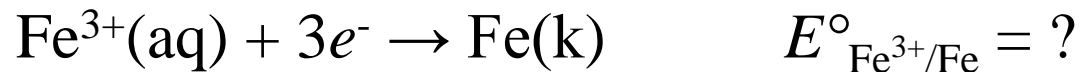
– Bunu hareketli elektrik yüklerinin işi olarak düşününüz.

- **Faraday Sabiti**, $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$

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

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

İndirgenme Yarı-Tepkimelerinin Birleştirilmesi



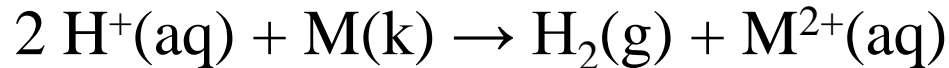
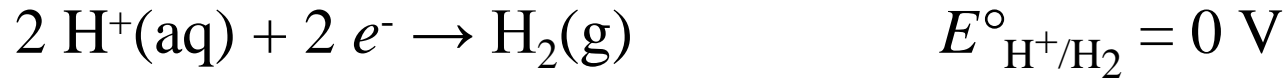
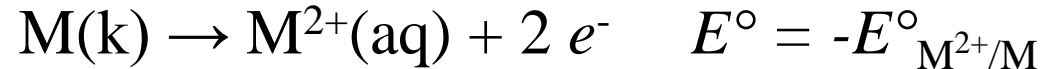
$$\Delta G^\circ = +0,109 \text{ V} = -nFE^\circ$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = +0,109 \text{ V} / (-3F) = -0,0363 \text{ V}$$

Yükseltgenme-İndirgenme Tepkimelerinde İstemli Değişmeler

- $\Delta G < 0$ istemli değişme.
- Bu yüzden $E^\circ_{\text{pil}} > 0$ çünkü $\Delta G_{\text{pil}} = -nFE^\circ_{\text{pil}}$
- $E^\circ_{\text{pil}} > 0$
 - Tepkime belirtilen koşullarda *ileri yönde* istemlidir.
- $E^\circ_{\text{pil}} = 0$
 - Tepkime belirtilen koşullarda *dengededir*.
- $E^\circ_{\text{pil}} < 0$
 - Tepkime belirtilen koşullarda *ters yönde* istemlidir.
- Hücre tepkimesi *ters çevrilirse*, E_{pil} 'nin işareti değişir.

Metallerin Asitlere Karşı Davranışı



$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}} = -E^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}}$$

$E^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}} < 0$ ise, $E^\circ_{\text{pil}} > 0$. Bu yüzden $\Delta G^\circ < 0$.

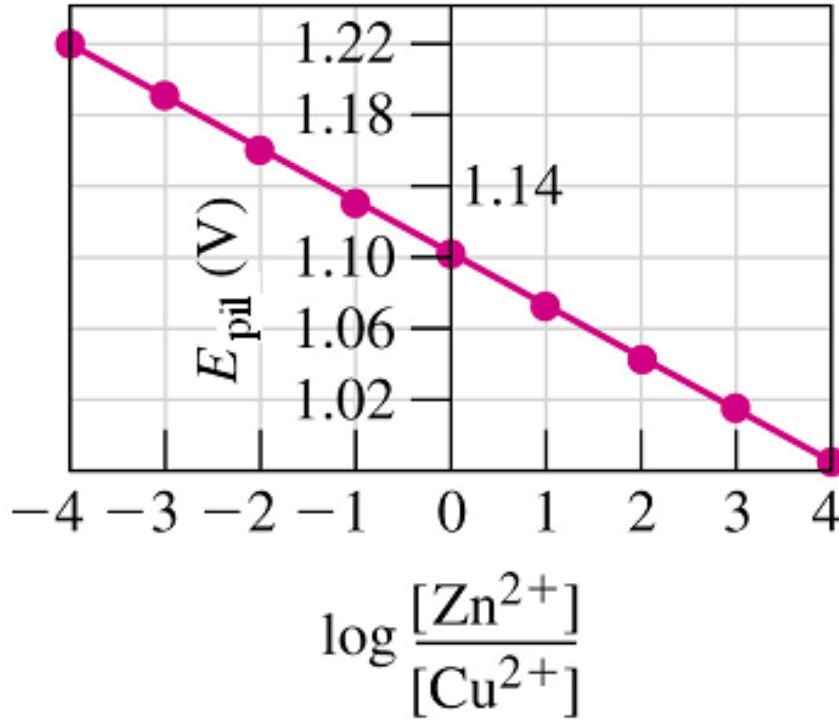
Standart potansiyelleri negatif olan metaller, pozitif E°_{pil} değerlerini verirler.

E°_{pil} ile K_{den} Arasındaki İlişki

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{den}} = -nFE^\circ_{\text{pil}}$$

$$E^\circ_{\text{pil}} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{den}}$$

