

1.ÜNİTE: KİMYA VE ELEKTRİK

İndirgenme-Yükseltgenme Tepkimeleri

Tepkimeye giren maddelerin birbirine elektron aktardığı kimyasal tepkimelere indirgenme-yükseltgenme veya redoks tepkimeleri denir. Redoks tepkimeleri, sanayide ve günlük hayatta sıklıkla karşılaşılan tepkime türleridir. Metal filizlerinden metal üretimi redoks tepkimesidir. Her türlü yanma tepkimesi, asitlerin metallerle verdiği tepkimeler, saç beyazlaması, fotosentez ve solunum gibi olaylar da birer redoks tepkimesidir.

Bir redoks tepkimesinde elektron verme yükseltgenme, elektron alma ise indirgenme olarak tanımlanır. Bir redoks tepkimesinde yükseltgenmeye sebep olan türlere **yükseltgen madde** denir. Yükseltgen maddenin kendisi indirgenir. Başka bir ifade ile redoks tepkimelerinde elektron alan madde **yükseltgendir**. Kimyada yaygın yükseltgen maddelere O_2 , $KMnO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 örnek verilebilir.

Redoks tepkimelerinde indirgenmeye sebep olan türlere **indirgen madde** denir. İndirgen maddenin kendisi yükseltgenir. Başka bir ifade ile redoks tepkimelerinde elektron veren madde **indirgendir**. Kimyada yaygın indirgen maddelere H_2 , SO_2 örnek verilebilir.

Redoks Tepkimelerinin Denkleştirilmesi

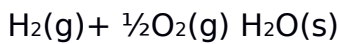
Redoks tepkimeleri denkleştirilirken tepkimenin her iki tarafındaki atom sayısı, alınan ve verilen elektron sayısı, girenlerin ve ürünlerin yük toplamı kontrol edilir.

İyon içermeyen redoks tepkimeleri denkleştirilirken genellikle yarı tepkime yöntemi kullanılır. Bu yöntemle redoks tepkimesi denkleştirilirken aşağıdaki adımlar izlenir.

- Yükseltgenme basamağı değişen türler belirlenerek yükseltgenen ve indirgenen maddeler bulunur.
- Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri ayrı ayrı yazılır.
- Her iki yarı tepkimede alınan, verilen elektron ve atom sayıları eşitlenir.
- Her iki yarı tepkime toplanarak yük denkliliği ve kütle korunumu sağlanır.

İstemli ve İstemsiz Redoks Tepkimeleri

Kimyasal olayları, dolayısıyla redoks tepkimelerini de istemli ve istemsiz şeklinde sınıflandırmak mümkündür. İstemli redoks tepkimelerinde ısı veya elektrik enerjisi açığa çıkar. Hidrojenin oksijenle tepkimeye girip suyu oluşturması istemli bir redoks tepkimesidir.



Elektrokimya

Kimyasal tepkimelerle elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi inceleyen bilim dalına elektrokimya denir. Elektrokimyasal tepkimelerde yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin her ikisi de gerçekleştiğinden bu tepkimeler aynı zamanda bir redoks tepkimesidir. Ancak redoks tepkimelerinin hepsinde

elektrik akımı oluşmaz. Bu nedenle her redoks tepkimesi elektrokimyasal tepkime değildir.

İndirgenme ve yükseltgenme olaylarının gerçekleşmesi amacıyla çözelti içine batırılan ve elektron akımını sağlayan metal veya grafit çubuklara **elektrot** denir. Elektrotların batırıldığı ve iyon hareketini sağlayarak elektriği ileten sıvılara **elektrolit** adı verilir. Elektrotlardan birinde yükseltgenme, diğerinde ise indirgenme olayı gerçekleşir. Yükseltgenmenin gerçekleştiği elektroda **anot**, indirgenmenin gerçekleştiği elektroda ise **katot** adı verilir. Bir elektrodun elektrolit çözeltisine daldırılmasıyla hazırlanan düzeneğe **yarı hücre** denir. İki yarı hücrenin uygun şekilde birbirine bağlanmasıyla hazırlanan düzeneğe **elektrokimyasal hücre** adı verilir. **Galvanik hücre** ve **elektrolitik hücre** olmak üzere iki çeşit elektrokimyasal hücre vardır.

