

Elektrokimyaya Giriş

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesiyle bir kimyasal tepkime oluşturulmasını ya da kimyasal tepkime sonucu elektrik enerjisi üretilmesini inceleyen bilim dalıdır. Bu tepkimeler redoks (yükseltgenme-indirgenme) tepkimeleridir. Çünkü elektrokimyasal hücrelerde elektron aktarımına ihtiyaç vardır. Elektrokimyasal hücre, içersine iki adet elektrot daldırılmış çözelti ya da erimiş tuz ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede veya hücrelerde bulunan çözelti incelenen maddelere aittir. Yani yükseltgenen ve indirgenen maddeler incelenen maddelerdir. Hücrede bulunan iyon ya da molekül haldeki madde katottan elektron alarak indirgenir. Yine hücrede bulunan ikinci bir elektrot olan anotda iyon, molekül ya da elektrodun kendisi elektron vererek yükseltgenir. Böylece dış devreden elektronların iletilmesiyle akım sağlanır. Elektrotları birbirine bağlayan metalik devredeki elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Çözelti veya erimiş tuz içindeki elektrik yükü ise iyonlar tarafından taşınır. Elektrokimyasal hücreler galvanik ve elektrolitik olarak sınıflandırılmaktadır. Elektrik akımı oluşturmak üzere kimyasal tepkimelerin kendiliğinden oluştuğu hücrelere galvanik veya voltaik hücreler (pil) denilmektedir. Elektrolitik hücrelerde ise olay kendiliğinden değil elektrik enerjisi vererek gerçekleştirilir.

Elektrokimya ilk olarak 19.yüzyılda bir bilim dalı olarak Humphry Davy ve Michael Faraday tarafından ortaya konmuştur. Hermann Helmholtz ve Walther Nernst ise elektrot potansiyeli ve

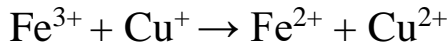
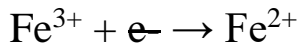
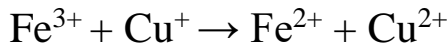
elektrokimyasal polarizasyon kavramlarını geliştirmişlerdir. 1920’de Walther Nernst’in çalışması Nobel ödülü almıştır. Damlayan civa elektrotunun keşfiyle birlikte Jaroslav Heyrovsky tarafından polarografik yöntemler bulunmuş ve geliştirilmiştir. 2019 yılında ise Nobel Kimya Ödülü (John Goodenough, Stanley Whittingham ve Akira Yoshino), Lityum-iyon piller üzerine yaptıkları araştırmaya verilmiştir. Günümüzde bilgisayar kontrollü elektrokimyasal cihazlarla (potansiyostat) malzeme biliminden biyofiziğe varan çok değişik alanlarda araştırmalar yukarıdaki söz konusu buluşlar sayesinde yapılmaktadır.

Örneğin, soy metallerin dışındaki bütün metaller doğada sürekli bir aşınmaya (korozyon) uğrar. Bu aşınmanın nedeni ise elektrokimyasal yüzey olaylarıdır. Metallerin paslanması (Metallerden çeşitli şekillerde faydalanmak için elementel hale getirilirler, bu hal kararsızdır ve korozyona uğrayınca kararlı hale geçerler), mermer üzerine asit döküldüğünde oluşan aşınma korozyona örnek verilebilir. Elektrolitler canlı fizyolojisinde çok önemli roller oynar. Bir insan hücresinin içerisinde KCl elektroliti, dışında ise NaCl elektroliti vardır. Örneğin, iki elektrolit çözeltisini ayıran her bir kalp hücre zarında elektrolitlerin geçişleri neticesinde, elektriksel denge değişir (zarın bir yüzeyi diğerine göre farklı yüklenir) ve kalp elektrik üretici gibi davranır. Böylece kalp, ölçülebilir elektriksel gerilimler (2 mV kadar) üretir. EKG, bu gerilimden yararlanarak çekilir. Piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sistemlerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı

olarak kullanılmaktadırlar. Bazı metallerin saf eldesi (elektroliz) veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da (elektrodepozisyon) elektrokimyasal yöntemlerle yapılabilir.

Yükseltgenme/İndirgenme (Redoks) Tepkimeleri

Bir tepkimede iki tür arasında elektron alış veriş oluyorsa bu tür tepkimelere indirgenme yükseltgenme tepkimeleri denir. Elektron alan tür indirgenir, elektron veren tür yükseltgenir. Elektron alış verişini göstermek için tepkime yarı tepkimelere ayrılır.



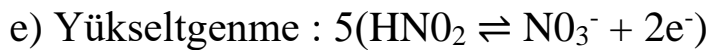
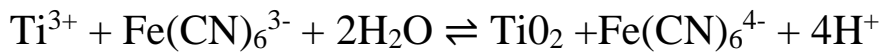
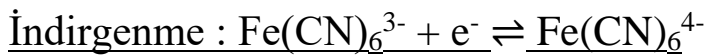
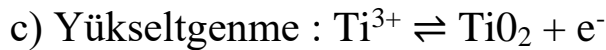
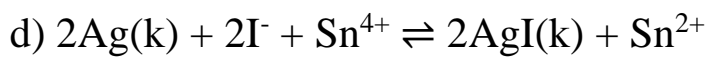
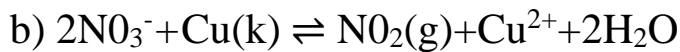
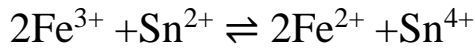
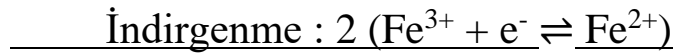
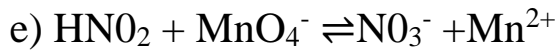
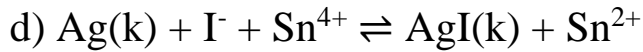
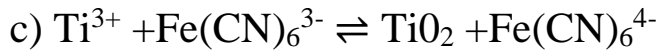
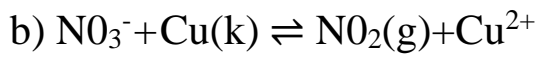
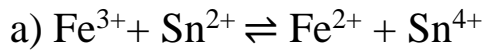
İndirgen elektron vericisidir. Kendi yükseltgenirken diğer türün indirgenmesine sebep olur. Yükseltgen elektron alıcısıdır. Kendi indirgenirken diğer türün yükseltgenmesini sağlar.

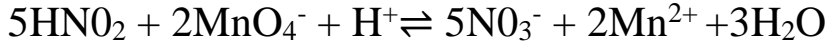
Redoks tepkimelerini denkleştirme

1. 2 yarı tepkime yazılır.
2. Her bir yarı tepkime ayrı ayrı denkleştirilir önce indirgenen ve yükseltgenen atomlar denkleştirilir. Yükseltgenme veya indirgenmeyi göstermek için elektron eklenir. Yükleri denkleştirmek için asidik ortamda H^+ eklenip diğer tarafa su eklenir, bazik ortamda OH^- eklenip diğer tarafa su eklenir sonra da kütle ve yüklerin denk olup olmadığı kontrol edilir.

