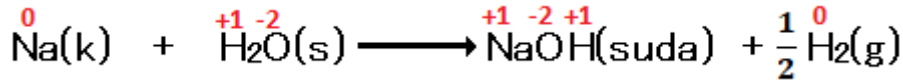


KİMYA VE ELEKTRİK

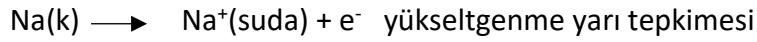
1. 1. İNDİRGENME-YÜKSELTGENME TEPKİMLERİNDE ELEKTRİK AKIMI

İndirgenme – Yükseltgenme Tepkimeleri

Elementlerin yükseltgenme basamaklarının değiştiği, tepkimeye giren türler arasında elektron alış-verişinin gerçekleştiği değişimlere **redoks tepkimeleri** denir. Bir tepkimenin redoks olarak tanımlanabilmesi için tepkimelerdeki elementlerin yükseltgenme basamaklarının değişmesi gerekir. Kimyasal bir tepkimede yükseltgenme indirgenme birlikte gerçekleşir. Bu tür tepkimelerde bir elementin elektron kaybetmesine **yükseltgenme**, elektron kazanmasına ise **indirgenme** denir.



Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri, yükseltgenme basamağı değişen atomlar kullanılarak aşağıdaki gibi yazılır.



Redoks tepkimelerinde elektron alarak indirgenen madde, karşısındaki maddenin yükseltgenmesine sebep olduğundan **yükseltgen** olarak tanımlanır. Redoks tepkimelerinde elektron vererek yükseltgenen madde, karşısındaki maddenin indirgenmesine sebep olduğundan **indirgen** olarak tanımlanır.

Yukarıdaki tepkimede Na elektron verip yükseltgenmiştir bunun için indirgendir.

Redoks Tepkimelerinin Denkleştirilmesi

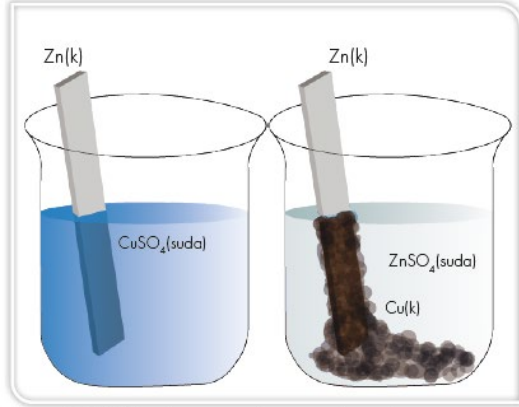
Redoks yöntemi ile denklemler denkleştirilirken;

1. Tepkimedeki atomların yükseltgenme basamakları bulunur.
2. Alınan ve verilen elektron sayıları belirlenir.
3. Alınan ve verilen toplam elektron sayıları uygun katsayılar kullanılarak denkleştirilir.
4. Bulunan katsayılar tepkime denklemi üzerinde gösterilir ve tepkimedeki elementlerin atom sayıları da dikkate alınarak denklem eşitlenir.

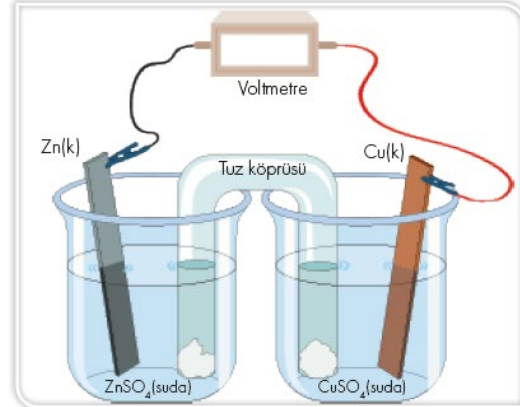
Redoks ve Elektrik

İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleri elektron alış-verişi sonucunda oluşmaktadır. Redoks tepkimelerinde tepkimeye giren türler arasındaki elektron alış-verişi doğrudan temas yoluyla veya dolaylı yolla oluşabilir. Doğrudan temas yoluyla oluşan redoks tepkimelerinde indirgen ve yükseltgen arasındaki elektron alış-verişi tepkimenin gerçekleşmesi esnasında taneciklerin çarpışmasıyla meydana gelir.