21-4 E_{pil} in Derişime Bağımlılığı



$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln Q$$

$$-nFE_{\text{pil}} = -nFE_{\text{pil}}^\circ - RT \ln Q$$

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

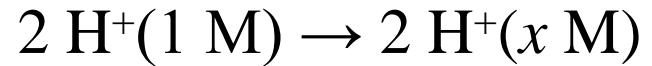
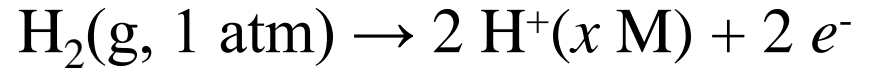
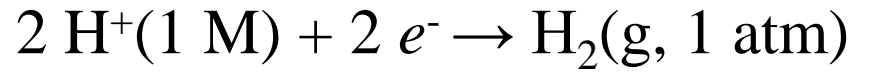
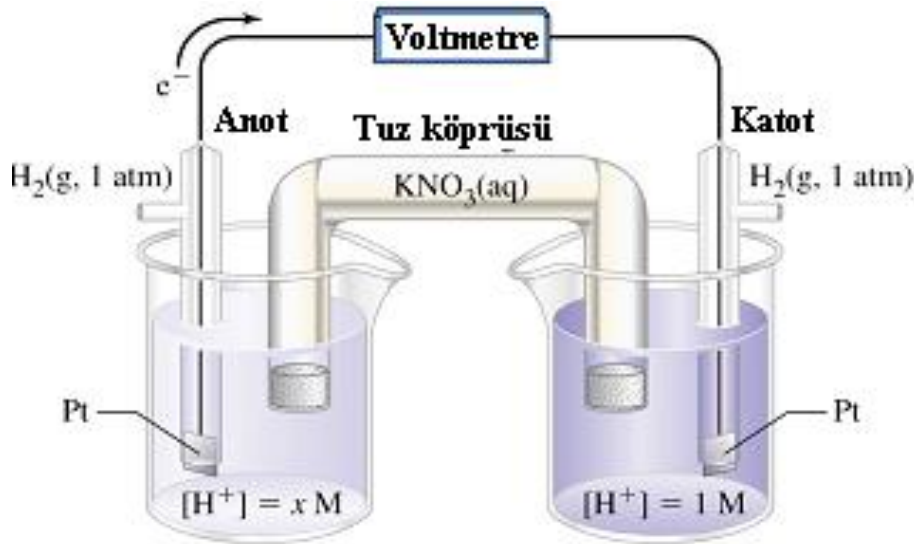
log₁₀ çevir ve sabitleri hesaplayın

Nernst Eşitlięi:

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{pil}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

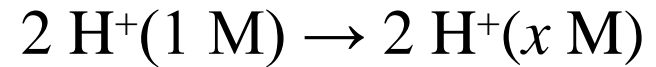
Derişim Pilleri

Bir derişim pili aynı elektrotlu fakat farklı iyon derişimli iki-yarı hücreden oluşur.



Derişim Pilleri

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{pil}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$



$$E_{\text{pil}} = E_{\text{pil}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{x^2}{1^2}$$

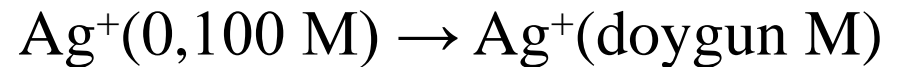
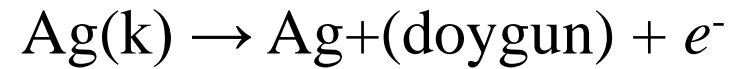
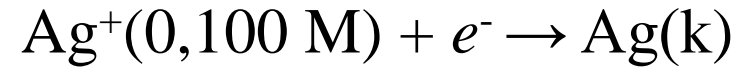
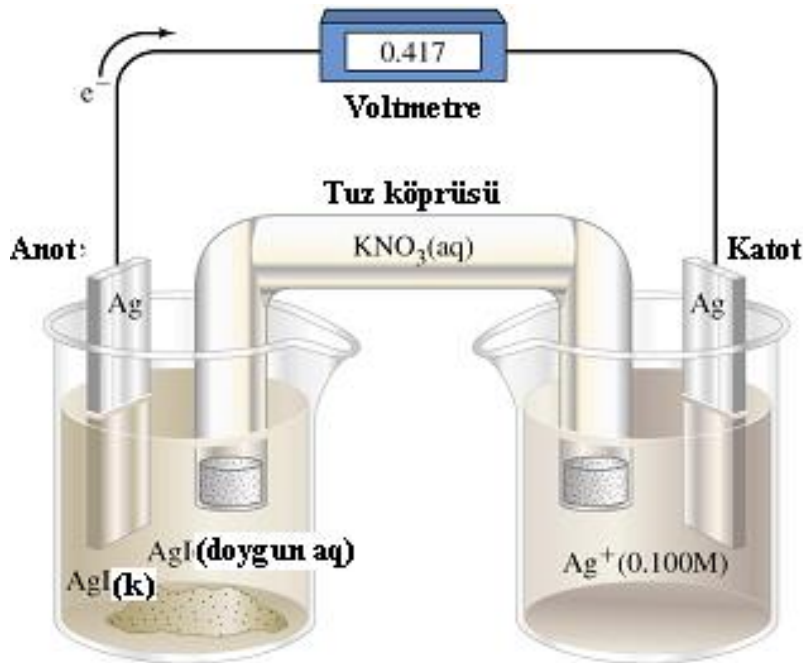
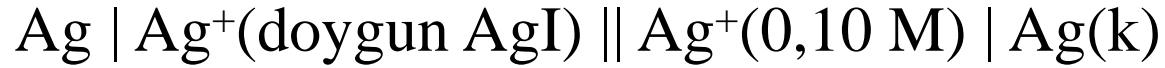
$$E_{\text{pil}} = 0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{x^2}{1}$$

$$E_{\text{pil}} = - 0,0592 \text{ V} \log x$$

$$E_{\text{pil}} = (0,0592 \text{ V}) \text{ pH}$$



$K_{\text{çç}}$ nin Ölçülmesi



21-5 Piller: Kimyasal Tepkimelerden Elektrik Üretimi

- **Birincil Ticari Piller**

- Hücre tepkimesi tersinir değildir. Tepkenlerin büyük kısmı ürünlere dönüştüğünde, artık daha fazla elektrik üretilmez ve pil ölür.