3.Yarı tepkimeler birleştirilir. Alınan verilen elektron sayısı eşit olacak şekilde toplanır.

Örnek : Aşağıdaki tepkimeler için denkleştirilmiş net iyonik eşitlikleri yazınız. Denkleştirmek için gerektiğinde H^+ ve/veya H_2O kullanınız.





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

Elektrokimyasal

Hücreler

Bir elektrokimyasal hücre, her biri bir elektrolit çözeltisine daldırılmış, **elektrot** adı verilen iki iletken içerir. Bu iki elektrot bazen aynı çözeltiye de daldırılabilir. Bizim ilgileneceğimiz hücrelerin çoğunda, iki elektrodun daldırıldığı çözeltiler farklıdır ve reaktifler arasındaki doğrudan tepkimeyi önlemek için birbirinden ayrılmalıdır. Karışmayı önlemek için, çözeltiler arasına bir tuz köprüsü konulur. Bir elektrolit çözeltisinden diğerine elektrik, tuz köprüsünden bir yöne potasyum iyonlarının ve diğer yöne klorür iyonlarının göçüyle iletilir. Aynı zamanda, bakır metali ve gümüş iyonları arasında doğrudan temas önlenir.

Anotlar ve Katotlar

Anot : Bir galvanik veya elektrolitik hücrede yükseltgenmenin olduğu elektroda denir.

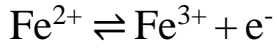
Anot tepkimelerine örnekler:

$\text{Cu(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ Bu tepkime, yalnız bakır elektrotta olur.

Aşağıdaki yarı-tepkimelerin hepsi inert elektrotta gerçekleşir.

$\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ Elektrot üzerinden devamlı $\text{H}_{2(\text{g})}$ geçirilir. ($\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons$

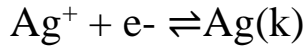
$\text{H}_{2(\text{aq})}$ ve $\text{H}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)



H₂O \rightleftharpoons **O_{2(g)}** + **4H⁺** + **4e⁻** Çözeltide anodun yükünü hafifletecek veya oksijenden daha kolay yükseltgenecek bir tür yoksa su molekülü tepkimeye girer. Böylece anodun yükü hafifler.

Katot : Bir galvanik veya elektrolitik hücrede indirgenmenin olduğu elektroda denir.

Katot tepkimelerine örnekler:



$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu(k)}$ (altın, platin gibi inert (soy metaller) elektrot olarak kullanılır, inert elektrotta bakır toplanır)

$\text{AgCl} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag(k)} + \text{Cl}^{-}$ (inert elektrotta gümüş birikir, iki basamakla yürür. $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-}$ ve $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag(k)}$)

$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (Bu yarı-tepkime, H⁺ dan daha kolay indirgenabilen iyon yoksa görülür).

$\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ inert bir elektrotta gerçekleşir.

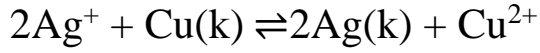
$\text{IO}_4^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{IO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O}$ Bu tepkimede anyon indirgenmektedir. +7 yüklü iyot atomu, +5 yüklü iyot atomuna indirgenir. Sadece katyonlar değil anyonlar da indirgenebilmektedir.

$\text{NO}_3^{-} + 10\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{NH}_4^{+} + 3\text{H}_2\text{O}$ Bu tepkimede, +5 yüklü azot atomu, +3 yüklü azot atomuna dönüşmektedir.

Elektrokimyasal hücre çeşitleri

Elektrokimyasal hücreler galvanik ve elektrolitik olarak ikiye ayrılır. Bununla birlikte hücreler tersinir veya tersinmez şeklinde de sınıflandırılabilir. Galvanik hücre, elektrik enerjisi depolar. Bu

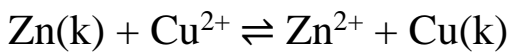
enerjinin kaynağı kendiliğinden olan redoks tepkimesidir. Aşağıdaki Şekil 1 deki hücre için kendiliğinden olan tepkime:

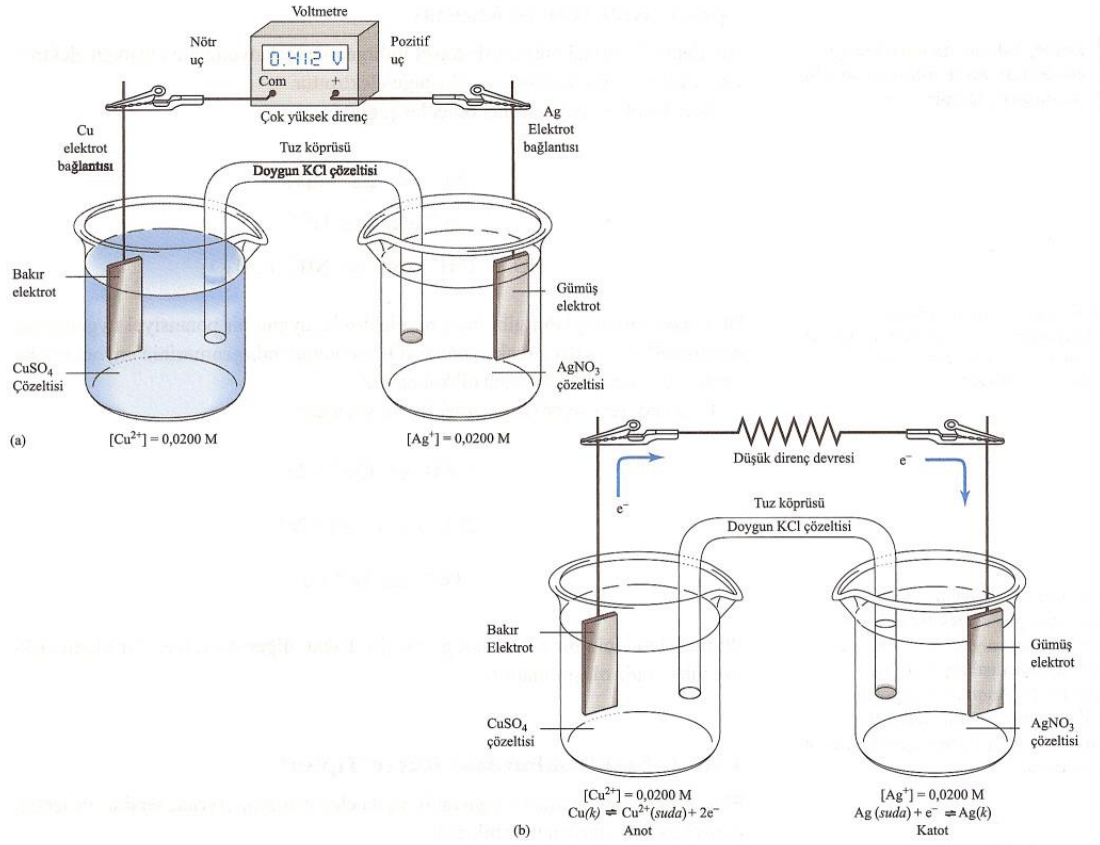


Galvanik hücreler veya piller iki farklı şekilde enerji üretirler.