Dolaylı yoldan gerçekleşen redoks tepkimelerindeki elektron alışverişlerinde indirgen ve yükseltgen arasında iletken bir dış devre vardır. Elektron iletimi bu dış devre aracılığı ile yapılır. Bu şekilde oluşan redoks tepkimelerinde devre üzerinde elektrik akımı oluşur.



Görsel 1.5: Yükseltgen ve indirgenin doğrudan teması



Görsel 1.6: Yükseltgen ve indirgenin doğrudan temas etmemesi

1.2. ELEKTROTLAR VE ELEKTROKİMYASAL HÜCRELER

Elektrot ve Elektrolit

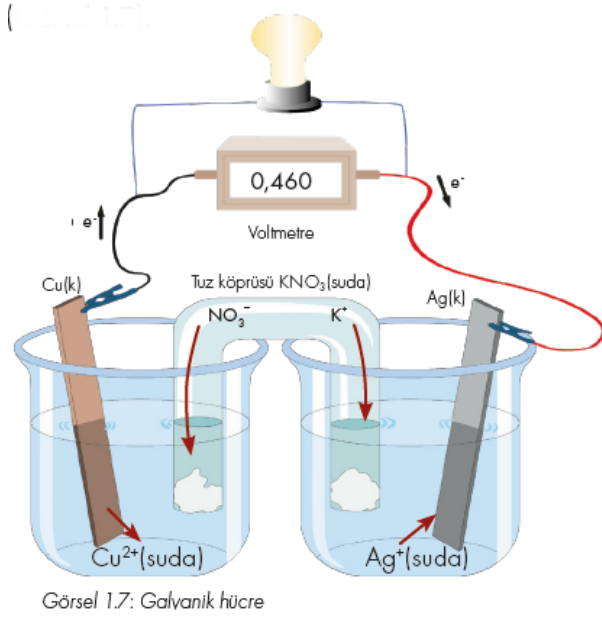
Elektrokimya, kimyasal tepkimelerle elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi inceleyen bilim dalıdır. Yakıt pillerinde, kuru pillerde, bataryalarda, endüstrinin birçok alanında ve geliştirilmekte olan biyoteknolojik ürünlerin çoğunda elektrokimyadan yararlanılır.

Elektrokimyasal tepkimeler aynı zamanda bir redoks tepkimesidir. Redoks tepkimelerinin hepsinde elektrik akımı oluşmadığından her redoks tepkimesi elektrokimyasal tepkime değildir.

Elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için kullanılan iletken çözeltilere **elektrolit**, bu çözeltilere batırılan metal çubuklara ise **elektrot** denir. Elektrotların yapıldığı metal, elektrolit çözeltideki metal katyonuyla aynı ya da farklı olabilir. Bununla birlikte elektrotlarda grafit vb. ametaller de kullanılabilir. Bir elektrolit ve bu elektrolit içine batırılmış elektrottan oluşan sisteme **yarı hücre** denir.

Bir pilin ana bileşenleri genellikle iki farklı tür metalden yapılan elektrot ve elektrolit çözeltisidir. Yükseltgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektrot **anot**, indirgenme tepkimesinin gerçekleştiği yarı hücrelerdeki elektrot **kattottur**. Elektrolit ise elektriksel yüklerin taşınmasını sağlayan çözeltilerdir.

Elektrokimyasal Hücre

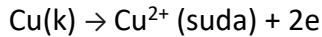


Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü sistemlere **elektrokimyasal hücre** adı verilir. Elektrokimyasal hücreler elektrik enerjisi üretirse **galvanik**, dış bir kaynaktan elektrik enerjisi alıp tüketirse **elektrolitik hücre** olarak sınıflandırılır.

Galvanik hücrede elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ölçmek için voltmetre kullanılır. İki yarı hücre arasında çözünürlüğü yüksek tuzların doymuş çözeltisiyle doldurulmuş (KNO₃, KCl gibi) U şeklindeki boruya **tuz köprüsü** denir. Tuz köprüsünün görevi yarı hücrelerdeki yük dengesini

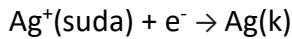
sağlamaktır. Bu nedenle tuz köprüsündeki anyonlar anot, katyonlar ise katot yarı hücresine geçer.

