

Elektrokimya

Doç. Dr. Ő. Gökhan
ELÇİ

Tanım

Elektroanalitik kimya, analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar.

Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyon derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verirler.

ElektroAnalitik Çeviricilere Genel Bakış

Potansiyometri

- Akım geçmezken gerilim ölçülür.
- Okuma ve referans olarak iki elektrot kullanılır.
- Sistem denge durumundadır.
- Gerilim örnek içindeki iyon derişimine bağlıdır. Miktersal tayin yapılabilir.

Amperometri

- Sabit gerilim altında akım ölçülür.
- İki veya üç elektrodlu sistemler kullanılır.
- Coulomtry: toplam yükün sayılması.

Voltametri

- Akım gerilim taramasına karşılık ölçülür.
- Çalışma, referans ve sayma elektrodu olarak üç elektrod kullanılır.
- Sistem dengesizdir. Kinetik bilgi elde edilir.
- Miktersal ve kalitatif analiz yapılabilir.

Elektrokimya ve Piller

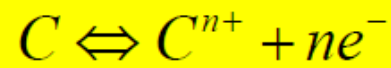
Elektrokimya : Elektriksel ve kimyasal kavramlararası ilişki ile ilgilidir. Esas olarak tüm kimyasal reaksiyonlarda bir elektron aktarımı vardır. Çoğu kimyasal reaksiyon elektrikseldir.

-Elektrokimya, daha çok redoks reaksiyonları (Yükseltgenme - indirgenme) ile ilgilenir. Bu temelden yararlanılarak elde edilen pillere de, **elektrokimyasal piller** denir.



Bir sıvı içindeki elektriksel iletim mekanizması yük taşıyıcı olarak iyonların bulunmasını gerektirir.

İyonik bir sıvı içerisindeki elektrot ile sıvı arasında bir ara yüzey oluşur. Bu ara yüzeyde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları oluşabilmesi için sıvı ile elektrod arasında yük transferine ihtiyaç vardır. Bu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde ifade edilirler.



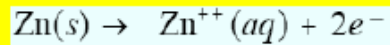
n: katyon materyalinin (C)
valans elektronları



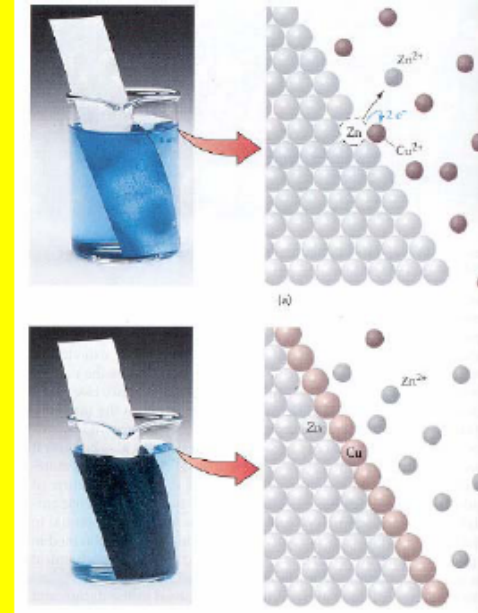
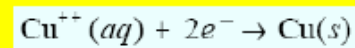
m: anyon (A) materyalinin
valans elektronları

Saf metalik çinko mavi bakır sülfat çözeltisine batırıldığında bakıra doğru bir elektron transferi olur. Bunu sonucunda çinko elektrot etrafında bir karama gözlenir. Bu karamanın nedeni aşağıda verilen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Şematik olarak da yandaki şekilde gösterilmiştir.

Yükseltgenme reaksiyonu



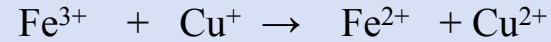
İndirgenme reaksiyonu



Yükseltgenme/İndirgenme (Redoks) Reaksiyonları

Reaksiyonda iki tür arasında elektron alış veriş oluyorsa bu tür reaksiyonlara indirgenme yükseltgenme reaksiyonları denir. Elektron alan tür indirgenir elektron veren tür yükseltgenir.

Elektron alış verişini göstermek için reaksiyon yarı tepkimelere ayrılır.



İndirgen

elektron vericisidir.
(kendi yükseltgenirken diğer türün yükseltgenmesine neden olur.

Yükseltgen

elektron alıcısıdır.(kendi indirgenirken diğer türün yükseltgenmesini sağlar)

Redoks reaksiyonlarını denkleştirme

1- reaksiyon 2 yarı reaksiyona bölünür

2- her bir yarı reaksiyon ayrı ayrı denkleştirilir

önce indirgenen ve yükseltgenen atomlar denkleştirilir.

Yükseltgenme veya indirgenmeyi göstermek için elektron eklenir

Yükleri denkleştirmek için

asidik ortamda H^+ eklenip diğer taraftan su eklenir

bazık ortamda OH^- eklenip diğer tarafa su eklenir

kütle ve yüklerin denk olup olmadığı kontrol edilir.

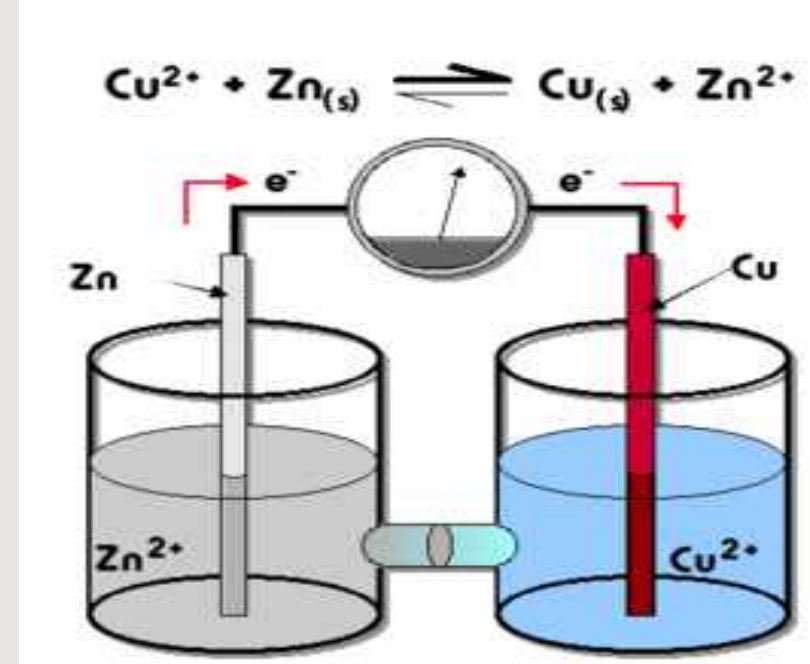
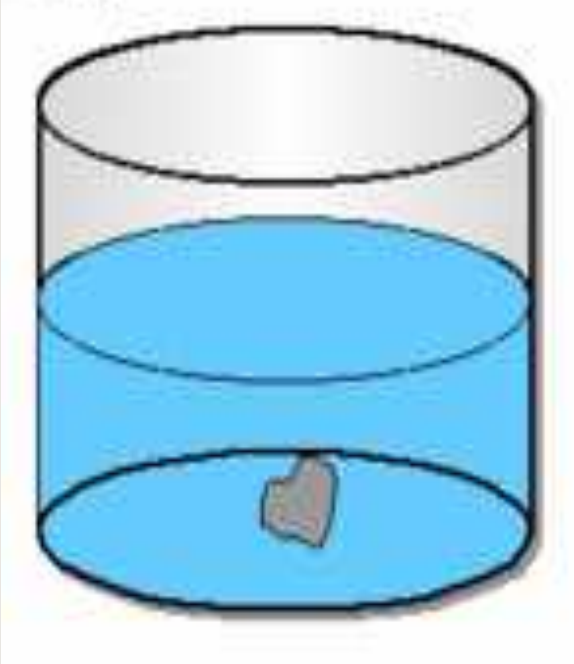
3- yarı reaksiyonlar birleştirilir. Alınan verilen elektron sayısı eşit olacak şekilde toplanır.

Soru: $Fe^{2+} + MnO_4^- \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$ asidik ortamda denkleştiriniz

Soru: $Cl_2 + Cr(OH)_3 \rightarrow Cl^- + CrO_4^{2-}$ bazık ortamda denkleştiriniz

Soru: $C_2H_5OH + Ce^{4+} \rightarrow CO_2 + Ce^{3+}$ asidik ortamda denkleştiriniz

İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları, bir kap içerisinde indirgen ile yükseltgen maddenin birbiri ile doğrudan temas ettiği bir kapta veya reaksiyona giren maddelerin birbiri ile temas etmediği elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilebilir.



Elektrokimyasal Hücreler

Elektrolit çözeltiler içine daldırılmış elektrotlardan oluşur. tuz köprüsü iki yarı hücrenin birbiriyle karışmasını önlerken akımın geçmesini sağlar.

Anot

yükseltgenmenin olduğu elektrot a denir.

Katot

indirgenmenin olduğu elektrota denir.

Elektro kimyasal hücreler galvanik ve elektrolitik olarak ikiye ayrılır. Bununla birlikte hücreler tersinir veya tersinmez şeklinde de sınıflandırılabilir.

Galvanik Hücre, elektrik enerjisi depolar. Reaksiyon kendiliğinden olur.

Elektrolitik hücre elektrik enerjisi harcar. Reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan enerji verilir.

Akımın yönü değiştirmekle elektrotlarda oluşan tepkime tersine çevrilirse bu tür hücreye **tersinir** hücre denir.

Akımın yönü ters yöne çevrildiğinde elektrotlarda farklı reaksiyon oluşursa hücre **tersinmez**dir.

Hücrenin şematik gösterimi

I bir elektrot ve çözeltisi arasındaki faz sınırı ara yüzey olarak adlandırılır.