- 1) Kendiliğinden meydana gelen redoks tepkimeleri üzerine kurulan hücreler veya piller,
- 2) Derişim dengeleme tepkimeleri üzerine kurulan hücreler veya piller.

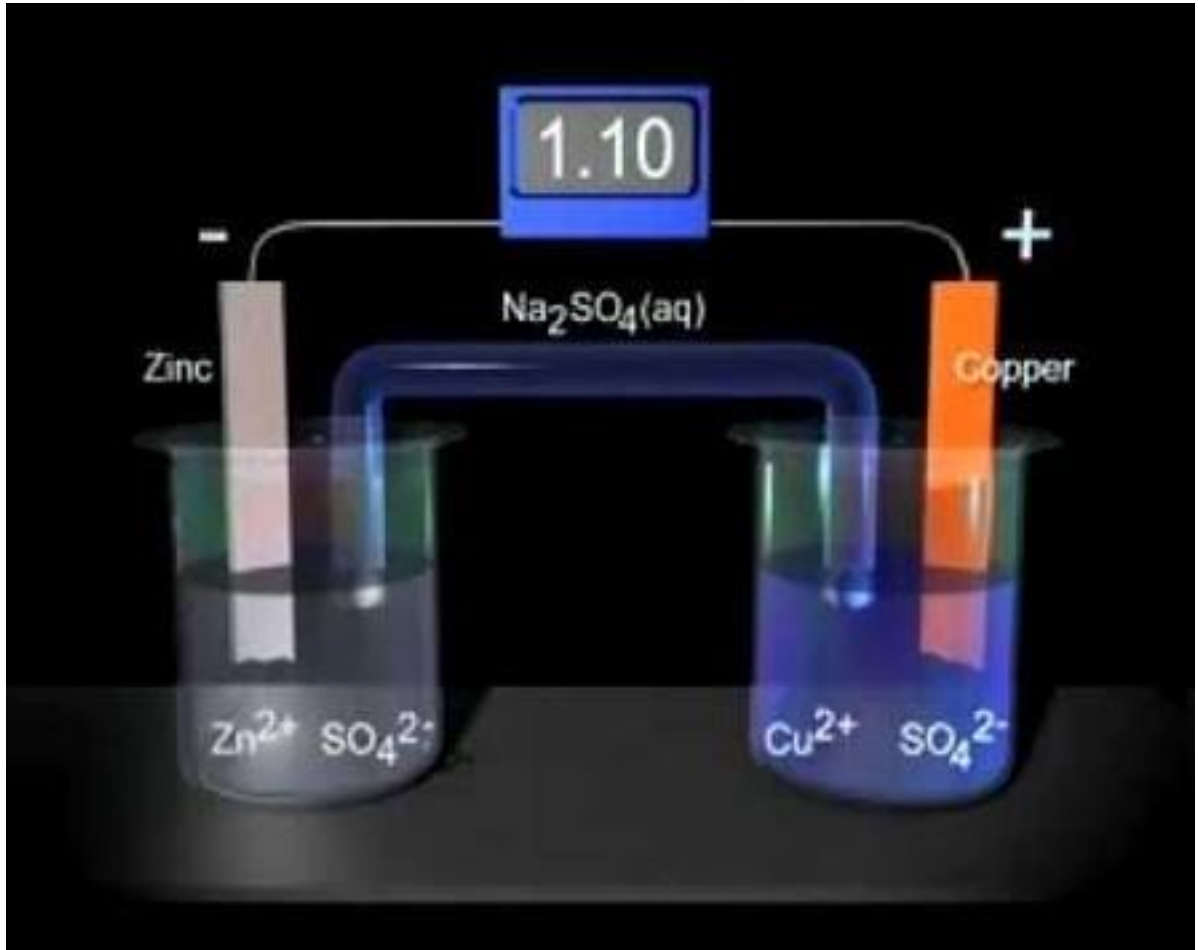
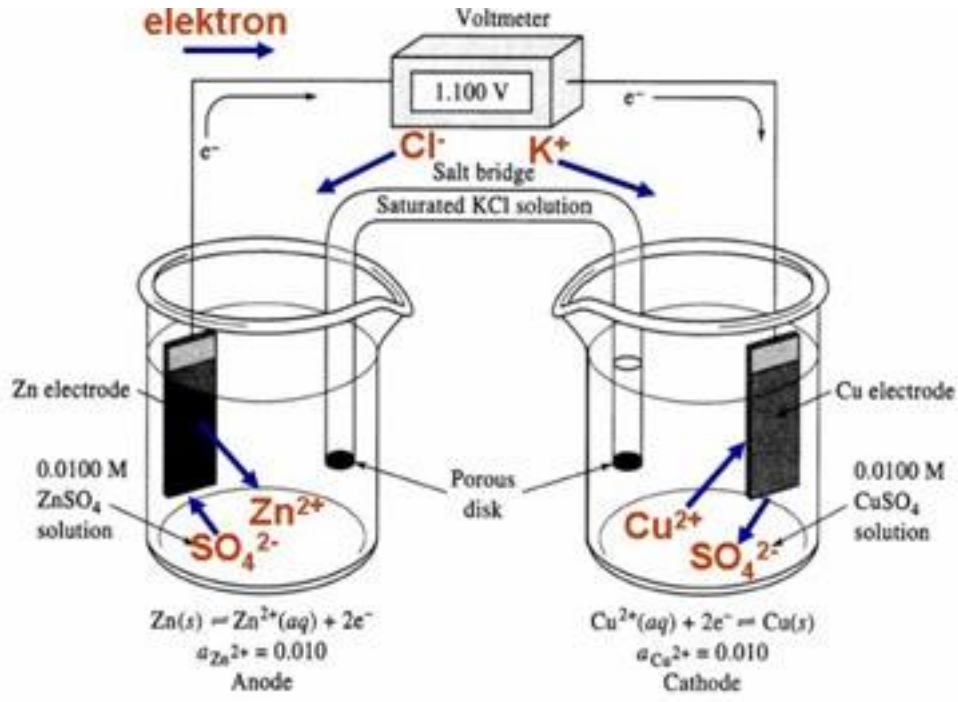
Galvanik pillerin kendine göre potansiyelleri vardır. Bu potansiyele elektromotor kuvveti (EMK) denir. Bu galvanik hücrede tepkimenin sağa kayma meylini gösterir. Şekil 2.de Zn-Cu pilinde, bakır ve çinko elektrotlar aktiviteleri tam 1 M olan çözeltilerine daldırıldığında, pilden 1,100 V luk potansiyel elde edilir. Bu değer tepkime başladığında düşmeye başlar, enerji alındığı sürece düşmeye devam eder ve denge halinde sıfır olur.