Anot yarı hücresinde Cu elektrotu yükseltgenir. Bunun sonucunda



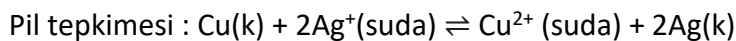
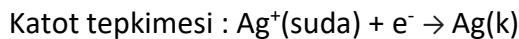
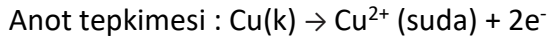
tepkimesi gerçekleşir. Çözeltideki Cu²⁺ derişimi artarken Cu elektrodun kütlesi zamanla azalır. Yükseltgenme sonucu açığa çıkan elektronlar iletken tel yardımıyla katot yarı hücresine taşınır.

Katot yarı hücresindeki Ag⁺ iyonları Cu elektrotundan gelen elektronları alarak indirgenir ve



tepkimesi gerçekleşir. Çözeltideki Ag⁺ iyonları indirgenirken oluşan Ag katısı elektrot üzerinde toplanır ve elektrot kütlesi artar. Galvanik bir hücrede anot elektrodun işareti negatif, katot elektrodun işareti ise pozitiftir.

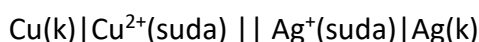
Pil tepkimesi elde edilirken anot ve katot yarı hücrelerinde gerçekleşen tepkimeler yazılıp taraf tarafa toplanır. Pil tepkimeleri denge tepkimeleridir. Bu nedenle işareti ile gösterilir.



Pilin çalışması sırasında herhangi bir değişikliğe uğramayan bu elektrotlara **inert elektrot** denir.

Elektrokimyasal hücreler şematik (hücre diyagramları) de gösterilebilir. Hücre diyagramı, bir elektrokimyasal hücrenin bileşenlerinin simgesel olarak gösterilmesidir.

Örneğin yukarıdaki pil için hücre diyagramı şu şekilde yazılır:



1.3. ELEKTROT POTANSİYELLERİ

Standart Pil Potansiyelleri

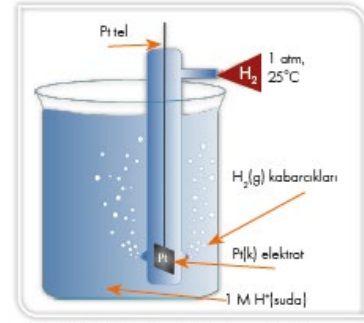
25 °C sıcaklıkta anot ve katot bölmelerindeki pozitif yüklü iyon derişimleri 1 mol/L, gaz basıncı 1 atm alınarak standart pil oluşturulur. Standart bir pilin başlangıç anındaki potansiyeline standart pil potansiyeli (E^0_{pil}) veya standart hücre potansiyeli denir.

Standart pil potansiyeli, yarı pil tepkimelerinin standart potansiyellerinin toplamına eşittir.

$$E^0_{pil} = E^0_{yuk.} + E^0_{ind.}$$

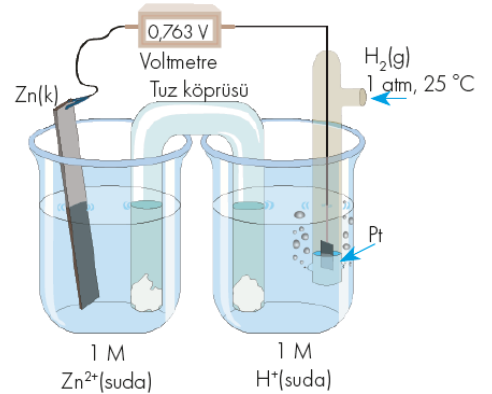
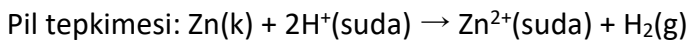
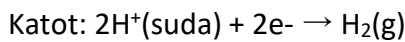
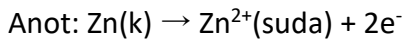
H^+ iyonu derişimi 1 mol/L olan asit çözeltisine 1 atm basınçta ve 25 °C sıcaklıkta H_2 gazı gönderilerek standart hidrojen elektrot (SHE) oluşturulur.

Standart hidrojen elektrodun potansiyeli 0,00 V olarak kabul edilmiştir.