II tuz köprüsünü ifade eder

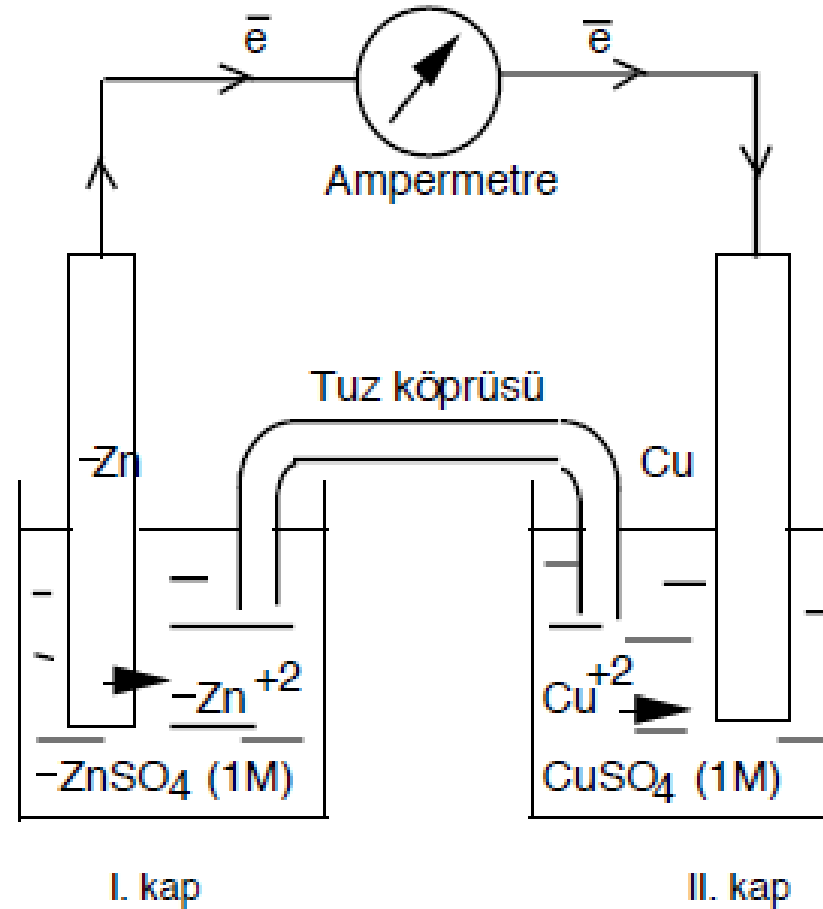
Önce yükseltgenmenin olduğu (anot) yarı hücre (elektrot ve çözeltisi) daha sonra indirgenmenin olduğu (katot) yarı hücre (çözeltisi ve elektrot) yazılır,



I. Kapta

- Zn çubuk incelir
- $\text{Zn (k)} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$
- Zn çubuk dış devreye e^- verir
- Çözeltiye Zn^{2+} iyonları geçer
- Çözeltide (+) iyonlar fazlalaşır
- Tuz köprüsünden (-) iyonlar gelmeye çalışır.

Yükseltgenme Bölgesi



II. Kapta

- Cu çubuk dış devreden e^- alır.
- Gelen e^- 'ler çözeltideki Cu^{+2} iyonları ile birleşir.
- $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (k)}$
- Cu çubuk kalınlaşır.
- Çözeltideki (+) iyonlar harcandıkça (-) iyonların oranı artar.
- Tuz köprüsü boyunca (+) iyonlar gelmeye çalışır.

İndirgenme bölgesi

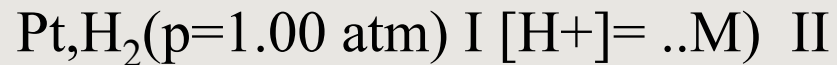
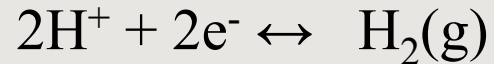
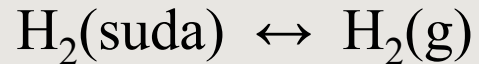
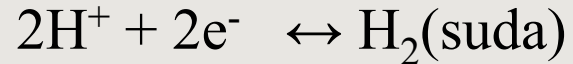


Pildeki redoks reaksiyonu

Elektrot Potansiyelleri

Bir hücrede katot ile anot arasında potansiyel farkı oluşur, reaksiyon ilerledikçe potansiyel farkı azalır, ve dengede sıfır olur. Voltmetrede hücre potansiyeli okunur. Yarı hücre potansiyeli okunamaz. Yarı hücre gerilimlerinin eldesinde elektrot gerilimi bilinen referans elektrotlar kullanılır. Elektrot potansiyelleri, referans elektrot olarak standart hidrojen elektrot kullanılan bir hücrenin potansiyeli olarak tanımlanır.

Standart Hidrojen referans elektrodu SHE



Hidrojen elektrot diğer yarı hücreye göre anot veya katot olarak davranabilir. Standart hidrojen elektrotun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır kabul edilir.

Half reaction	E°, V
$F_2 + 2H^+ + e^- = 2 HF$	3.06
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+} \text{ (in 1N HCl)}$	1.28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2 H_2O$	1.229
$Ag^+ + e^- = Ag$	0.800
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.66
$Li^+ + e^- = Li$	-3.04

Standart elektrot potansiyeli, E^0 , reaksiyonda yer alan bütün türlerin aktiviteleri 1 birim olduğu zamanki elektrot potansiyelidir.

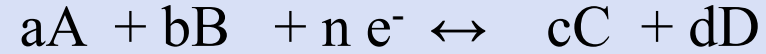
Standart Elektrot potansiyeli potansiyelleri indirgenme yönünde yazılır.

Hidrojen için standart elektrot potansiyeli sıfır kabul edilerek diğer reaksiyonlar için bağıl olarak hesaplanır.

Sıcaklığa bağlıdır.

Yarı reaksiyonda yer alan bileşenlerin mol sayısından bağımsızdır.

NERST DENKLEMİ



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

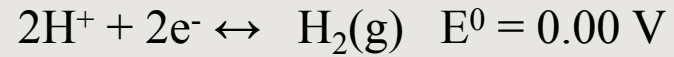
E^0 = standart elektrot potansiyeli her yarı reaksiyonun kendine özgü sabiti

T = sıcaklık Kelvin

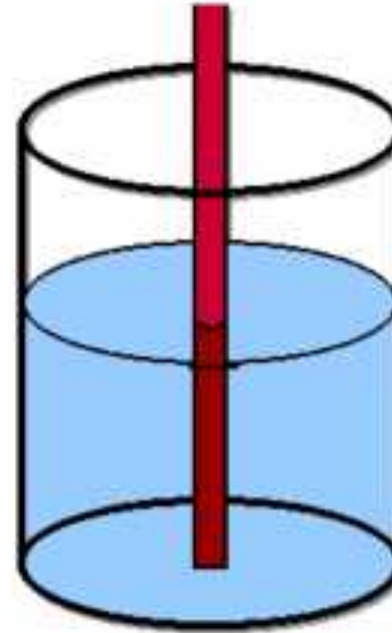
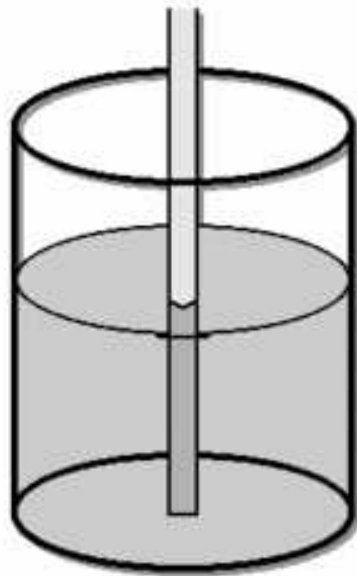
n = alınan verilen elektronların mol sayısı

F = faraday sabiti 96485 C

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



soru: 0.0600M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine daldırılmış çinko elektrottan oluşan yarı hücre gerilimini hesaplayınız.



Elektro Kimyasal Hücrelerin Potansiyeli

Bir hücrenin termodinamik potansiyeli katodun elektrot potansiyeli anodun elektrot potansiyelinden çıkarılarak bulunur.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$$

Soru: $\text{Zn(k)} \text{ I } \text{ZnCl}_2 \text{ (suda, 0.10M)} \text{ II } \text{CuSO}_4 \text{ (suda, 0.10M)} \text{ I } \text{Cu}$ hücresinin potansiyelini hesaplayınız.

Denge sabit, çözünürlük çarpımı ve kompleks oluşum sabiti Hesapları

Elektrot potansiyelleri kullanarak yükseltgenme indirgenme sistemi için denge sabiti hesaplanabilir. Denge anında $E_{hücre}$ sıfıra eşit olacaktır, buradan E_{katot} ve E_{anot} birbirine eşit olur ve anot ve katot reaksiyonları için Nerst eşitliği kullanarak denge sabiti hesaplanabilir.

Soru: $2 Fe^{2+} + 3 I^- \leftrightarrow 2 Fe^{3+} + I_3^-$ reaksiyonunun denge sabitini hesaplayınız.



Soru: Az çözünen bir CuX_2 çözeltisi 0.01 M NaX tuzu ile doyurulmuş Cu elektrottan oluşan anot ve SHE elektrottan oluşan bir hücrenin gerilimi 0.0103 V olarak ölçülmüştür. CuX_2 nin $K_{çç}$ sini hesaplayınız.

Redoks Titrasyon eğrileri	
Eşdeğerlik noktası öncesi ve sonrası	İndirgenme yükseltgenme reaksiyonları genelde hızlı ve tersinirdir bu yüzden her titrant ilavesinden sonra denge kurulur dolayısıyla $E_{anot} = E_{katot}$ olur ve nerst eşitliği ortamda herhangi biri için uygulanarak potansiyel hesaplanır.
Eşdeğerlik noktasında	Eşdeğerlik noktasında da ortamda bulunan türlerde, bir türün indirgenmiş halinin konsantrasyonu diğer türün yükseltgenmiş haldeki konsantrasyonuna eşdeğer olacağı varsayılarak $E_{eşdeğer}$ hesaplanır.