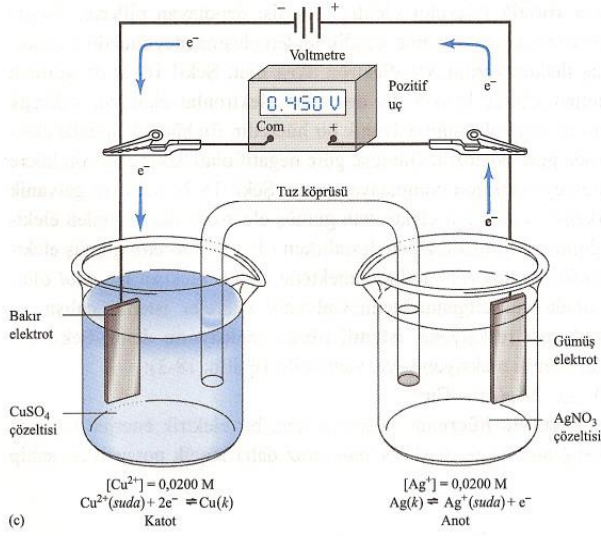


Şekil 1. a) Devre açıkken galvanik hücre; b) Galvanik hücre iş yaparken.

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.



Şekil 3.Elektriksel veya galvanik Zn-Cu pili

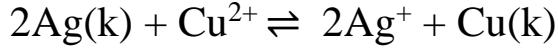


Şekil 3. Elektrolitik (elektroliz) hücre

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

Elektrolitik hücre elektrik enerjisi harcar. Tepkimenin gerçekleşmesi için dışarıdan enerji verilir. Yukarıdaki hücre, 0,412 V' dan biraz daha büyük potansiyele sahip bir pilin pozitif olan gümüş elektrodu güçlü bir doğru akım kaynağının pozitif ucuna bağlanır ve pozitif yük fazlalığı atılmak istenir. Anotta, Ag(k) metali Ag⁺ iyonuna yükseltgenirken (yani gümüş atomundan gümüş iyonları yükseltgenerek çözeltilmeye geçer) sağlanan elektronlar, akımı devam ettirir; elektronlar pozitif elektroda akar. Doğru akım kaynağının negatif ucunun da pilin bakır elektroduna bağlanmasıyla daha fazla negatif yüklenmiş olur. Böylece çözeltideki bakır iyonlarını elektroda çeker ve metalik hale getirir. Bakır elektrotta toplanır. Burada, akımın yönü terstir ve elektrotlardaki tepkimeler de ters yöne doğrudur. Dış voltaj kaynağının negatif ucu elektronca zengin olduğu için elektronlar, bu uçtan bakır elektroda doğru akar. Bakır elektrotta Cu²⁺

iyonu Cu(k) haline indirgenir. Elektrolitik hücrede akım yönü ve tepkimeler galvanik hücreye göre terstir. Gümüş elektrot anot, bakır elektrot da katot olmaya zorlanmıştır. Galvanik hücrenin voltajından daha yüksek bir voltaj uygulandığında, hücre tepkimesi, istemli hücre tepkimesinin tersidir:

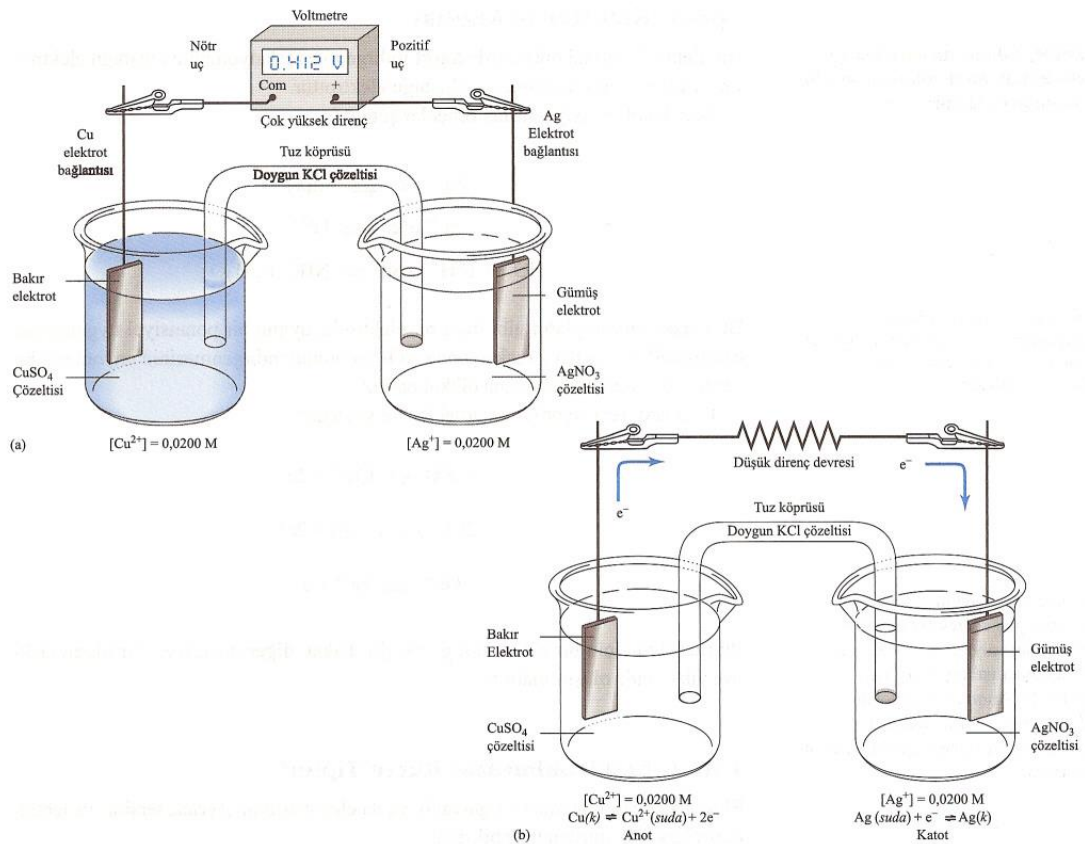


Akımın yönü değiştirmekle elektrotlarda oluşan tepkime tersine çevrilirse bu tür hücreye tersinir hücre denir.