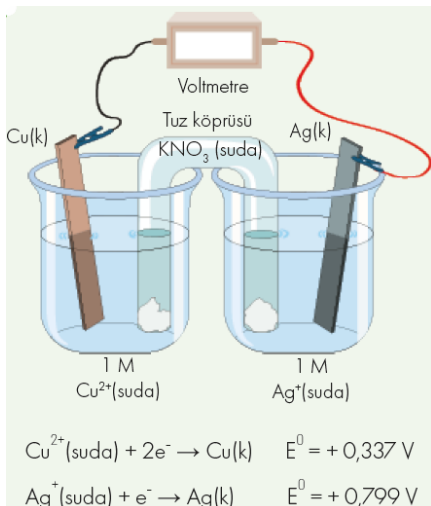


Görsel 1.8: Standart hidrojen elektrot

Standart hidrojen elektrodun standart çinko (Zn) elektroda bağlanması ile oluşan pilin standart pil potansiyeli 0,763 voltur.



Soru:



Yandaki yarı pil tepkimelerinin standart potansiyelleri bilindiğine göre standart pil potansiyelini hesaplayınız.

Çözüm: Bir yarı hücrede gerçekleşen tepkime herhangi bir katsayı ile genişletilirse tepkimenin elektrot potansiyeli değeri değişmez.

$$E^0_{pil} = E^0_{yuk.} + E^0_{ind.}$$

$$E^0_{pil} = E^0_{Cu/Cu^{2+}} + E^0_{Ag^+/Ag}$$

$$E^0_{pil} = -0,337 + 0,799$$

$$E^0_{pil} = +0,462 \text{ voltur.}$$

Hücre Potansiyelini Etkileyen Faktörler

Standart hücre potansiyellerinin hesaplanmasında standart şartlar (25 °C, çözeltiler için 1,0 M ve gazlar için 1,0 atm) kullanılmıştır. Sıcaklık, kullanılan elektrotların cinsi, çözelti derişimleri ve basınç hücre potansiyelini etkiler.

Sıcaklık: Pil tepkimeleri enerji üreten ekzotermik denge tepkimeleridir.

Pil tepkimesinin sıcaklığı artırılırsa denge Le Chatelier (Loşatulyi) İlkesi'ne göre girenler yönüne kayar ve pil gerilimi azalır. Eğer tepkimenin sıcaklığı azaltılırsa denge, ürünler yönüne kayar ve pil potansiyeli artar.

Elektrotların Cinsi: Anot ve katotta gerçekleşecek tepkimelerin turu pil gerilimini belirler. Örneğin anotta yükseltgenme gerilimi daha büyük bir metal kullanılırsa pil gerilimi artar.

Çözelti Derişimleri: Le Chatelier İlkesi'ne göre bir pil tepkimesinde katot yarı hücresindeki katyon derişimi artırıldığında ya da anot yarı hücresindeki katyon derişimi azaltıldığında tepkime, ürünler yönünde ilerler ve hücre potansiyeli artar. Diğer taraftan katot yarı hücresindeki katyon derişimi azaltılır ya da anot yarı hücresindeki katyon derişimi artırılırsa tepkime girenler yönünde ilerler ve hücre potansiyeli azalır.

Hücre potansiyeli ile derişim arasındaki ilişkiyi ilk kez Alman kimyacı Walther Nernst (Valther Nerst) ortaya koymuştur.

$$E_{\text{pil}} = E^{\circ}_{\text{pil}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log Q_c$$

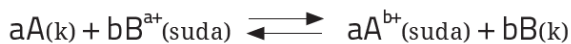
Bu eşitlikte

$E_{\text{hücre}}$: Standart olmayan koşullardaki hücre potansiyelidir.

$E^{\circ}_{\text{hücre}}$: Aynı hücrenin standart koşullardaki hücre potansiyelidir.

n : Net pil tepkimesinde alınan veya verilen elektron sayısıdır.

Q_c : Pil tepkimesi için elektrolit çözeltilerin derişimlerine bağlı denge kesridir.

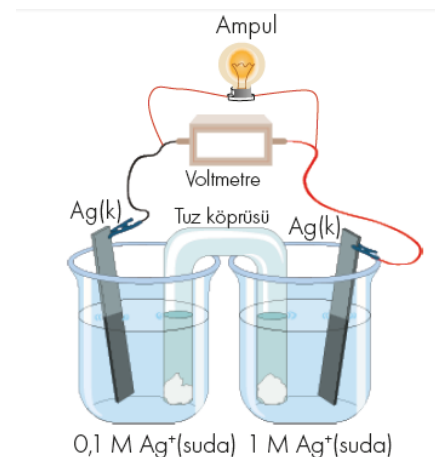


şeklindeki elektrokimyasal pil tepkimesi $Q_c = [A^{b+}]^a / [B^{a+}]^b$ bağıntısı ile hesaplanır.