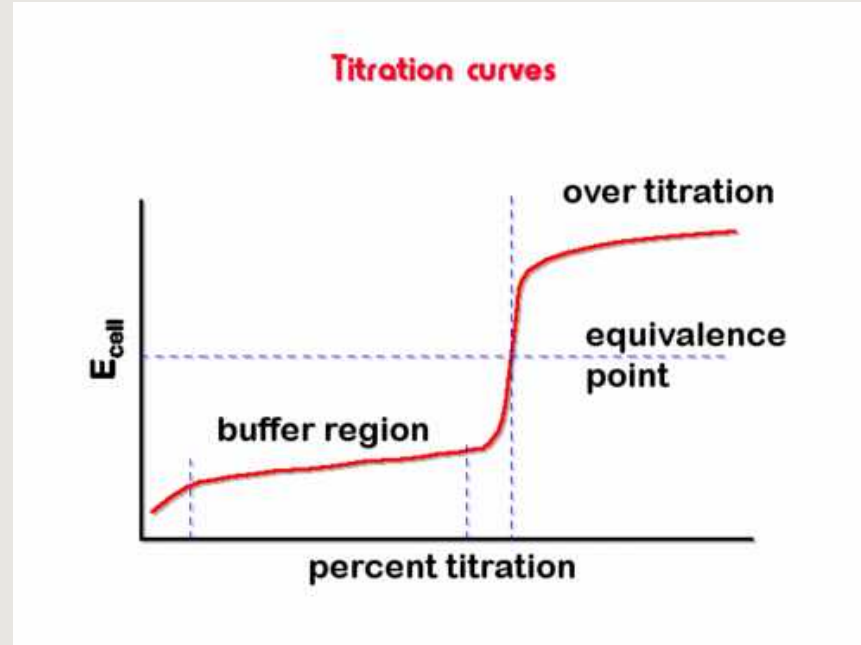
$$E_A^\circ - \frac{0.0592}{n_A} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} = E_B^\circ - \frac{0.0592}{n_B} \log \frac{[B_{red}]}{[B_{ox}]}$$

$$A_{red} = B_{ox} \text{ and } B_{red} = A_{ox}$$

$$E_{eq} = \frac{n_A E_A^\circ + n_B E_B^\circ}{n_A + n_B}$$

soru	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Ce}^{3+}$ Reaksiyonu için eşdeğerlik potansiyelini hesaplayınız.
soru	H_2SO_4 konsantrasyonunu 1.0M olan ortamda 50.0ml 0.0500M Fe^{2+} nın 0.100M Ce^{4+} ile titrasyonunda 5 ml, 25ml ve 25.10ml seryum ilavelerinde potansiyeli hesaplayınız ve titrasyon eğrisini çiziniz $E^0_{\text{Ce}^{4+}} = 1.44$, $E^0_{\text{Fe}^{3+}} = 0.68$.

İndirgenme yükseltgenme İndikatörleri			
Genel	Redoks	indikatörleri	Spesifik indikatörler titrasyonda yer alan türlerden biri ile reaksiyon vererek renk değiştirirler. Örneğin nişasta elementel iyot ile koyu renkli kompleks oluşturur.
İndirgenmiş ve yükseltgenmiş hallerinin renkleri farklı olan maddelerdir	renk değişimleri sistemin elektrot potansiyelindeki değişimlere bağlıdır.		



POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

bir çözeltiye daldırılan iki elektrot arasındaki gerilim farkının ölçülmesi ilkesine dayanır. Elektrotlar ve elektrotların daldırıldığı çözelti bir elektrokimyasal hücre oluşturur. Elektrotlar arasındaki gerilim farkı bir pH/mV metre kullanılarak ölçülür. Elektrotlardan biri karşılaştırma elektrodu olup bu elektrodun yarı hücre gerilimi sabittir. çalışma elektrodu olarak tanımlanan ikinci elektrodun yarı hücre gerilimi ise çözeltideki türlerin aktiflikleriyle değişir. Yarı hücre gerilimleri, gerilimi sıfır olan standart hidrojen elektroduna (SHE) göre ölçülür ve tablolarda da bu değerler belirtilir. Bir elektrokimyasal hücrenin gerilimi,

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{çalışma}} - E_{\text{karşılaştırma}} + E_{\text{sıvı-bağ.}}$$

Veya $E = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} + E_s$ esitliği ile verilir.

$E_{\text{hücre}}$ = elektrokimyasal hücrenin gerilimi

$E_{\text{karşılaştırma}}$ = referans elektrodun yarı-hücre gerilimi Referans elektrod potansiyeli, daldırıldığı çözeltiden etkilenmez. Potansiyeli, sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır

$E_{\text{sıvı-bağ.}}$ = sıvı-bağlantı gerilimi'dir.

$E_{\text{çalışma}}$ = çalışma (indikatör) elektrodunun yarı-hücre gerilimi dir ve tayini yapılavak iyonun aktivitesine, **$E_{\text{çalışma}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{i}}}{a_{\text{y}}} \right)$** eşitliği ile bağlıdır.

Referans Elektrodlar:

1. Standart Hidrojen Elektrodu:

En önemli referans elektrottur. Ama kullanımı zordur. 1M HCl çözeltisi içine devamlı H₂ gazı verilir.

Pt / H₂ (1atm) , 1M H⁺ // E_o = 0.00000V SHE'ta meydana gelen reaksiyon; H₂ ↔ 2H⁺ + 2e⁻

2. Kalomel elektrot

Hg / Hg₂Cl₂ (doygun) , KCl // Doygun kalomel elektrodun elektrot potansiyeli 25°C de 0.242V'tur. Klorür çözeltinin iyonik kuvvetini sabit tutmaya yarar. Elektrotta oluşan denge reaksiyonu ;



3. Ag / AgCl:

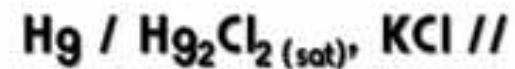
Çok kolay hazırlanabilir. Elektrot potansiyeli +0.197volt'tur.

Calomel reference electrode

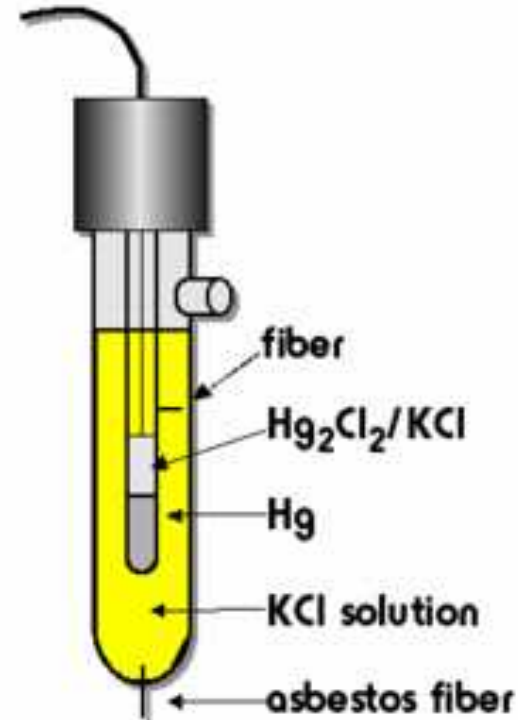
Calomel electrode (SCE)

A much more common reference electrode.

It much easier to work with - no gas.



KCl is used to maintain constant ionic strength.



İndikatör Elektrodlar:

İyon-Seçici Elektrotlar

Çözeltideki bir türün potansiyeline cevap veren elektroda iyon-seçici elektrot adı verilir. Hiçbir elektrot sadece tek bir iyon çeşidine cevap vermez. Cam elektrot en seçici olanıdır.

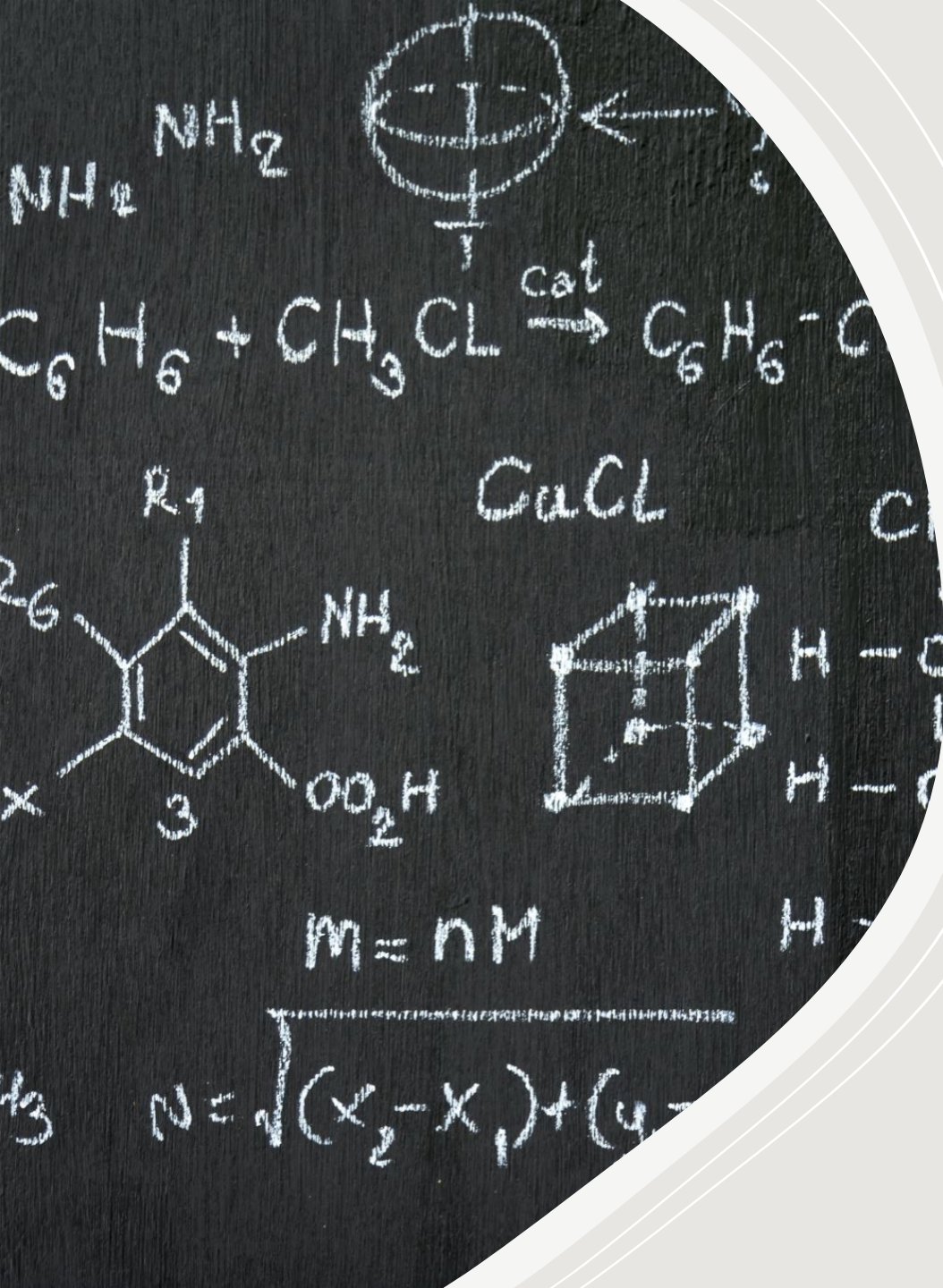
Pek çok iyon-seçici elektrodun prensibi cam pH elektrotu ile aynıdır. Bir iyonla bağlı membran potansiyeli oluşabilmesi için membran yüzeyinin her iki tarafında bir iyon değişim dengesi mevcut olmalıdır. Bu potansiyelin ölçülebilmesi için membrandan çok küçük bir elektrik akımının herhangi bir tarzda geçebilmesi gerekir. Cam elektrotta bu akım, cam içindeki hafifçe hareketli Na⁺ iyonları vasıtasıyla geçer. Cam elektrodun çalışma prensibi řu şekildedir. Konsantrasyonu farklı iki asit çözeltisi özel olarak yapılmış ince bir cam levha ile ayrıldığı zaman cam levhanın iki yüzü arasında bir potansiyel farkı oluşur. Bu potansiyel farkı aşağıdaki eşitlik ile gösterilir.