Akımın yönü ters yöne çevrildiğinde elektrotlarda farklı tepkime oluşursa hücre tersinmezdir.

Hücrenin şematik gösterimi

Şekil 1. deki pilin şematik gösterimi,



Ag elektrot katot olduğunda,

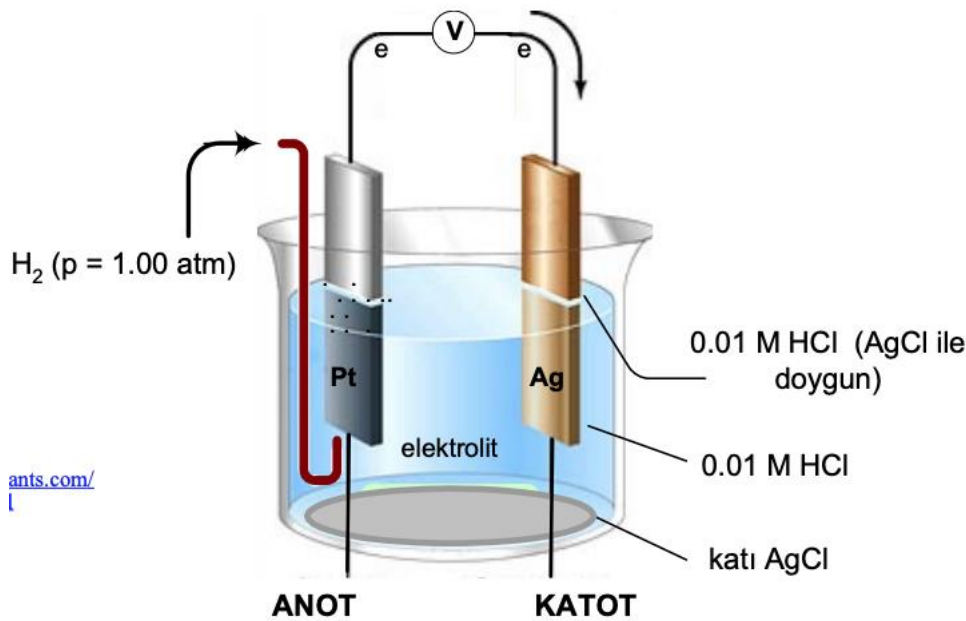
$\text{Cd(k)} \text{ I } \text{CdCl}_2(\text{aq}) (\text{xM}) \text{ II } \text{AgNO}_3(\text{aq}) (\text{xM}) \text{ I } \text{Ag(k)}$

I bir elektrot ve çözeltisi arasındaki faz sınırı veya 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.

Şekil 2. Deki pilin şematik gösterimi,

$\text{Zn I ZnSO}_4 (a_{\text{Zn}} = 1,00 \text{ M}) \text{ II } \text{CuSO}_4 (a_{\text{Cu}} = 1,00 \text{ M}) \text{ I Cu}$

İki elektrot aynı çözeltiye daldırıldığında, yani tuz köprüsü olmadığında iki düşey çizgi konulmaz. İki farklı çözelti birbirinden virgül ile ayrılır.



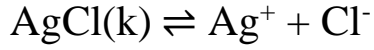
Şekil 4. Sıvı-sıvı temas yüzeyi olmayan galvanik hücre

http://besergil.cbu.edu.tr/eak_1_2_hucre_pot.pdf

Bu pilin şematik gösterimi,

$\text{Pt I H}_2(\text{doy}), \text{HCl} (0,01 \text{ M}), \text{Ag}^+ (1,8 \times 10^{-8} \text{ M}) \text{ I Ag}$

Gümüş iyonunun molar derişimi çözünürlük çarpımından bulunmuştur. Klorürün molar derişim 0,01 M olduğu için gümüş iyonunun derişimi yukarıdaki değeri bulunmuştur.



$$K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

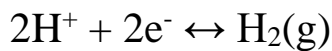
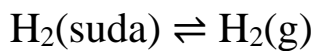
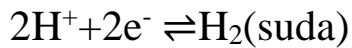
$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-10} / 1,0 \times 10^{-2} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Elektrot Potansiyelleri

Bir elektrokimyasal hücrede elektrot potansiyeli elektrodun sahip olduğu e^- alma veya verme eğilimidir.

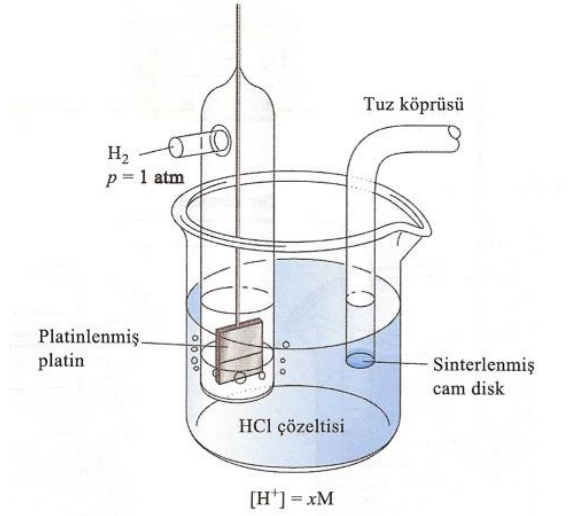
Hücrede katot ile anot arasında potansiyel farkı oluşur, tepkime ilerledikçe potansiyel farkı azalır ve dengede sıfır olur. Voltmetrede hücre potansiyeli okunur. Yarı hücre potansiyeli okunamaz. Yarı hücre potansiyellerinin eldesinde elektrot potansiyeli bilinen referans elektrotlar kullanılır. Elektrot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

Standart hidrojen referans elektrodu, SHE



Hidrojen elektrot diğeri yarı hücreye göre anot veya katot olarak davranabilir. Standart hidrojen elektrotun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır kabul edilir. Hazırlanması oldukça zor bir

elektroddur. Rutin ölçümler için daha uygun olan birkaç referans elektrot da geliştirilmiştir.



Şekil 5. Standart Hidrojen Elektrodu

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

Yarı-hücre potansiyelleri Nernst eşitliği ile hesaplanmaktadır.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Nernst eşitliği

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

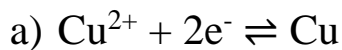
Örnek: Asağıdaki çözeltilere daldırılmış bir bakır elektrodun potansiyelini hesaplayınız.

a) 0,0440 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

b) CuCl ile doyurulmuş 0,0750 M NaCl

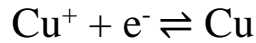
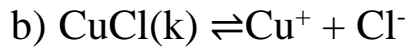
c) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ile doyurulmuş 0,0400 M NaOH

d) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ yönünden 0,0250 M ve NH_3 yönünden 0,128 M çözelti. ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ için $\beta_4 = 5,62 \times 10^{11}$).