İki yarı hücrenin uygun biçimde birbirine bağlanması ile kendiliğinden bir elektrokimyasal tepkime meydana geliyor ve elektrik enerjisi ortaya çıkıyorsa oluşturulan düzeneğe **galvanik hücre** denir. Bu hücreler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürdüğünden **galvanik pil**, **volta pili** ya da **kimyasal pil** olarak da adlandırılır. İki yarı hücre arasında, doymuş tuz çözeltisiyle doldurulmuş (genellikle KCl) U şeklindeki boruya **tuz köprüsü** denir. Borunun iki ucu, sıvının geçişine izin vermeyen ancak iyonların geçişine izin veren yarı geçirgen membran ile kapatılmıştır. Tuz köprüsünün görevi, yarı hücreler arasındaki elektrik iletimini sağlamak ve iyonların geçmesine izin vererek yarı hücrelerdeki yük dengesinin bozulmasını önlemektir.

İstemsiz kimyasal tepkimenin bir dış kaynaktan sağlanan elektrik enerjisi ile gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücrelere **elektrolitik hücre** denir. Elektrolitik hücrelerde tepkimenin gerçekleşmesi için istemli redoks tepkimesinde açığa çıkan enerjinin üstünde bir enerjiye ihtiyaç vardır.

Galvanik hücre ile elektrolitik hücre arasında bazı farklar vardır. Bunlar:

- Galvanik hücrede meydana gelen tepkimeler istemli iken elektrolitik hücrede meydana gelen tepkimeler istemsizdir.
- Galvanik hücrede anot olarak adlandırılan yarı hücre, elektrolitik hücrede katot olarak adlandırılır. Galvanik hücrede katot olarak adlandırılan yarı hücre, elektrolitik hücrede anot olarak adlandırılır.
- Galvanik hücrelerde anot negatif, katot pozitif uç; elektrolitik hücrelerde ise anot pozitif, katot negatif uçtur.
- Galvanik hücrelerde elektrik enerjisi üretilirken elektrolitik hücrelerde elektrik enerjisi harcanır. Elektrolitik hücrelerde iki elektrot çoğunlukla aynı kaptadır ve kapta sadece bir elektrolit bulunur.

Standart Elektrot Potansiyeli

Bir yarı hücredeki elektrodun potansiyeli deneyle veya teorik olarak ölçülemez. Bu yüzden bir referans elektrot seçmek ve bu elektrot potansiyelini kabul görmüş bir değerle ifade etmek yoluna gidilmiştir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından referans elektrodu olarak hidrojen elektrodu seçilmiş ve bu elektrodun standart elektrot potansiyeli sıfır (0) volt olarak kabul edilmiştir. Standart şartlarda (25 oC, 1 atm ve 1 M çözelti) bir elektrotta oluşan indirgenme eğiliminin ölçüsüne **standart elektrot potansiyeli** denir ve bu potansiyel E_0 ile gösterilir. Standart elektrot potansiyelleri

her zaman indirgenme şeklinde yazıldığı için **standart indirgenme potansiyeli** olarak isimlendirilir.

Elektrokimyasal hücrelerin şema olarak gösterim şekline **hücre şeması** denir. Hücre şeması şu kurallara göre yazılır:

- Anot ve anodun içinde bulunduğu çözelti ile ilgili bilgiler sol tarafa, katot ve katodun içinde bulunduğu çözelti ile ilgili bilgiler sağ tarafa yazılır.
- Farklı fazlar arasındaki sınır tek dikey çizgi (|) ile ayrılır.
- İki yarı hücre arasındaki tuz köprüsü çift dikey çizgi (||) ile ayrılır.



Metallerde Aktivite

Metallerin aktivitesi elektron verme özelliği ile doğru orantılıdır. Standart indirgenme elektrot gerilimi en küçük olan elementin yükseltgenme eğilimi ve aktivitesi en büyüktür.

Redoks Tepkimelerinin İstemliliği ve Elektrot Potansiyelleri

Standart şartlarda (1,0 M ve 25°C) ölçülen pil potansiyeline **standart hücre potansiyeli** veya **standart pil potansiyeli** denir. Bu potansiyel $E^0_{\text{hücre}}$ ile gösterilir. $E^0_{\text{hücre}}$ değeri sıfırdan büyükse redoks tepkimesi istemli, sıfırdan küçükse redoks tepkimesi istemsizdir. Galvanik hücrelerde elektrotlar arasındaki potansiyel fark ne kadar büyükse redoks tepkimesi o kadar istemlidir.