$$E = S + 0,059 \log \frac{a_1}{a_2}$$

Bu eşitlikteki a₁ ve a₂ çözeltilerin hidrojen iyonu aktiflikleri, S ise bir sabittir. Bu eşitlikten yararlanarak potansiyometrik olarak pH tayinleri yapılır. Bunun için çözeltilerden birinin aktifliği örneğin, a₂ sabit tutulur. Böylece řu eşitlik elde edilir.

$$E = s + 0,059 \log a_1$$

$$E = s - 0,059 \text{ pH}$$



Gümüş indikatör elektrod Ag^+ iyonları içeren bir çözeltiye daldırıldığında Standart Hidrojen elektroda karşı $+0.692\text{V}$ potansiyel okunduğuna göre çözeltideki Ag^+ iyonları konsantrasyonunu hesaplayınız



$$E = E^{\circ} - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^{+}]}$$

$$0.692 = 0.800 + 0.0592 \log [Ag^{+}]$$

$$\log [Ag^{+}] = \frac{-1.08}{0.0592}$$

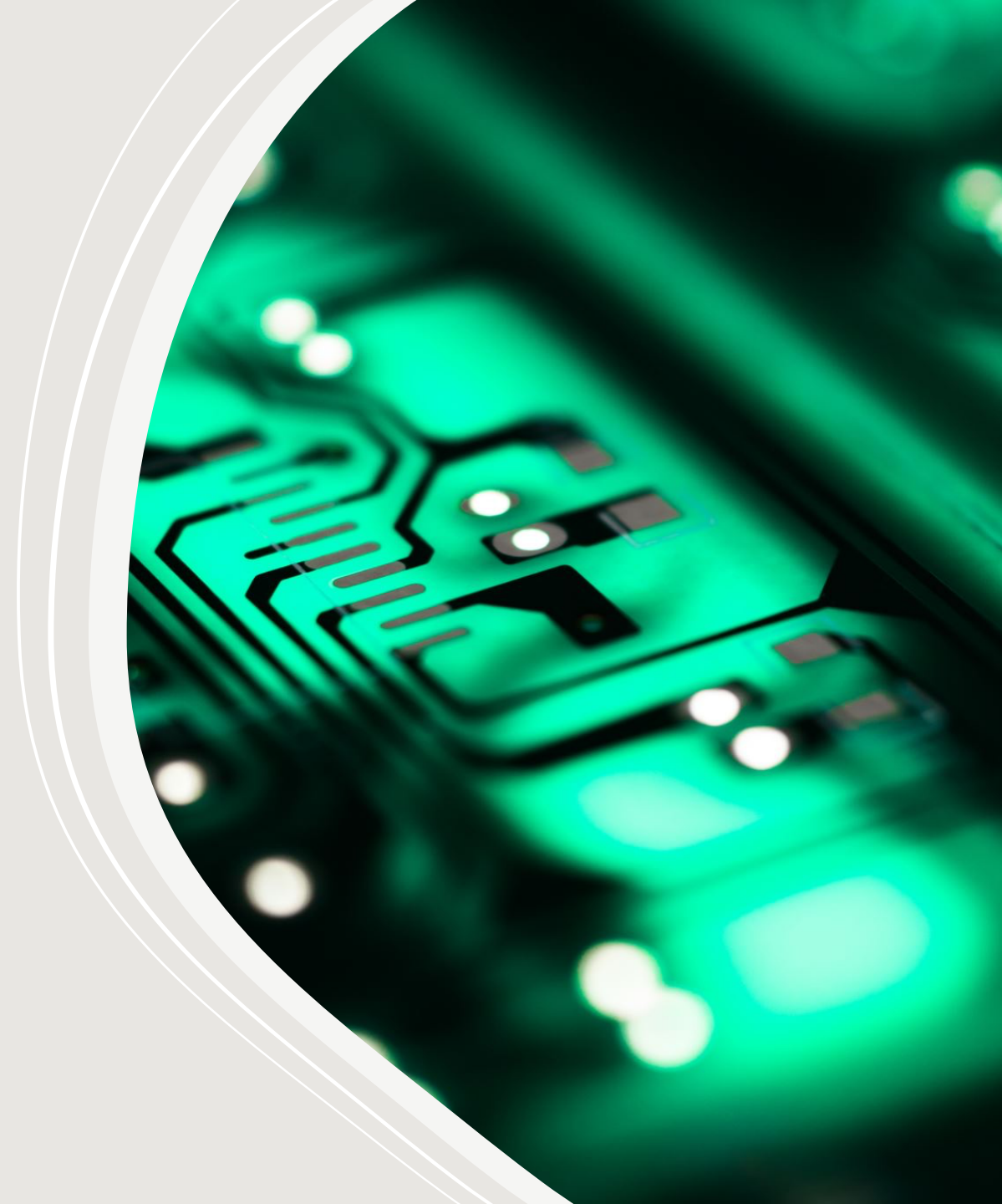
$$[Ag^{+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

HÜCRE (DEVRE)

Elektrik akımının iletilmesi için devre tam olmalıdır. Devrenin tam olması için :

Devrenin kapanmış olması yani elektrotların dışarıdan bağlanmış olması gerekir.

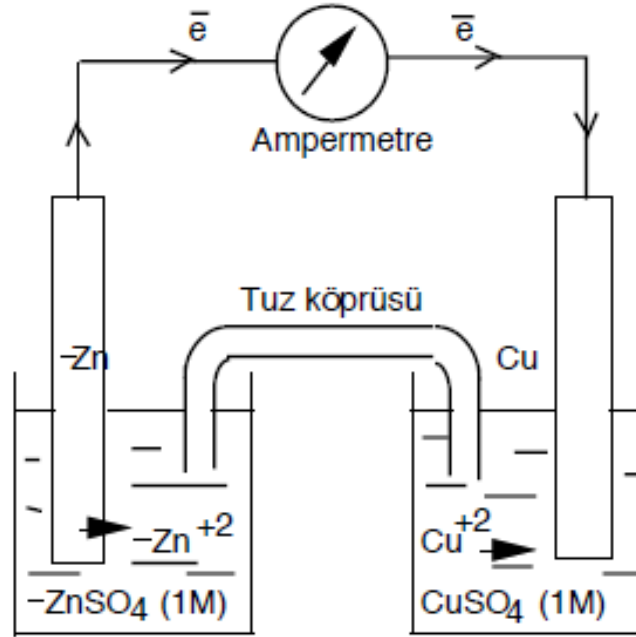
Elektrotların içinde bulunduğu çözelti, iyonların birbirine doğru yapacakları harekete olanak tanıyacak şekilde olmalıdır.



I. Kapt

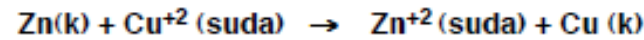
- Zn çubuk incelir
- $\text{Zn (k)} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$
- Zn çubuk dış devreye e^- verir
- Çözeltiye Zn^{2+} iyonları geçer
- Çözeltide (+) iyonlar fazlalaşır
- Tuz köprüsünden (-) iyonlar gelmeye çalışır.

Yükseltgenme Bölgesi



I. kap

II. kap



Pildeki redoks reaksiyonu

II. Kapt

- Cu çubuk dış devreden e^- alır.
- Gelen e^- ler çözeltideki Cu^{+2} iyonları ile birleşir.
- $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (k)}$
- Cu çubuk kalınlaşır.
- Çözeltideki (+) iyonlar harcandıkça (-) iyonların oranı artar.
- Tuz köprüsü boyunca (+) iyonlar gelmeye çalışır.