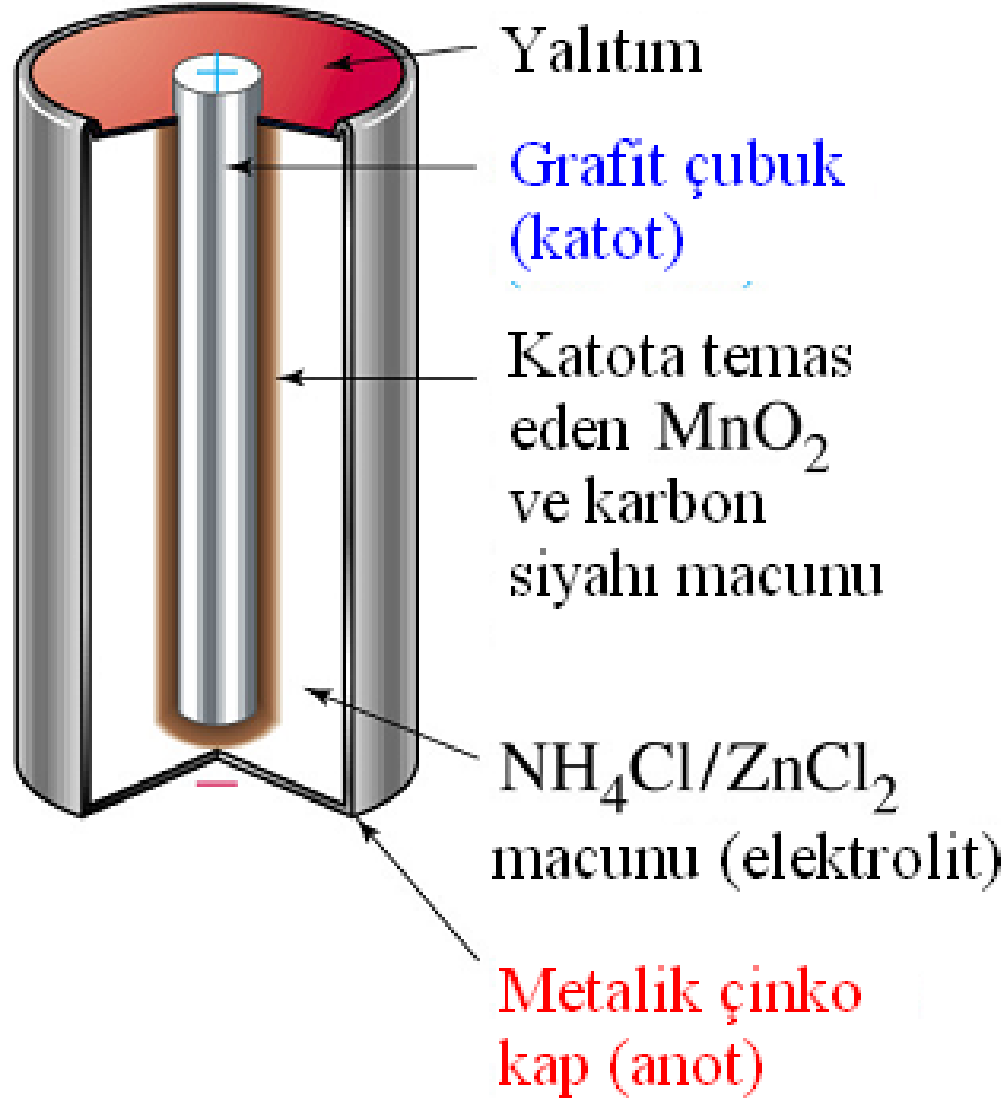
- **İkincil Ticari Piller (akümülatörler)**

- Hücre tepkimesi aküden elektrik geçirilerek tersine çevrilebilir (yükleme). Böyle bir pil her boşalıştından sonra yüklenerek bir kaç yüz kez kullanılabilir.

- **Akış Pilleri ve Yakıt Pilleri**

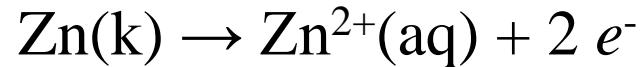
- İçlerinden tepkenler, ürünler ve elektrolitler geçerken kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir.

Leclanché Pili (Kuru Pil)

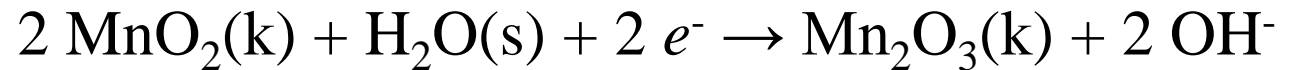


Kuru Pil

Yükseltgenme:



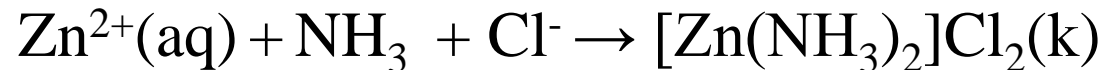
İndirgenme:



Asit-baz tepkimesi:

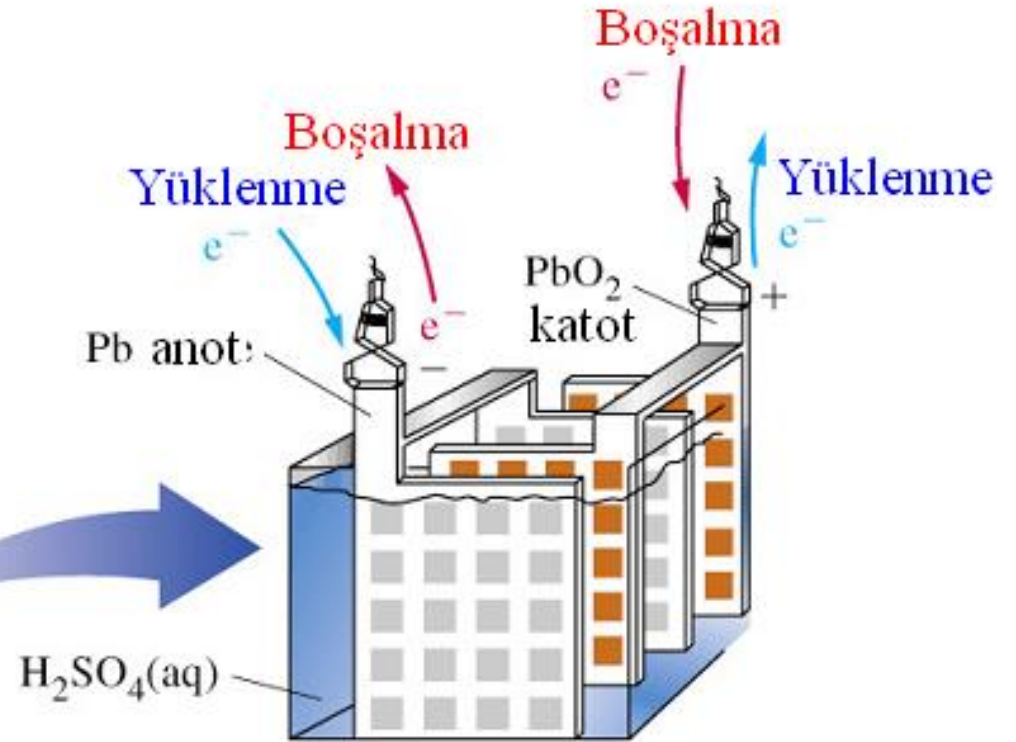
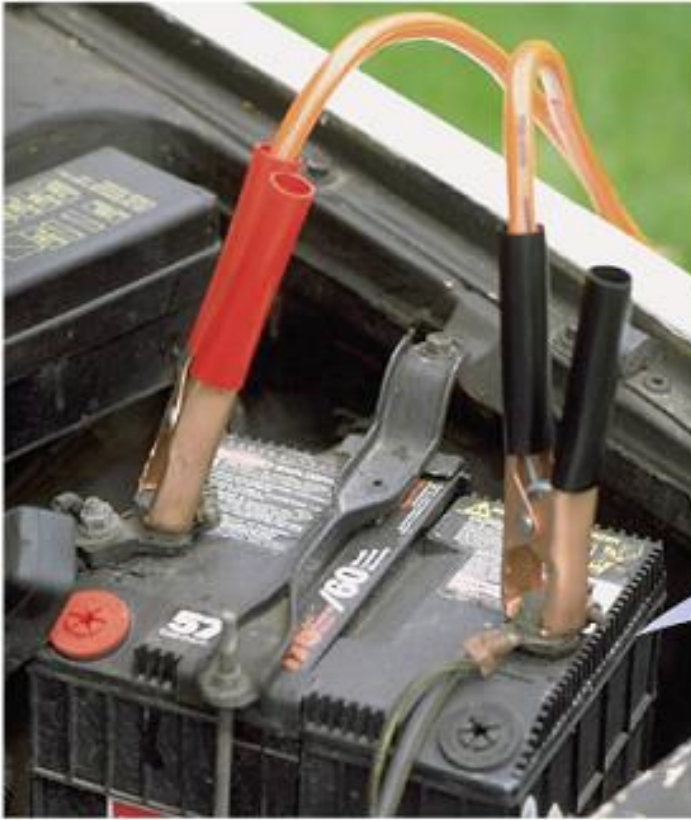


Çökme tepkimesi:



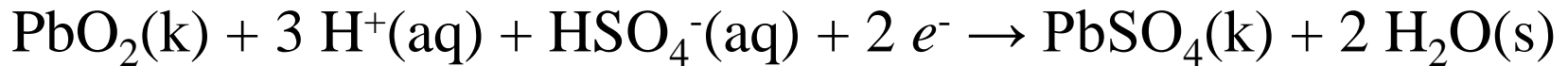
Kurşun-Asit Pili (Akümülatör)

- En çok rastlanan ikincil pildir.



Kurşun-Asit Pili (Akümülatör)

İndirgenme:

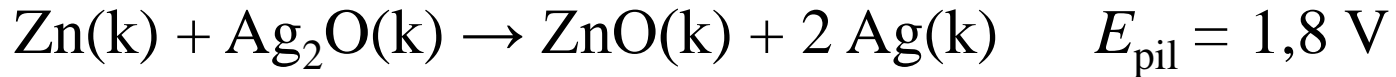
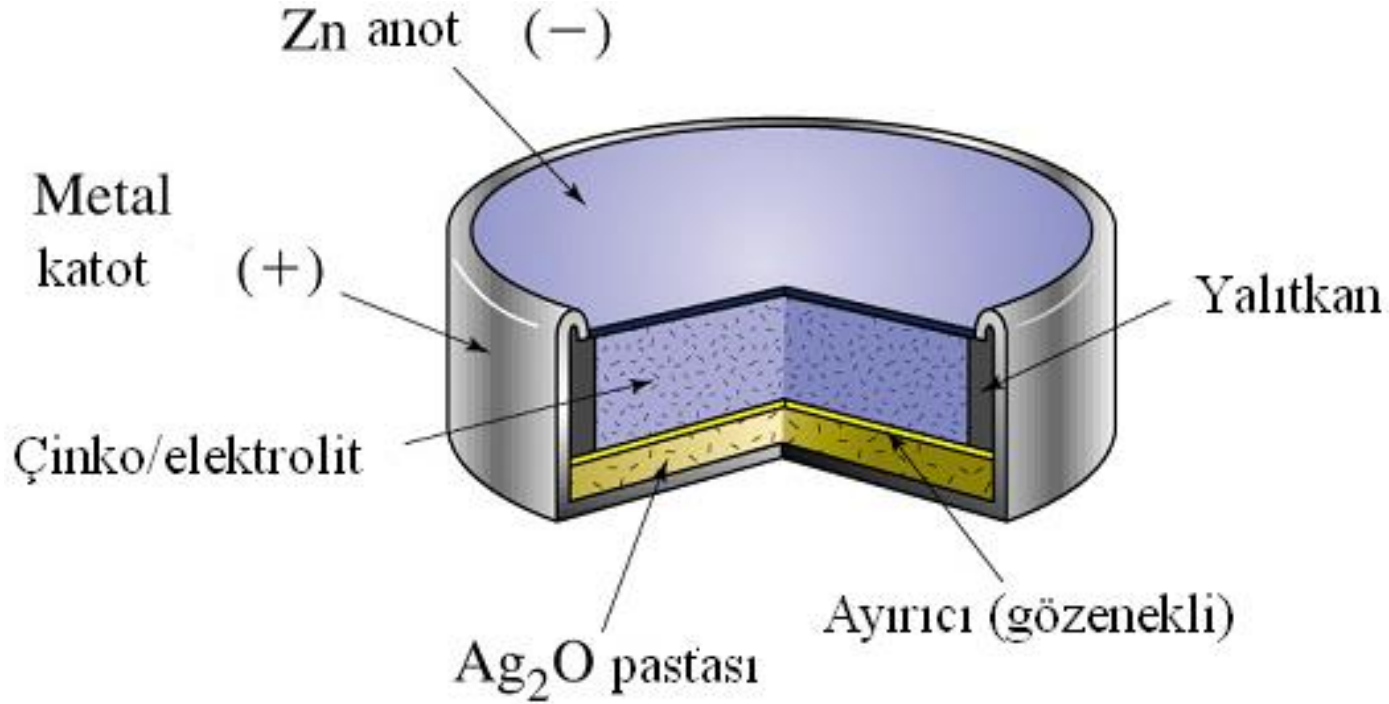


Yükseltgenme:

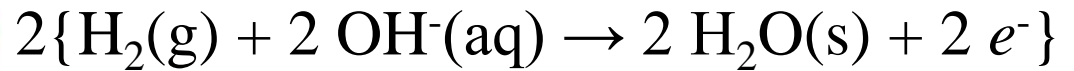
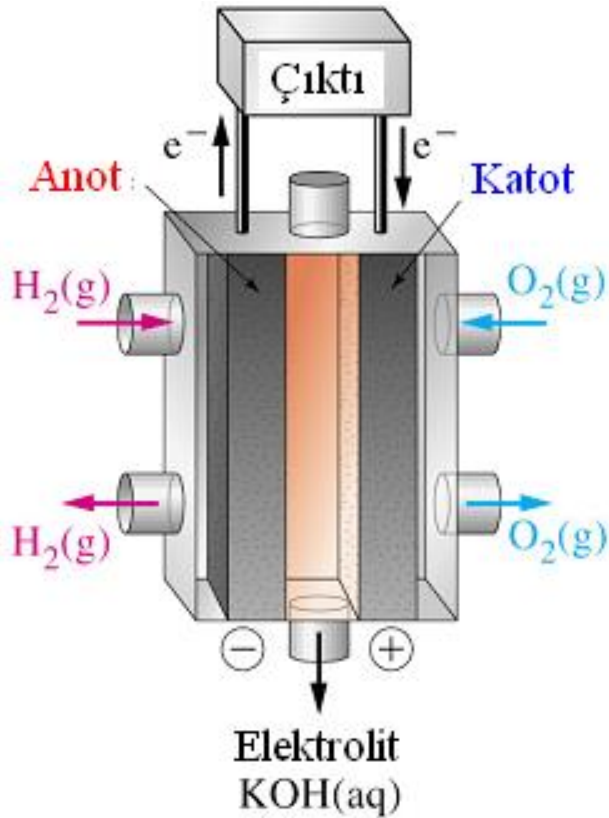


$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1,74 \text{ V} - (-0,28 \text{ V}) = 2,02 \text{ V}$$

Gümüş-Çinko Pili: Düğme Pili



Yakıt Pilleri

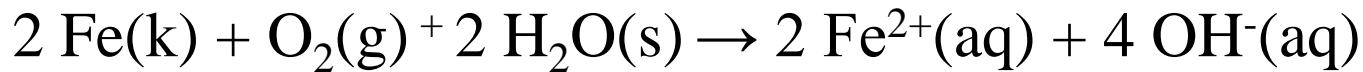
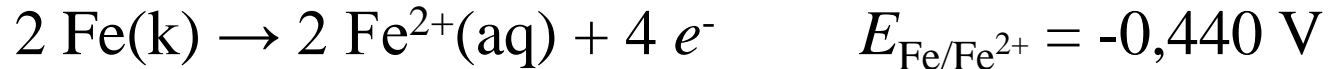


$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{H_2O/H_2}$$

$$= 0,401 \text{ V} - (-0,828 \text{ V}) = 1,229 \text{ V}$$

21-6 Korozyon: İstenmeyen Volta Hücreleri

Nötral Çözeltide:



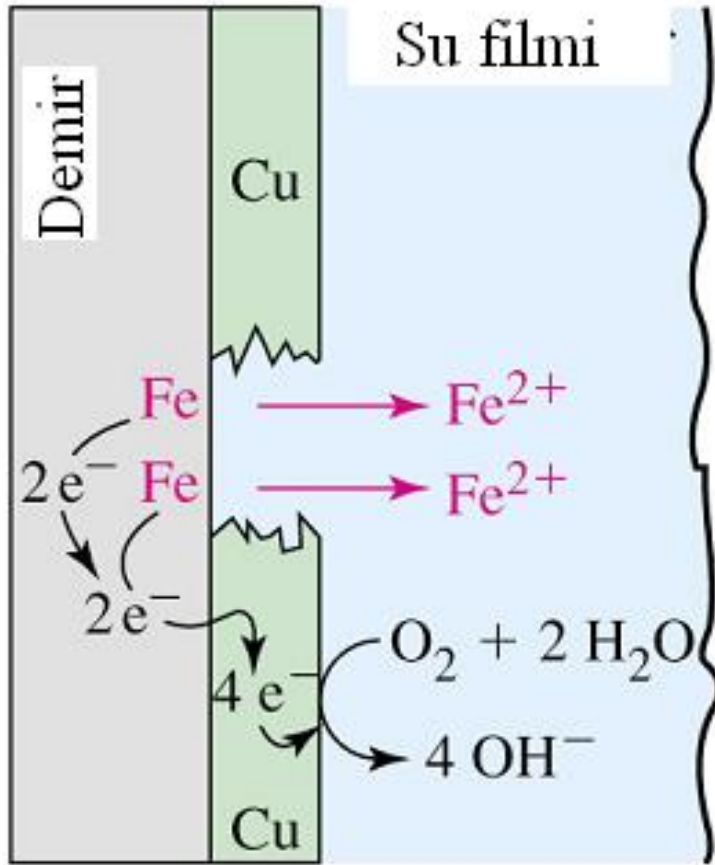
$$E_{\text{pil}} = 0,841 \text{ V}$$

Asidik Çözeltide:

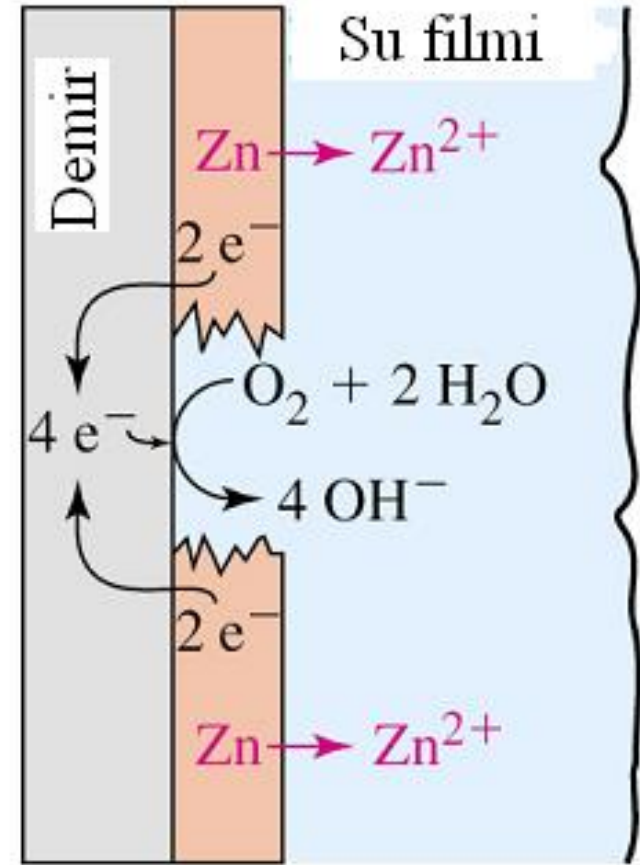


$$E_{\text{pil}}: 1,669 \text{ V}$$

Korozyonu Önleme



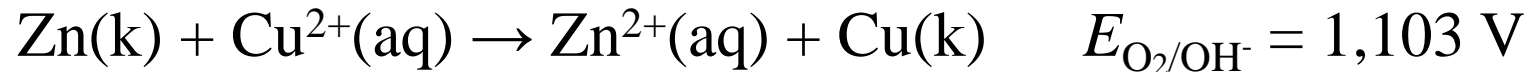
(a) Bakır kaplanmış demir



(b) Galvanizlenmiş demir

21-7 Elektroliz: İstemsiz Kimyasal Tepkimelerin Oluşum Nedeni

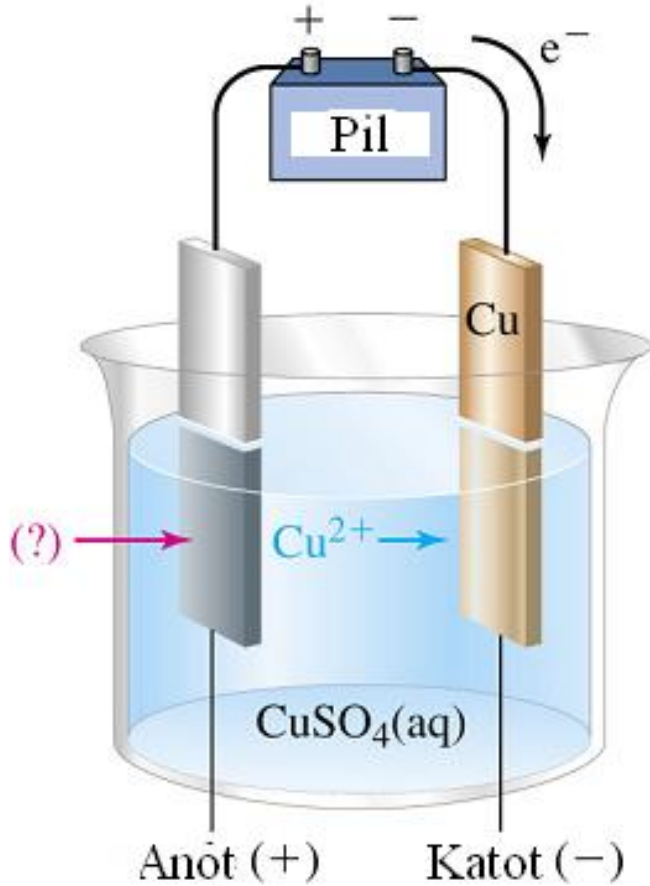
Galvani (volta) Hücresi:



Elektrokimyasal Hücre:



Elektroliz Tepkimelerinin Öngörülmesi



- Belirli bir elektrot tepkimesinin oluşması için hesaplanandan oldukça fazla bir voltaj, bir aşırı potansiyel, gerekli olabilir.
- Yarışan elektrot tepkimeleri gerçekleşebilir.
- Tepkenler genellikle standart olmayan koşullardandır.
- Elektrot malzemelerinin niteliği önemlidir.

Elektrolizin Nicel yönü

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

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

$$Q(\text{ C }): I(\text{ amper}) \times t(\text{ s})$$

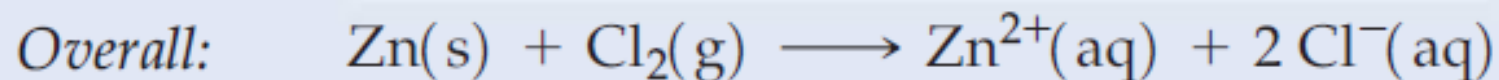
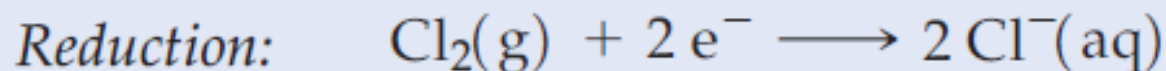
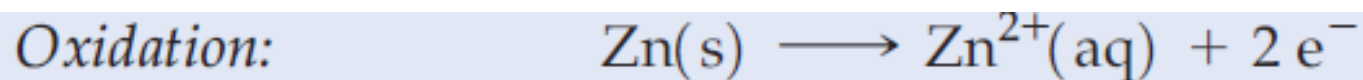
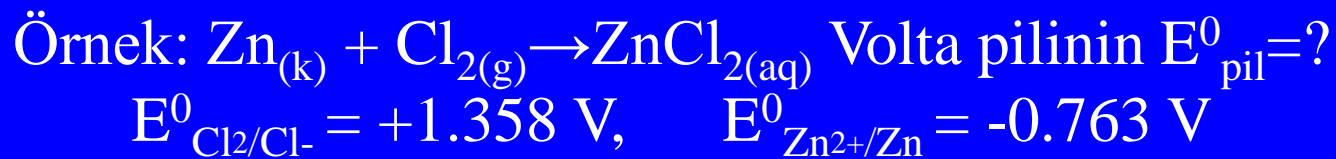
$$n_{e^-} = \frac{I \times t}{F}$$

SORULAR VE ÇÖZÜMLERİ

Örn: $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$ tepkimesinde E° standart pil potansiyeli 2,121 V olduğuna göre standart serbest enerji değişimini hesaplayarak pil reaksiyonunun gerçekleşmeyeceğini bulun.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{pil}} : -2 \times 96\,500 \times 2,121 : -4,093 \times 10^5 \text{ J} : -409.3 \text{ kJ}$$

tepkime gerçekleşir



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}(\text{reduction half-cell}) - E^{\circ}(\text{oxidation half-cell})$$

$$= 1.358 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 2.121 \text{ V}$$

Örnek: Aşağıdaki tepkime için $K_{çç} = ?$



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{satd AgI}}}{[\text{Ag}^+]_{0.100 \text{ M soln}}} \\ &= E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{x}{0.100} \end{aligned}$$

$$0.417 = 0 - 0.0592(\log x - \log 0.100)$$

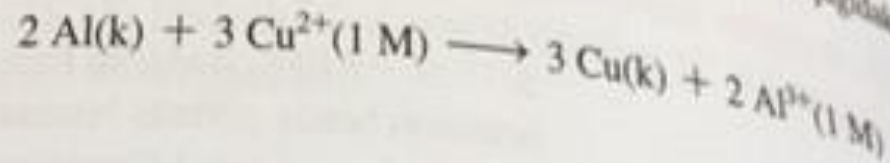
$$\frac{0.417}{0.0592} = -\log x + \log 0.100$$

$$\log x = \log 0.100 - \frac{0.417}{0.0592} = -1.00 - 7.04 = -8.04$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 10^{-8.04} = 9.1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (9.1 \times 10^{-9})(9.1 \times 10^{-9}) = 8.3 \times 10^{-17}$$

Istemli Değişme Ölçütünün Bir Redoks Tepkimesine Uygulanması. Alüminyum metalinin sulu çözeltide Cu^{2+} iyonu ile yer değiştirir mi? Başka bir deyişle, aşağıdaki tepkime hangi yönde kendiliğinden oluşur mu?