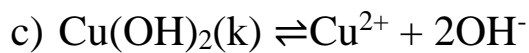


$$E^{\circ} \text{ Cu}^{2+} / \text{Cu} = + 0,337 \text{ V}$$

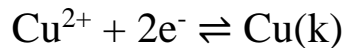
$$E_{\text{Cu}} = + 0,337 - (0,0592 / 2) \log 1 / 0,0440 = + 0,297 \text{ V}$$



$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}} &= + 0,521 - 0,0592 \log 1 / [\text{Cu}^+] = +0,521 - 0,0592 \log 1 / K_{\text{çç}} / [\text{Cl}^-] \\ &= +0,521 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] / K_{\text{çç}} = +0,521 - 0,0592 \log (0,0750 / 1,9 \\ &\times 10^{-7}) = +0,521 - 0,0592 (5,596) = + 0,1897 = + 0,190 \text{ V} \end{aligned}$$



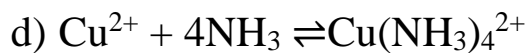
$$K_{\text{çç}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$



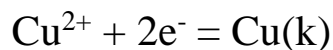
$$E_{\text{Cu}} = + 0,337 - 0,0592/2 (\log 1 / [\text{Cu}^{2+}]) = +0,337 - 0,0592/2 (\log 1 / K_{\text{çç}} / [\text{OH}^-]^2)$$

$$E_{\text{Cu}} = + 0,337 - 0,0592/2 \log [\text{OH}^-]^2 / K_{\text{çç}} = 0,337 - 0,0298 \log (0,0400)^2 / 4,8 \times 10^{-20}$$

$$E_{\text{Cu}} = + 0,337 - 0,489 = - 0,152 \text{ V}$$



$$\beta_4 = [\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 = 5,62 \times 10^{11}$$



$$E_{\text{Cu}} = +0,337 - 0,0592/2 \log 1 / [\text{Cu}^{2+}] = + 0,337 - 0,0592/2 \log \beta_4 [\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}]$$

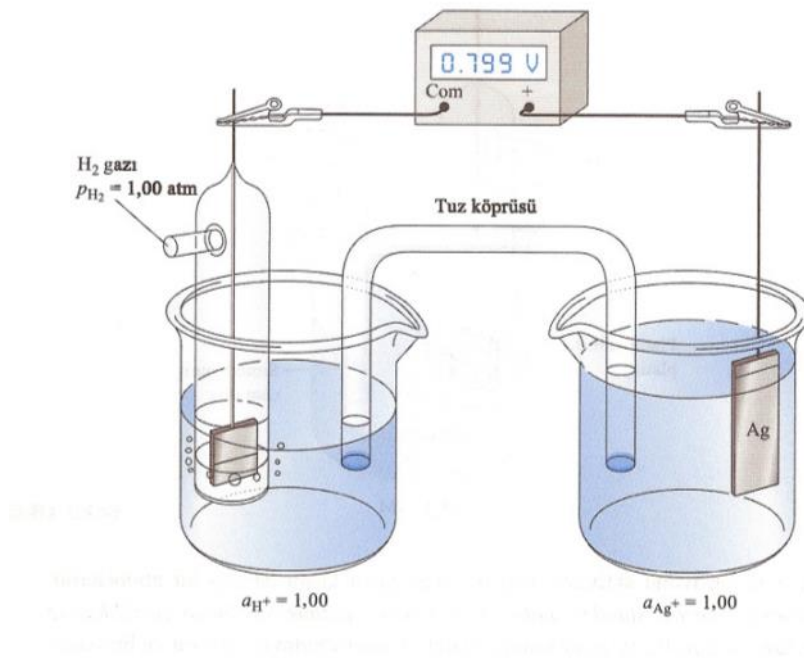
$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}} &= +0,337 - 0,0592 / 2 \log (5,62 \times 10^{11}) (0,128)^4 / 0,0250 = \\ &0,337 - 0,0298 \log (6,03 \times 10^{10}) \\ &= + 0,016 \text{ V} \end{aligned}$$

Elektrot potansiyeli ve standart elektrot potansiyeli

Elektrot potansiyeli, söz konusu elektrodun sağ tarafa, standart hidrojen elektrodun da sol tarafa yerleştirilerek oluşturulmuş hücrenin potansiyelidir. Buna göre, Ag^+ çözeltisine daldırılmış bir gümüş elektrodun potansiyeli için bir hücre hazırlanır. Bu hücrenin sağ bölmesi, gümüş iyonları çözeltisine daldırılmış bir saf gümüş metalinden, sol bölme ise standart hidrojen elektrodundan ibarettir (Şekil 6). Hücre potansiyeli, soldaki standart hidrojen elektrodun potansiyeli 0,000 V kabul edildiği için,

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{sağ}} - E_{\text{sol}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{SHE}} = E_{\text{Ag}} - 0,000 = E_{\text{Ag}} \text{ yazılabilir.}$$

Burada, E_{Ag} gümüş elektrodun potansiyelidir.

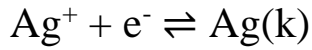


Şekil 6. Bir Ag elektrot için elektrot potansiyelinin ölçülmesi. Sağdaki bölmede, gümüş iyonu aktivitesi 1,00 ise, ölçülen hücre potansiyeli, Ag^+/Ag yarı-tepkimesinin standart elektrot potansiyelidir.

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

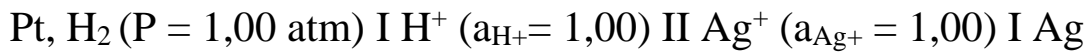
Standart elektrot potansiyeli, E° , tepkimede yer alan bütün türlerin aktiviteleri 1 birim olduğu zamanki elektrot potansiyelidir. Standart elektrot potansiyeli, potansiyelleri indirgenme yönünde yazılır. Hidrojen için standart elektrot potansiyeli sıfır kabul edilerek diğer tepkimeler için bağıl olarak hesaplanır. Sıcaklığa bağlıdır. Yarı tepkimede yer alan bileşenlerin mol sayısından bağımsızdır.

Yukarıdaki şekildeki yarı-hücre tepkimesi aşağıdaki gibidir.



yarı-tepkimenin standart elektrot potansiyeli gümüş iyonu aktivitesi 1,00 M olduğunda $E_{\text{hücre}}$ 'nin ölçülmesiyle elde edilebilir.