İndirgenme bölgesi

Hücreler (devreler)

1) Galvanik Hücre

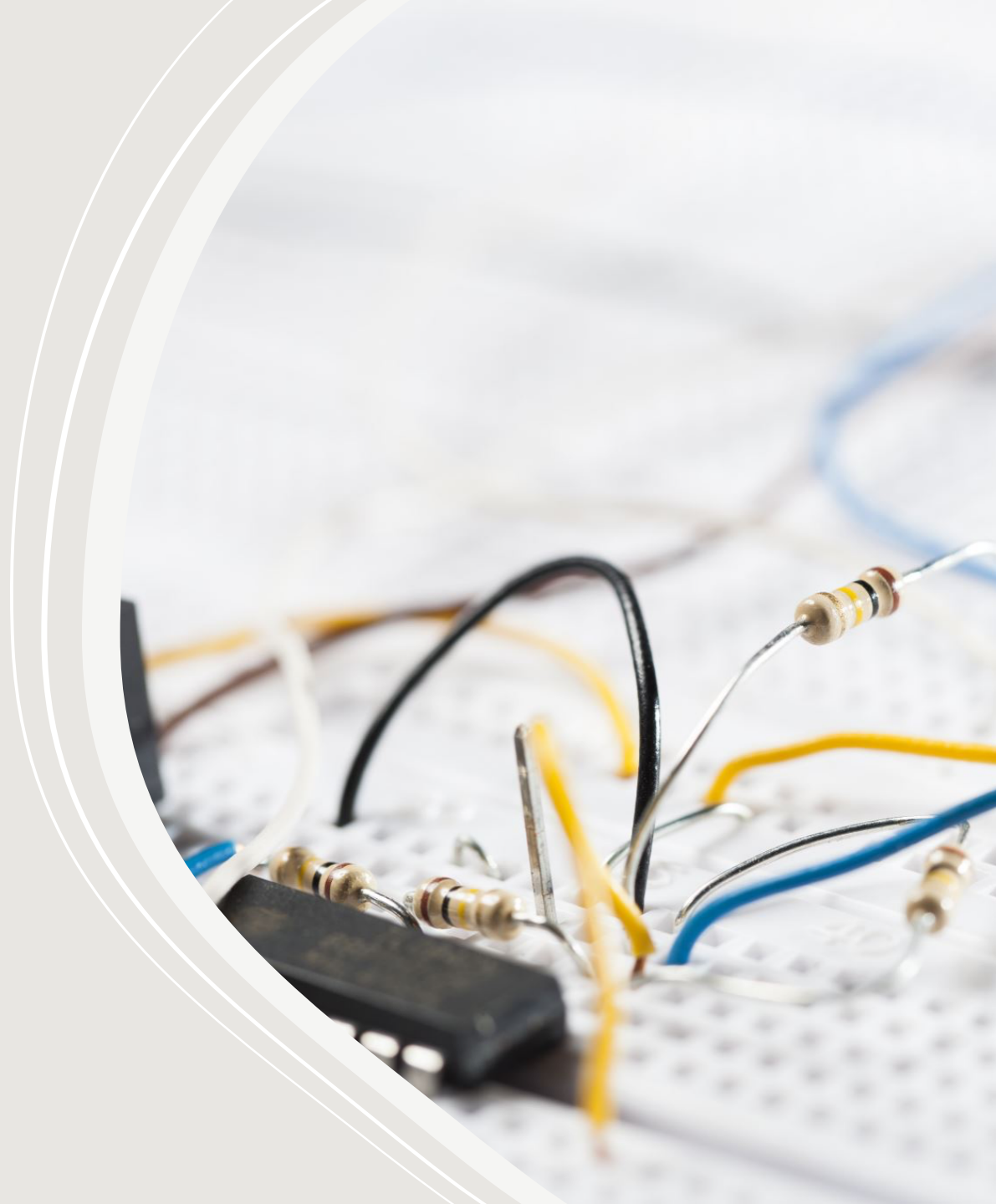
2) Elektrolitik Hücre diye ikiye ayrılır.

1) Galvanik (Voltaik) hücrede, kendiliğinden oluşan bir kimyasal reaksiyonda, elektrik akımı oluşur. Kimyasal tepkime nedeniyle oluşan enerji, elektrik enerjisine dönüştürülerek iş yapmakta kullanılır.

Kimyasal tepkime (enerji) ----- Elektriksel enerji ----- İş

2) Elektrolitik hücrede ise, dışarıdan elektrik verilerek hücrenin çalışması sağlanır.

* Bir çok hücre, deney koşullarının değiştirilmesi ile galvanik veya elektrolitik hücre olarak çalıştırılabilir.



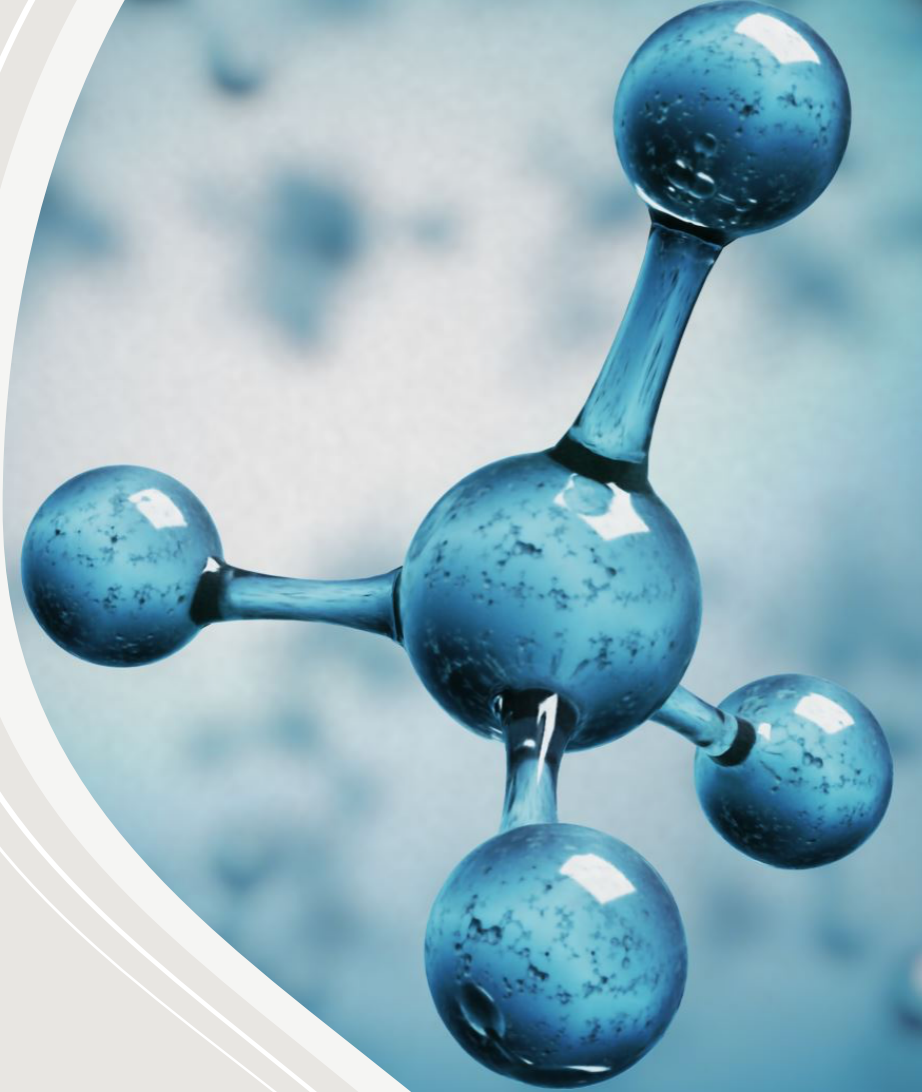
Galvanik - Elektrolitik Hücrelerin Karşılaştırılması

1) Galvanik (elektrokimyasal) hücrelerde, elektriksel enerji, kimyasal reaksiyondan oluşur ve hücreye dönüşebilir ; üretilen hücre voltajı, teorik voltajla aynıdır.

Elektrolitik hücrelerde ise, elektriksel enerji, kimyasal reaksiyonun oluşumu için kullanılır.

2) Bu iki proses, birbirinin zıt yönündedir. Her ikisinde de, indirgenme katotta, yükseltme anottadır. Ancak farklılık terminal uçlarının işaretindedir.

Elektrokimyasal (galvanik) hücrelerde, anot (-) , katot(+) fakat ,elektrolitik hücrelerde, anot (+) , katot (-) şeklindedir.



3) Galvanik hücrelerde tuz köprüsü kullanılırken, elektrolitik hücrelerde, tuz köprüsüne ihtiyaç yoktur ve her iki elektrotta aynı solüsyona direk daldırılabilir.

4) Elektrokimyasal (galvanik) hücrelerde, hücre reaksiyonu spontane (anında - sürekli) ancak elektrolitik hücrelerde, spontane değildir.



Kendiliğinden yürüyen (istemli) bir redoks reaksiyonunda (yani elektron alışverişi olan istemli bir reaksiyonda), indirgen tarafından salınan elektronlar yükseltgen olarak davranan maddeye bir tel (veya iletken) üzerinden iletilirse; ortaya reaksiyon enerjisi olarak **elektrik enerjisi** açığa çıkar.