Derişim Pilleri

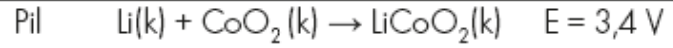
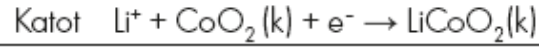
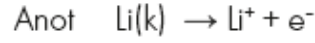
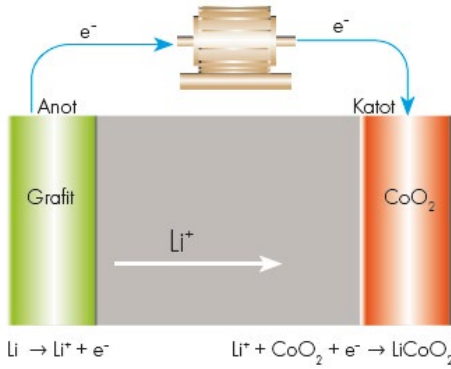
Her iki yarı hücrede aynı elektrotlar kullanılmasına rağmen çözeltilerdeki pozitif yüklü iyon derişimlerinin farklı olması nedeniyle çalışan pillere **derişim pili** denir.

Derişim pillerinde pozitif yüklü iyon derişiminin az olduğu bölme **anot yarı** hücresi, pozitif yüklü iyon derişiminin fazla olduğu bölme **katot yarı** hücresidir.



Lityum İyon Pilleri

Lityum, tüm metal elementleri arasında en büyük elektrokimyasal potansiyele sahip olduğu için lityum kullanılarak oluşturulan pillerin potansiyeli oldukça büyüktür.



Lityum iyon pillerinin avantajları şunlardır:

- Ürettiği enerji büyük, mol kütlesi küçüktür.
- Uzun çevrim ömrüne sahiptir.
- Tekrar şarj edilerek defalarca kullanıldığı için çevreci pil kabul edilir.
- Geniş sıcaklık aralığında (10 °C ile 55 °C) çalışabilir.

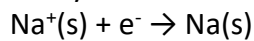
1.5. ELEKTROLİZ

Elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren elektrokimyasal hücreye **elektrolitik hücre**, bu hücrelerde gerçekleşen olaya ise **elektroliz** denir.

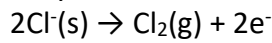
Elektroliz Örnekleri

Bileşiklerin Elektrolizle Ayrıştırılması

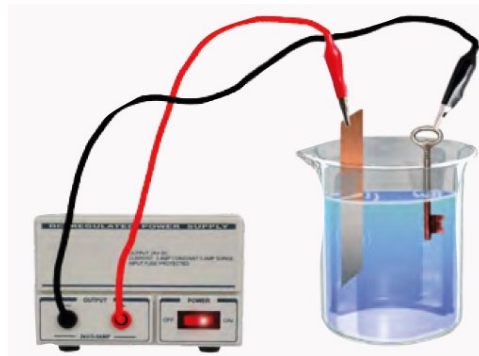
NaCl bileşiği kullanılarak Na ve Cl₂ elementleri elde edilebilir. Erimiş NaCl bileşiğindeki Na⁺ iyonları katoda gider ve elektron alarak indirgenir. Katotta Na metali birikir.