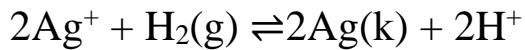
Bu galvanik hücrenin şematik gösterimi,



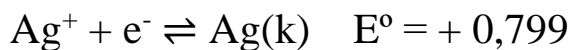
veya



Sağda gümüş elektrot bulunan bu galvanik hücrede, + 0,799 V'luk potansiyel oluşur; yani kendiliğinden oluşan hücre tepkimesi sol bölmede yükseltgenme ve sağ bölmede indirgenmedir:

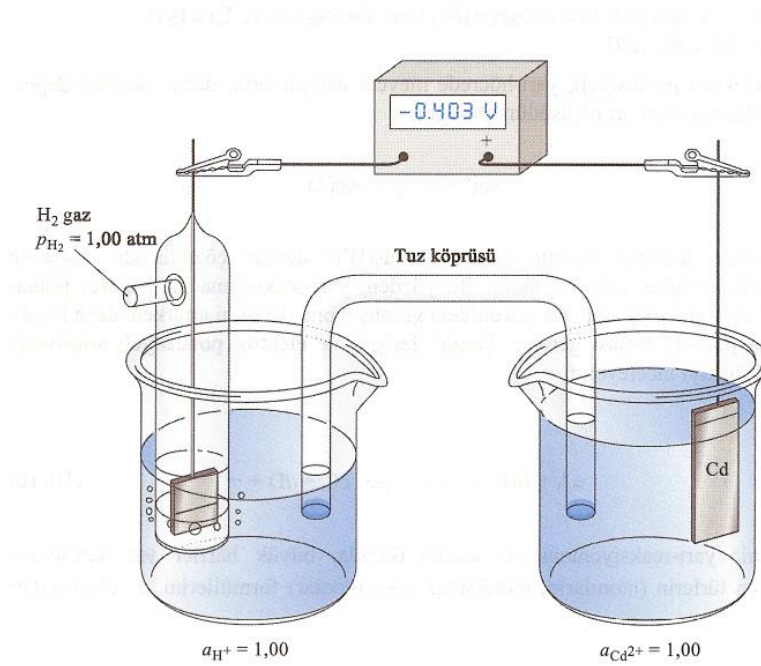
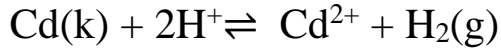


Gümüş elektrot sağda olduğundan, ölçülen potansiyel **tanımdan** dolayı gümüş yarı tepkimesi veya **gümüş çifti** için standart elektrot potansiyelidir. Gümüş elektrot hidrojen elektroda göre pozitifdir. Bu yüzden, standart elektrot potansiyeli pozitif işaretli olarak verilir.



Aşağıdaki şekil, $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(k)}$ yarı-tepkimesi için standart elektrot potansiyelinin ölçülmesinde kullanılan bir hücreyi gösterir.

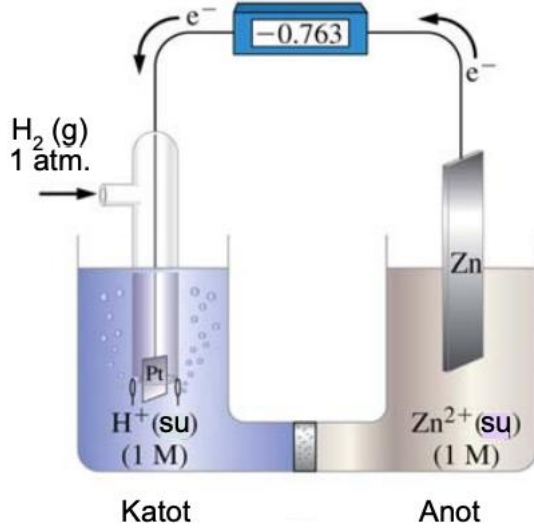
Gümüş elektrodun tersine, kadmiyum elektrot, standart hidrojen elektroduna göre negatiftir. Bu yüzden *kural gereği*, Cd/Cd^{2+} çiftinin standart elektrot potansiyeli negatif işaretlenir ve $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 \text{ V}$ yazılır. Hücre potansiyelleri negatif olduğu için, yazıldığı haliyle tepkime istemli hücre tepkimesi değildir. Yani, solda yükseltgenme sağda indirgenme olduğunu düşünmek yanlıştır. Aksine, istemli tepkime diğer yöne doğrudur:



Şekil 7. $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(k)}$ için standart elektrot potansiyelinin ölçümü.

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.

Çinko iyonu aktivitesi birim olan bir çözeltiye daldırılmış bir çinko elektrotta ise, standart hidrojen elektrotla bir hücre oluşturduğunda, -0,763 V'luk bir potansiyel oluşturur.

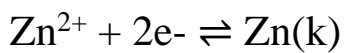


Şekil 8. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn(k)}$ için standart elektrot potansiyelinin ölçümü.

http://besergil.cbu.edu.tr/eak_1_2_hucre_pot.pdf

Bu elektrot potansiyellerinin büyüklüğü, dört iyonik türün elektron alıcısı (yükseltgen) olarak bağl kuvvetini gösterir; yani, azalma gücü yönünde sıra $\text{Ag}^+ > \text{H}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ şeklindedir.

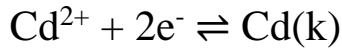
Örnek: 0,060 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine daldırılmış çinko elektrottan oluşan yarı hücre potansiyelini hesaplayınız. $E^\circ = -0,763 \text{ V}$



$$E = E^\circ - 0,0592/2 \log 1/ [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E = -0,763 - 0,0592 \log 1/0,060 = -0,799 \text{ V}$$

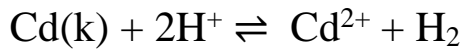
Örnek: 0,0100 M Cd^{2+} çözeltisine daldırılmış kadmiyum elektrodun bulunduğu bir yarı hücrenin potansiyeli nedir? $E^\circ = -0,403 \text{ V}$



$$E = E^\circ - 0,0592 / 2 \log 1/ [\text{Cd}^{2+}]$$

$$E = -0,403 - 0,0592/2 (\log 1/0,0100) = -0,462 \text{ V}$$

Yarı-Hücre potansiyelinin negatif olması bu elektrotla standart hidrojen elektrot arasındaki hücre tepkimsinin aşağıdaki yazıldığı yönde gerçekleştiğini göstermektedir.



Buradaki önemli bir nokta da elektrot potansiyelinin standart elektrot potansiyelinden daha büyük bir negatif değerde olmasıdır. Ortamda Cd^{2+} iyonunun derişiminin düşük olması halinde indirgenme yarı hücre tepkimesinin oluşması daha zordur. Derişim düştükçe Cd^{2+} un elektron alma meyli azalır.

Örnek : Br_2 ile doyurulmuş 0,0100M KBr çözeltisi içine daldırılmış platin bir elektrodun potansiyeli nedir? $E^\circ = + 1,065 \text{ V}$



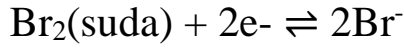
$$E = E^\circ - 0,0592 / 2 (\log [\text{Br}^-]^2 / [\text{Br}_2])$$

$$E = + 1,065 - 0,0592 / 2 (\log [\text{Br}^-]^2 / 1,00)$$

$$E = + 1,065 - 0,0592 / 2 (\log 0,0100)^2 = + 1,183 \text{ V}$$

Bu durumda Br^- derişimi düştükçe Br_2 un yükseltgeme gücü artar.