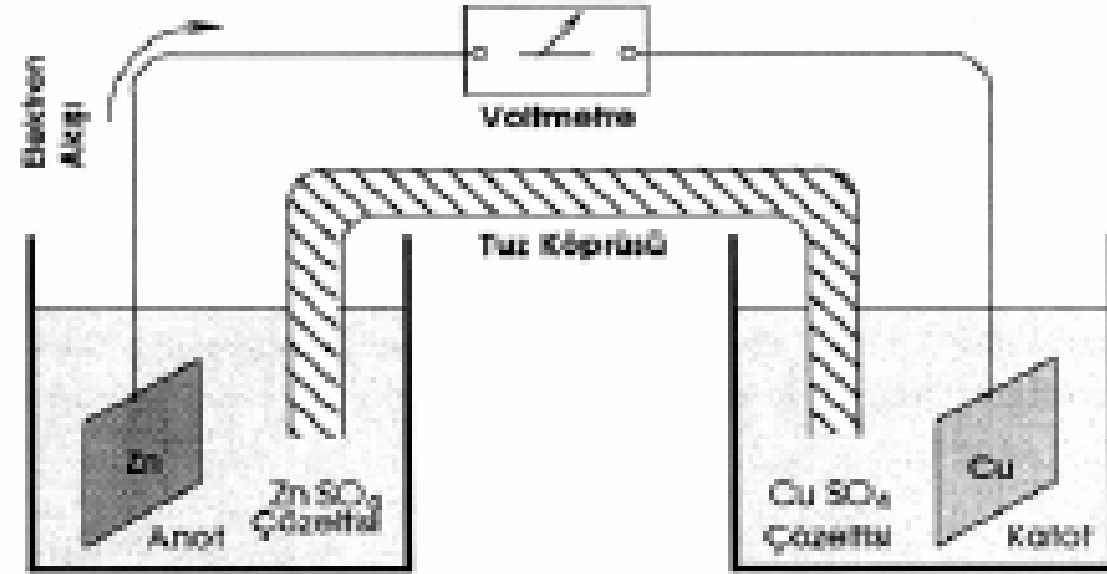


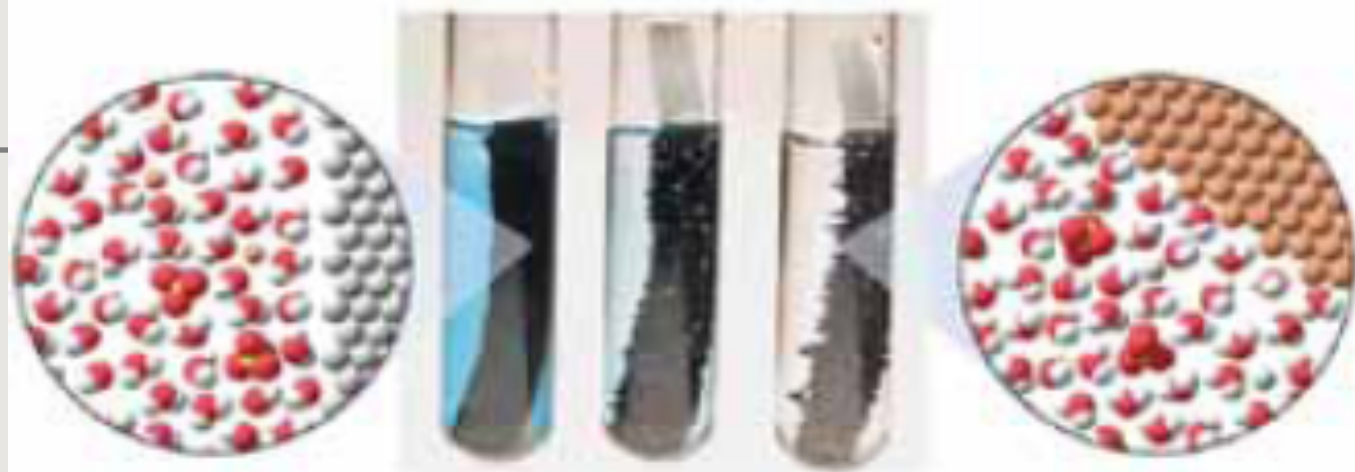
Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere **“elektrokimyasal hücre veya pil”** denir.



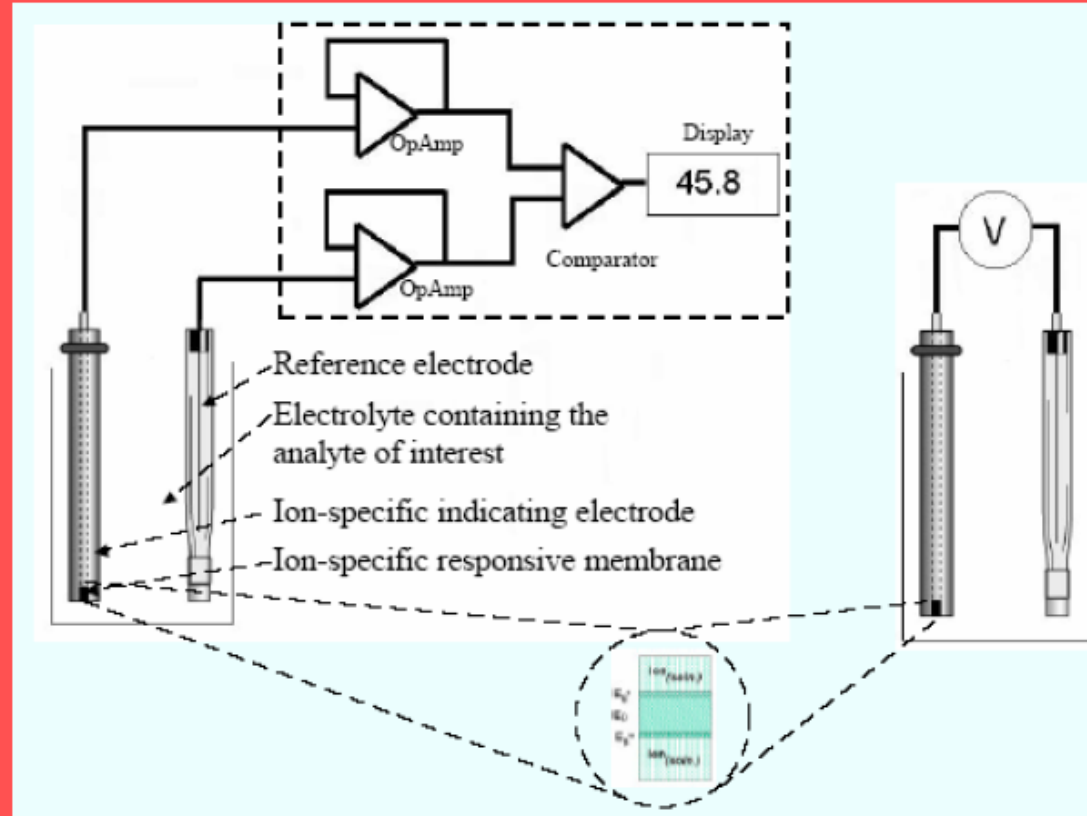
Yani reaksiyon enerjisinin bir kısmı elektrik enerjisine dönüşür.
Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere elektrokimyasal hücre veya **“pil”** denir.

- Yarı hücrelerde bir elektrot ve elektrotun daldırıldığı bir elektrolit bulunur. Şekildeki yarı hücrelerde bulunan Zn ve Cu metalleri "elektrot", ZnSO_4 ve CuSO_4 çözeltileri ise "elektrolittir".



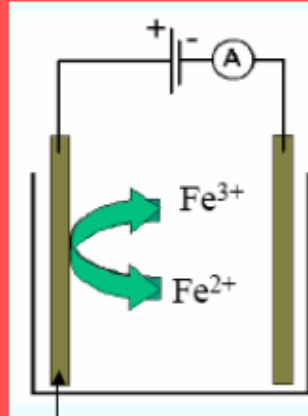


Potansiyometrik Algılayıcılara Ait Tipik Ölçüm Sistemi



Amperometrik Algılayıcılar

➤ Amperometrik sistemler, sıvı veya gaz formundaki elektro aktif maddelerin *sabit gerilim* altında geçirdikleri akımı ölçmeye dayalı voltametrik bir sistemdir.



Inert (non-reacting) electrode
e.g. platinum, palladium, or gold

- Uygulanan gerilim, çözeltideki elektrokimyasal dengenin indirgenmeden yükseltgenmeye doğru bozulmasına neden olur. Bu durumda elektrot/çözelti arayüzeyindeki yük transferi elektriksel akım olarak gözlenir.
- Amperometrik sistemlerde akım, elektrokimyasal reaksiyon hızının bir göstergesidir. **FARADAY** Kanunu ile ifade edilir.

Faraday Kanunu

$$Q = nFN = It$$

$$\frac{dQ}{dt} = I = nFA \frac{dN}{dt}$$

$$\frac{1}{nF} \int Idt = N$$

Akım, elektrokimyasal reaksiyon hızının bir göstergesidir



Sir Michael Faraday

N = analitin mol cinsinden miktarı

Q = yük

I = Akım

t = zaman

A = yüzey alanı

F = Faraday sabiti

FARADAY YASALARI :

- 1) Elektrotlarda ayrılan madde kütleleri devreden geçen akım (elektrik yükü) miktarı ile doğru orantılıdır.

$$m = k * q$$

$$q = I * t$$

$$m = k * I * t$$

- 2) Devreden belirli miktarlarda, elektrik akımı geçirildiğinde, elektrotlarda toplanan maddelerin ağırlıkları, maddelerin eşdeğer ağırlıkları ile orantılıdır.

Devreden 1 F yük geçince, her bir maddenin eşdeğer gramı açığa çıkar.

$$W = (I * t / F) * \text{eqv. agr.} = (I * t / F) * (gma / n)$$

$$1 \text{ e}^- \text{ ----- } 1.602 * 10^{-19} \text{ coulomb}$$

$$1 \text{ F 'da e}^- \text{ sayısı } 96.485 / 1.602 * 10^{-19} = 6.023 * 10^{23} \text{ Avagadro sayısı}$$

KONDÜKTOMETRİ VE İLETKENLİK

Elektrolit çözeltilerin elektrik akımını iletmeleri üzerine kurulmuş olan metotlar topluluğuna kondüktometri denir. Bir elektrolit çözeltisinin elektrik akımını iletmesi, iyonların kendi yükünden farklı yükteki elektrotlarla

(katyonlar katoda, anyonlar anyona) göç etmeleriyle olur. Benzer şekilde, erimiş tuzlar ve kolloidal sistemlerde elektrik akımını iletirler.

* Kondüktometrik ölçümler

1. Direk iletkenlik ölçümü
(elektrotlar gibi)

2. İletkenlikle kondüktometrik titrasyonlar (K_a 'nın tesbiti gibi)

Elektrolit içeren çözeltilerde, pozitif yüklü parçacıkların katoda, negatif yüklü parçacıkların anoda hareket etmesiyle ; elektrik iletkenliği ortaya çıkar.

İletkenlik , G ile gösterilir.

$$G = 1 / R$$

$$R = \text{direnç (ohm)}$$

İletkenlik, çözeltide bulunan yüklü parçacıkların sayısına bağlıdır. Bunun yanı sıra, parçacığın taşıdığı yük ve hareketliliği de (H^+ , Al^{+3} gibi) iletkenliği etkiler.

Direncin birimi, R ---- ohm

İletkenlik birimi , G ---- $ohm^{-1} = mho =$
siemens

Ohm yasasına göre,

$$E = I * R \quad \text{-----} \quad R = E / I$$

$$1 / R = I / E \quad \text{---} \quad 1 / R = G$$

İletkenlik

İletkenlik , potansiyel başına oluşan akımdır.