Hücre Potansiyelini Etkileyen Faktörler ve Nernst Denklemi

Hücre potansiyelini etkileyen faktörler şunlardır:

- Kullanılan elektrotların cinsi
- Sıcaklık
- Çözelti derişimleri
- Basınç (Gaz elektrotlar için)

Derişim Hücreleri

Elektrolit derişimleri farklı olan ve aynı metalden yapılmış iki elektrodun biri anot, diğeri katot olacak şekilde kullanılmasıyla hazırlanan hücreye **derişim hücre**si denir. Derişim hücrelerinde anot ve katot olarak aynı elektrotlar kullanıldığı için standart pil potansiyeli $E^0_{\text{hücre}} = 0$ olur.

Piller

Depoladığı kimyasal enerjiyi daha sonra elektrik enerjisi olarak veren düzenek **ticari pil** olarak isimlendirilir. Günümüzde geliştirilen pil düzenekleri; güneş pilleri, yakıt pilleri, hidrojen ve oksijen yakıtlı pil, hidrokarbon- hava yakıtlı pil, lityum- iyon pilleri başlıkları altında toplanabilir.

Elektroliz

Elektrik enerjisinin kimyasal bir değişim meydana getirmesi olayına **elektroliz** denir. Ancak her istemsiz redoks tepkimesi elektrikle gerçekleşmeyebilir. Elektroliz, elektrolitik hücrelerde gerçekleştirilir. Elektroliz süresince galvanik hücrelerde olduğu gibi anotta yükseltgenme, katotta indirgenme meydana gelir. Bir elektrolitik hücrede açığa çıkan madde miktarı elektroliz devreden geçen akım miktarı ile doğru orantılıdır. Bu Faraday'ın **Birinci Elektroliz Yasası** olarak ifade edilir.

$$\text{Elektriksel yük miktarı (Q)} = \text{Akım şiddeti (I)} \times \text{zaman (t)}$$

Faraday tarafından ortaya konulan ikinci yasaya göre farklı elektrolitik hücrelerden aynı miktar elektrik akımı geçirildiğinde elektrotlarda biriken maddelerin eşdeğer kütleleri birbirine eşit olur.

$$m = \frac{A \times I \times t}{n \times 96500}$$

m: Elektrotlarda açığa çıkan madde miktarını (gram),

A: Atom kütlesini (gram/mol),

n: Tesir değerliğini (alınan ya da verilen elektron sayısı),

I: Devreden geçen akım şiddetini (amper),

t: Akımın geçme süresini (saniye),

96 500: Faraday sabitini (C/mol) ifade eder.

Elektroliz Olayının Nitel Yorumu

Elektroliz olayı sayesinde bir bileşiği bileşenlerine ayırştırmak mümkündür ve bu olay sanayide yaygın biçimde kullanılır. Alüminyum ve diğer bazı metallerin üretilmesi ve saflaştırılması, çeşitli gazların elde edilmesi, birçok organik maddenin yükseltgenmesi ve indirgenmesi işlemlerinde elektroliz kullanılır. Günümüzde hidrojen gazı üretimi için suyun elektroliz edilmesi yaygın bir yöntemdir.

Metaller, çevresi ile yaptığı elektrokimyasal tepkimeler sonucu metalik özelliklerini kaybedebilirler. Bu olaya korozyon adı verilir. Kimyasal korozyon, ıslaklık ve nemin olmadığı yüksek sıcaklıklarda meydana gelen oksitlenme tepkimeleridir. Yüksek sıcaklıklarda demir veya elik malzemelerin yüzeyinde oluşan pas buna örnek verilebilir. Bunun dışında meydana gelen korozyonlar ise elektrokimyasaldır. Korozyon için istenmeyen elektrokimyasal hücre de denebilir.

Korozyon bir yüzey olayıdır, metal ile ortamın temas yeri olan ara yüzeyde oluşur. Metalin ortamla etkileşimi çeşitli yöntemlerle kesilerek korozyon engellenmeye çalışılır. Elektrolitik yöntemle metalleri kaplama, korozyondan korunma yöntemlerinden biridir. Korozyondan korunmada en etkin yöntem

katodik koruma yöntemidir. **Kurban elektrot yöntemi** olarak da bilinen katodik koruma tekniği özellikle demir, bakır, kurşun, alüminyum gibi metallere ve bazı alaşımlara uygulanır.