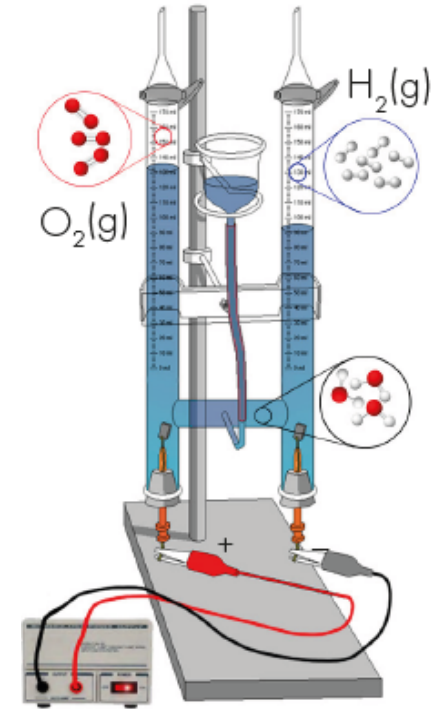
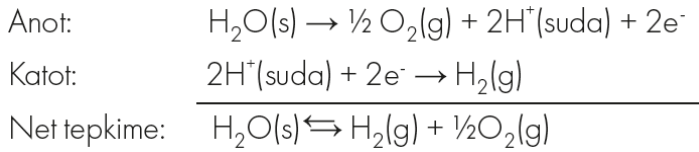
Cl⁻ iyonları ise anoda gider ve elektron vererek yükseltgenir. Anotta Cl₂ gazı açığa çıkar.



Metal Kaplama



Suyun Elektrolizi



Görsel 1.15: Hoffman voltametre-si ile suyun elektroliz edilmesi

Faraday Kanunları

Michael Faraday (Maykıl Faraday), elektrolizle ilgili iki kanun ortaya koymuştur.

Birinci kanuna göre elektroliz devresinden geçen yük miktarı ile elektrotlarda açığa çıkan maddelerin kütleleri doğru orantılıdır. Bu durum, $Q = I \cdot t$ şeklinde formüle edilir.

Elektrik yükü miktarının birimi Coulomb (Kulon) (C), akım şiddetinin birimi amper (A) ve zaman birimi saniyedir (s).

Devreden 1 mol elektron geçtiğinde bu elektronların taşıdığı yük yaklaşık 96 500 C'dur. Bu yük miktarına Michael Faraday'ın onuruna **Faraday sabiti** denmiştir.

Faraday'ın ikinci kanununa göre elektroliz sırasında bir elektrotta değişikliğe uğrayan maddenin kütlesi, o maddenin eş değer ağırlığıyla orantılıdır. Eş değer kütle, iyonun mol kütlesinin tesir değerliğine bölünmesiyle bulunur. Bu iki yasa kullanılarak elektroliz sırasında açığa çıkan madde miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

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

m: Elektrotlarda açığa çıkan madde miktarını (gram),
A: Elementin mol kütlesini (g/mol),
n: Tesir değerliğini (alınan veya verilen elektron sayısı),
I: Devreden gecen akım şiddetini (amper),
t: Akımın geçme süresini (saniye)
ifade eder.

Faraday'ın ikinci kanununa göre farklı elektrolitik hücrelerden aynı miktar elektrik akımı geçirildiğinde elektrotlarda biriken maddelerin eş değer kütleleri birbirine eşit olur.

$$\frac{m_1 \cdot Z_1}{M_{A_1}} = \frac{m_2 \cdot Z_2}{M_{A_2}}$$

m_1 : I. kapta toplanan madde miktarını,
 m_2 : II. kapta toplanan madde miktarını,
 Z_1 : I. kapta alınan ya da verilen elektron sayısını,
 Z_2 : II. kapta alınan ya da verilen elektron sayısını,
 M_{A_1} : I. kapta toplanan maddenin mol kütlesini,
 M_{A_2} : II. kapta toplanan maddenin mol kütlesini ifade eder.

1.6. KOROZYON

Metal veya alaşımların oksitlenme ya da diğer kimyasal etkilerle aşınması olayına korozyon denir.

Korozyon; metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliklerinde istenmeyen değişikliklere neden

olur. Korozyonun olumsuz etkileri şu şekilde sıralanabilir:

- Metallerin ömrünü kısaltır.
- Ekonomik açıdan büyük kayıplara neden olur.
- İnsan sağlığını olumsuz etkiler.
- Malzemenin delinmesi sonucunda ürün kaybına ve çevre kirliliğine yol açar.
- Dünyadaki sınırlı metal kaynaklarının israfına neden olur.

Korozyondan Korunma

1. Metal yüzeyler boyanarak yüzeyin hava ve su ile teması engellenebilir.
2. Metal yüzey başka bir metalle kaplanarak yüzeyin hava ve su ile teması kesilebilir.
3. Katodik koruma yapılabilir.

Katodik koruma için korunacak metale kendisinden daha aktif bir metal bağlanır. Bağlanan bu metale **kurban elektrot** denir.