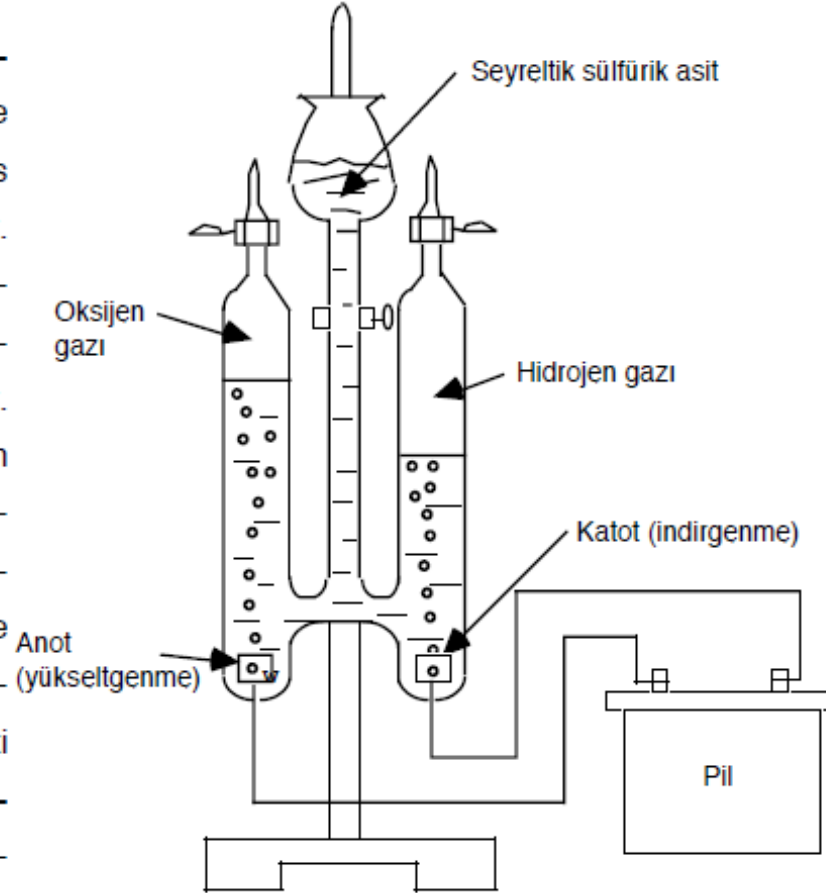
İletkenlik ölçümü, analiz yöntemi olarak kullanılırsa, son derece sınırlı kullanımdadır. Çünkü özgül değildir. Titrasyon yaparken kullanılabilir.

* İletkenlik ölçümleri için,
elektriksel güç kaynağı,
çözelti için bir hücre ve
çözeltinin direncini bulmak için bir WHEATSTONE köprüsüne
ihtiyaç vardır.

6. ELEKTROLİZ

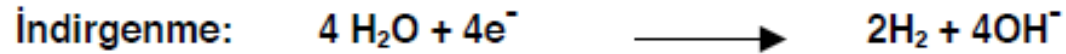
Kendiliğinden oluşmayan redoks reaksiyonlarının, **bir dış kaynaktan sağlanan elektrik enerjisi** ile oluşturulması işlemi "**elektroliz**" olarak adlandırılır. Elektrokimyasal pillerde kullanılan terimler ve işleyiş biçimi elektrolizde de geçerlidir. Ancak tek fark devreye bir üre-

teç bağlanarak **dışarıdan elektrik enerjisi sağlanması** ve sağlanan enerji ile bir redoks reaksiyonu oluşturulmasıdır. Elektroliz sırasında gerçekleşen reaksiyonun ΔE° değerinin **negatif** olması gerekir. Çünkü bu olay kendiliğinden oluşmaz. Bir elektroliz düzeneğinde, elektrokimyasal pilde olduğu gibi bir **katot** ve **anot** bulunur. **Katot** dış devreden e^- alarak elektrolitteki **indirgenmeyi** sağlar. **Anotta** ise dış devreye e^- verebilmesi için elektrolitte bir **yükseltgenme** olur.



Şekil 12.4. Suyun elektrolizi, suyu H_2 ve O_2 'e ayırmak için elektrik akımının kullanılması. H_2 'nin hacminin, O_2 'nin hacminin iki katı olduğuna dikkat ediniz.

Şekil 12.4'te suyun elektrolizi görülmektedir. Burada iki platin elektrot suyun içine batırılmıştır. Elektrik iletmesini sağlamak amacıyla suya çok az miktarda elektrolit (H_2SO_4) eklenmiştir. Elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmış ve



yarı-reaksiyonları oluşumu sağlamıştır. Elektronlar, elektrik kaynağından elektrotlardan birine doğru hareket ederler ve bu elektrodu negatif yüklerler. Bu elektrot katot elektrodu olup indirgenme yarı reaksiyonu için elektron sağlar. Su molekülleri, katotta indirgenerek hidrojen gazı oluştururlar. Güç kaynağı diğer elektrot aracılığıyla elektronları çeker ve elektrot pozitif yüklenerek anodu oluşturur. Anotta su molekülleri oksijene yükseltgenir. Elektroliz işlemi ile genellikle **bileşikler elementlerine ayrıştırılır**. Önemli pek çok madde elektroliz ile üretilir. Örneğin; **klor, sodyum hidroksit, hidrojen** gibi maddelerin üretimi tuzlu suyun elektrolizi ile yapılır. Ayrıca elektroliz ile **metaller saflaştırılabilir** ve **metal kaplamalar** yapılır.

Elektrokimyasal Hücrelerin Uygulaması

Piller

- Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren aletler

Birincil Hücreler

- Geri dönüşümsüz elektrokimyasal hücre
- Yeniden şarj edilemeyen elektrokimyasal hücre

İkincil Hücreler

- Geri dönüşümlü elektrokimyasal hücre
- Yeniden şarj edilebilir elektrokimyasal hücre