Çözüm

Tepkime ile ilgili hücre diyagramı $\text{Al(k)} | \text{Al}^{3+}(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu(k)}$, dir ve E_{pil}°

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

$$= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ}$$

$$= 0,340 \text{ V} - (-1,676 \text{ V}) = 2,016 \text{ V}$$

E_{pil} nin Belirlenmesinde Nernst Eşitliğinin Kullanılması. Şekil 21-10 de gösterilen ve aşağıda diyagramı verilen volta hücresinin E_{pil} değeri nedir?

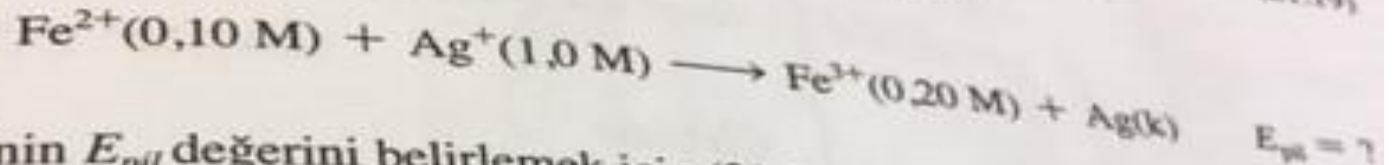
$Pt | Fe^{2+}(0,10 M), Fe^{3+}(0,20 M) || Ag^+(1,0 M) | Ag(k)$ $E_{pil} = ?$

Çözüm

Önce E_{pil}° yi belirlemek için Çizelge 21-1 deki verileri kullanınız.

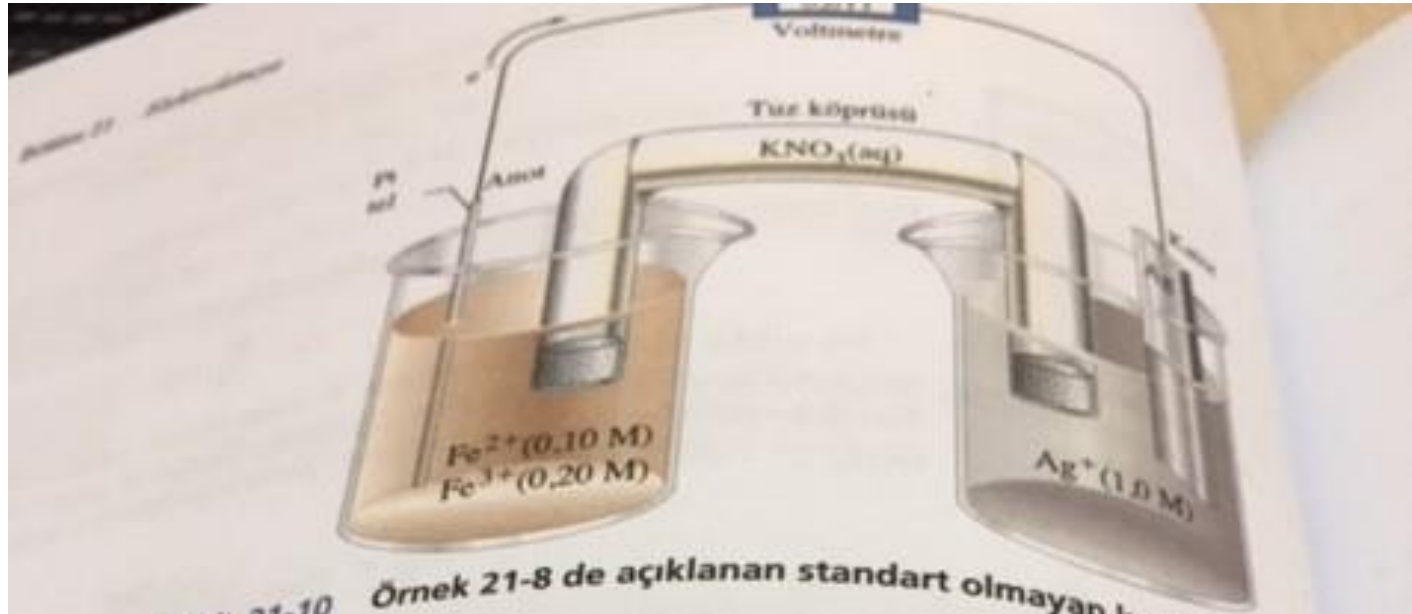
$$\begin{aligned} E_{pil}^{\circ} &= E^{\circ}(\text{katot}) - E^{\circ}(\text{anot}) \\ &= E_{Ag^+/Ag}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} \\ &= 0,800 \text{ V} - 0,771 \text{ V} = 0,029 \text{ V} \end{aligned} \quad (21.19)$$

Daha sonra,



tepkimesinin E_{pil} değerini belirlemek için (21.18) Nernst eşitliğinde $E_{pil}^{\circ} = 0,029$ $n = 1$ ile başlayarak uygun değerleri yerleştiriniz.

$$E_{pil} = 0,029 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^+]}$$



▲ ŞEKİL 21-10 Örnek 21-8 de açıklanan standart olmayan koşullarda bir yarı hücresi

Değişimler: $[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ M}$; $[Fe^{3+}] = 0,20 \text{ M}$; $[Ag^+] = 1,0 \text{ M}$ olduğundan

$$\begin{aligned}
 E_{\text{yıl}} &= 0,029 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \log \frac{0,20}{0,10 \times 1,0} \\
 &= 0,029 \text{ V} - 0,0592 \text{ V} \times \log 2 = 0,029 \text{ V} - 0,018 \text{ V} \\
 &= 0,011 \text{ V}
 \end{aligned}$$