Piller

Birincil Hücreler

"kuru" pil & alkali pil 1.5 v/pil

civa pili 1.34 v/pil

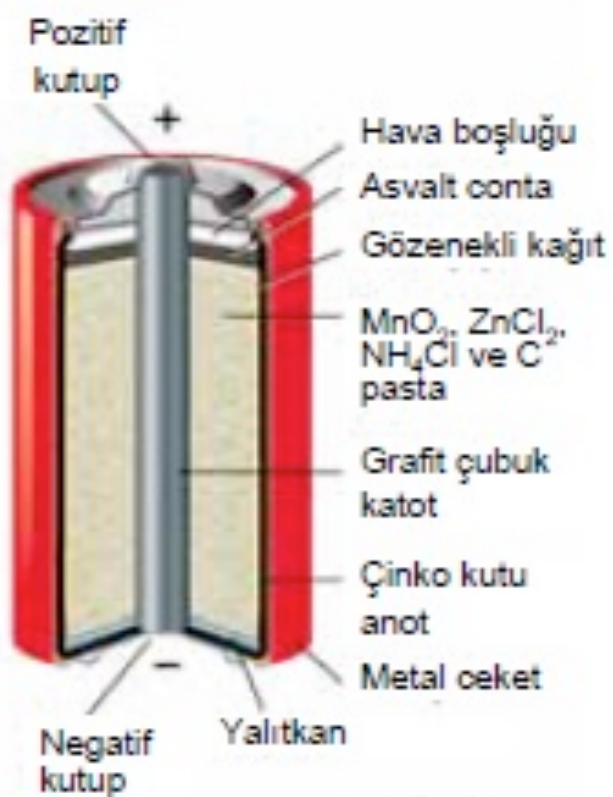
yakıt pili 1.23v/pil

İkincil Hücreler

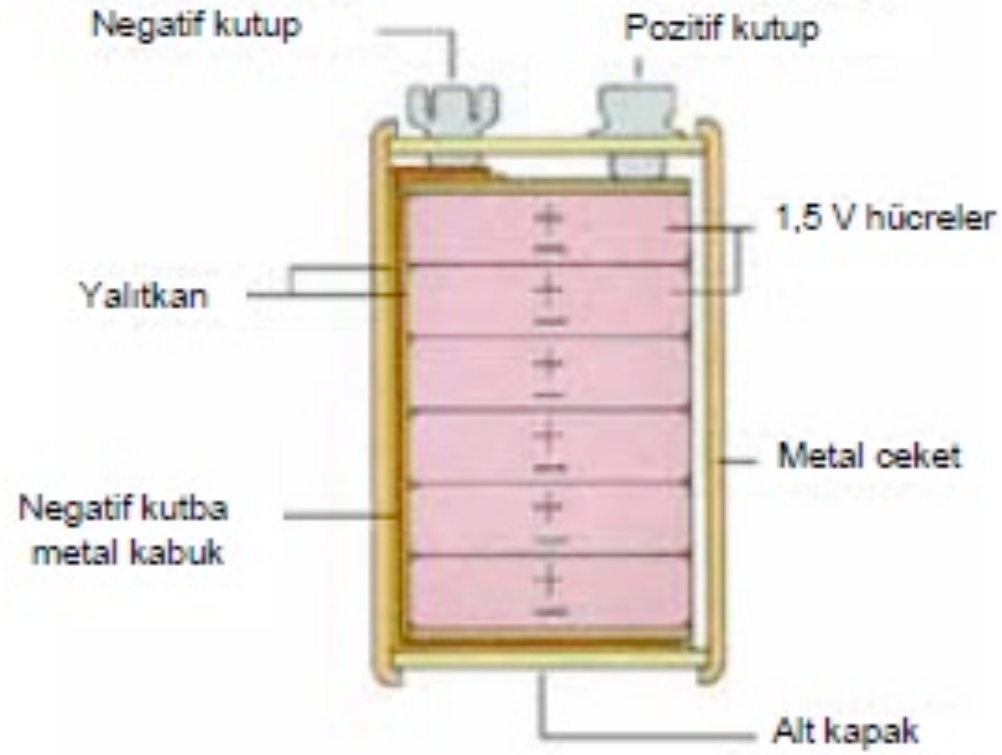
kurşun-asit (otomobil aküsü) 2 v/akü

NiCad 1.25 v/pil

“Kuru” Pil

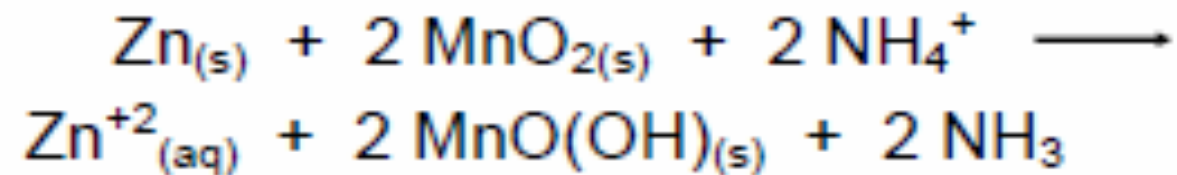


“Kuru” Pil



“Flaş Işık” Pilleri

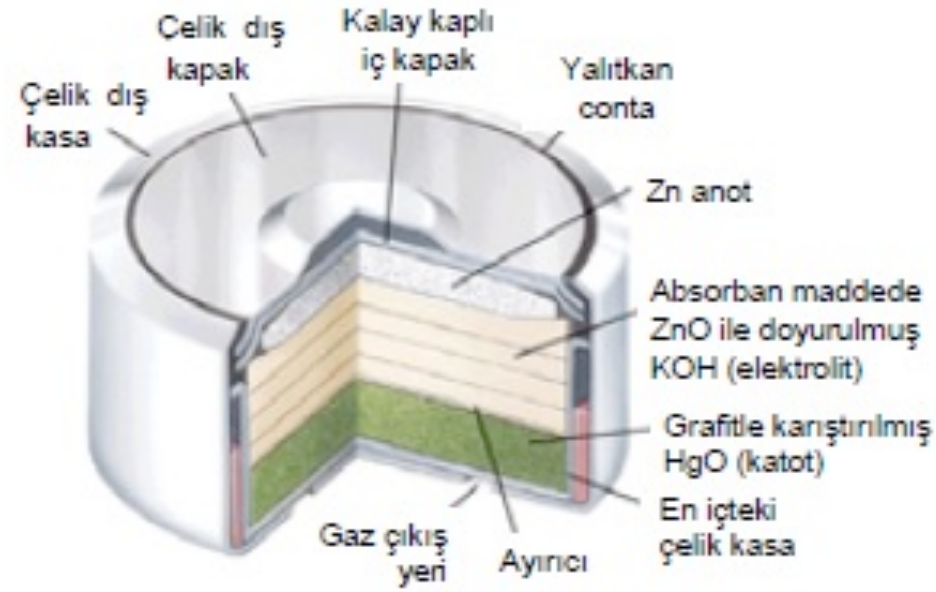
“Kuru” Pil



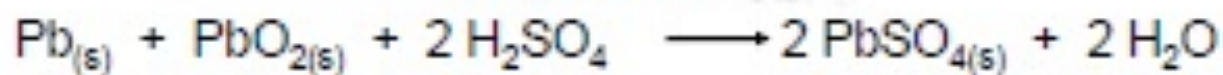
Alkali Pil



Civa Pilleri



Kurşun-Asit (Otomobil Aküleri)



Nikel-Kadmiyum (Ni-Cad)

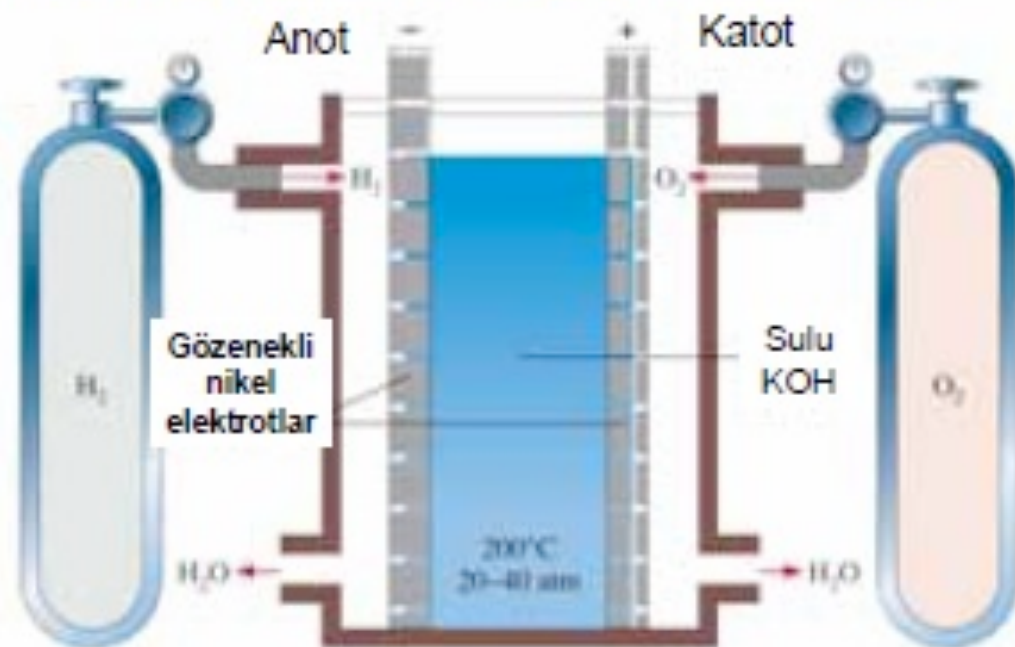


NiCad 1.25 v/pil



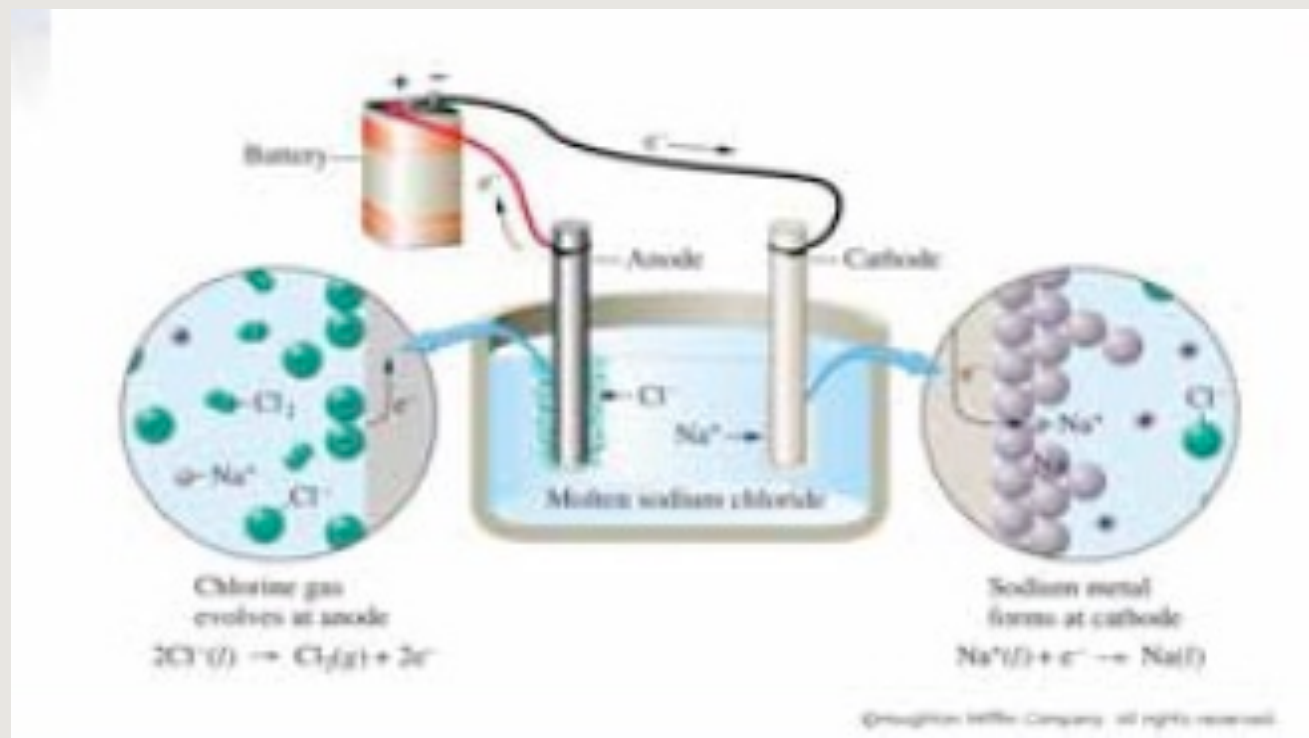
PHOTO: WIKIMEDIA COMMONS

Hidrojen-Oksijen Yakıt Pili

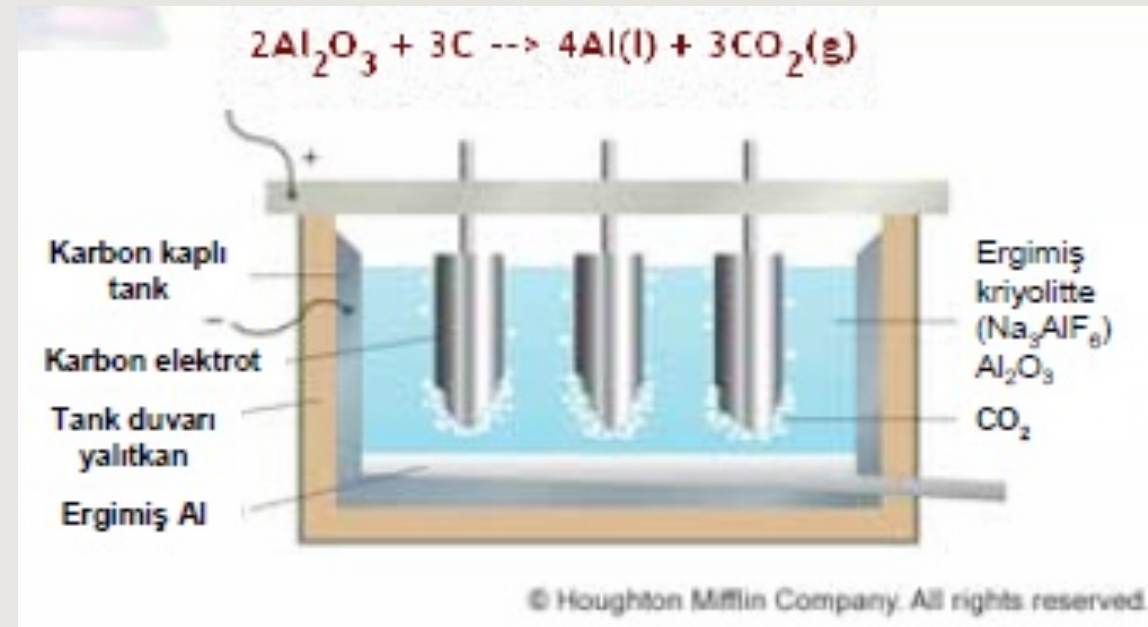


© Houghton Mifflin Company. All rights reserved.

Elektroliz



Alüminyum Üretimi (Hall Prosesi)



Elektrolitik Kaplama