Örnek : Bir platin elektrot 0,0120M KBr ve 0,0100M Br₂ (aq) daldırılmıştır. Elektrodun potansiyeli nedir? E° = + 1,087 V



$$E = E^\circ - 0,0592 / 2 (\log [\text{Br}^-]^2 / [\text{Br}_2(\text{suda})])$$

$$E = + 1,087 - 0,0592 / 2 (\log (0,0120)^2 / (0,0100))$$

$$E = + 1,087 + 0,05451 = 1,142 \text{ V}$$

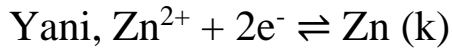
E° = + 1,087 V, brom elektrodunun standart elektrot potansiyelidir ve aktiflikler 1 M (Br⁻ ve Br₂) olduğunda hesaplanan değerdir. Fakat Br₂ (suda) ancak **0,18 M'lık** bir çözelti verebilir. Bu durumda standart brom elektrodu teorik bir elektrottur. Seyreltik brom çözeltileri için kullanılır. Seyreltik çözeltilerde aktiflik katsayısı bire yaklaşır ve böylece derişimler kullanılır.

Standart Elektrot Potansiyelleri*	
Reaksiyon	E° V (25°C'da)
Cl ₂ (g) + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,359
O ₂ (g) + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1,229
Br ₂ (suda) + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+1,087
Br ₂ (s) + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+1,065
Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag(k)	+ 0,799
Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+ 0,771
I ₃ ⁻ + 2e ⁻ ⇌ 3I ⁻	+ 0,536
Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu(k)	+ 0,337
UO ₂ ²⁺ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ U ⁴⁺ + 2H ₂ O	+ 0,334
Hg ₂ Cl ₂ (k) + 2e ⁻ ⇌ 2Hg(s) + 2Cl ⁻	+ 0,268
AgCl(k) + e ⁻ ⇌ Ag(k) + Cl ⁻	+ 0,222
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ + e ⁻ ⇌ Ag(k) + 2S ₂ O ₃ ²⁻	+ 0,017
2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ (g)	0,000
AgI(k) + e ⁻ ⇌ Ag(k) + I ⁻	- 0,151
PbSO ₄ + 2e ⁻ ⇌ Pb(k) + SO ₄ ²⁻	- 0,350
Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd(k)	- 0,403
Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn(k)	- 0,763

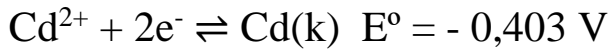
Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

Elektrot Potansiyellerinin İşaretleme Sistemi

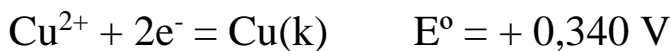
Herhangi bir işaretleme sistemi, yarı-hücre işlemlerinin bir tek şekilde ifade edilmesine dayanmalıdır; yani ya yükseltgenmeye ya da indirgenmeye göre. IUPAC sistemine göre "elektrot potansiyeli" terimi (veya daha doğru olarak "bağlı elektrot potansiyeli"), eskiden yapılanın tam tersine, sadece indirgenme yönünde yazılan yarı-tepkimelere dayanır. Bir yükseltgenme potansiyelinin işareti, karşılığı olan indirgenme potansiyelinin daima tersidir. Elektrot potansiyelinin işareti, incelenen elektrotun bir galvanik hücrede standart hidrojen elektrotu ile birarada bulunması durumundaki davranışına göre, göstereceği gerçek işareti ile belirlenir. Bir çinko veya kadmiyum elektrotu, elektronlar dış devreden hidrojen elektrotuna doğru aktığından anot görevi yapar. Bu metaller böyle bir galvanik hücrenin negatif ucudurlar ve elektrot potansiyelleri de bu nedenle negatif değerlidir.



$$E^\circ = - 0,763 \text{ V}$$



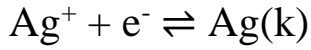
Diğer taraftan bakır elektrotunun potansiyeli, bu elektrot ile standard hidrojen elektrotu çifti ile hazırlanan galvanik hücrede bakırın katot davranışında olması nedeniyle pozitif işaretlidir; elektrotlar, dış devreden bakıra doğru akarlar. Bakır elektrot galvanik hücrenin pozitif ucunu oluşturur.



Elektrot Potansiyellerine Derişimin Etkisi

Nernst Eşitliğı

Bir elektrot potansiyeli, yarı-hücrede mevcut derişimlerin, denge derişim değerlerinden farkının bir ölçüsüdür. Örneğın,



yarı-tepkimesinin oluşma meyli, gümüş(I)'ın derişik çözeltisinde, seyreltik çözeltisine göre daha büyüktür. Bu yüzden, yarı-tepkimeye ait elektrot potansiyelinin büyüklüğünün de, çözeltideki gümüş iyonu derişimi artarken, daha büyük (daha pozitif) olması gerekir. Şimdi, derişim ve elektrot potansiyeli arasındaki nicel ilişkiyi inceleyelim.

$a\text{A} + b\text{B} + \dots + n\text{e}^- \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} + \dots$ tersinir yarı-tepkimesini ele alalım.

Burada, büyük harfler yarı-tepkimeye katılan türlerin (atomların, moleküller veya iyonlar) formüllerini, e^- elektronları gösterir ve küçük harfler yarı-tepkimede yer alan her bir türün mol sayısını belirtir. Bu yarı-tepkimenin elektrot potansiyeli,

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

E^0 = her bir yarı-reaksiyonun kendine özgü sabiti olan *standart elektrot potansiyeli*.

R = gaz sabiti, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = sıcaklık, K

n = elektrot yarı-reaksiyonunda yer alan elektronların mol sayısı

F = faraday = $96485 \text{ C (coulomb)}$

\ln = doğal logaritma = $2,303 \log$

25°C ' da,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G = - n F E$$

$$\Delta G^0 + RT \ln Q = - n F E$$

$$-n F E^{\circ} + RT \ln Q = -n F E$$

$$E = E^{\circ} - RT / nF \ln Q$$

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

$$RT / F = (8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times 298 \text{ K} / 96 485 = 0,02567$$

Bu değ er 2,303 ile çarpılırsa e tabanlı logaritmadan on tabanlı logaritmaya geçilir ve aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c[D]^d \dots}{[A]^a[B]^b \dots}$$

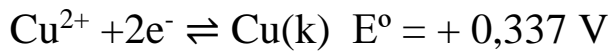
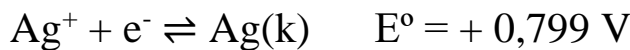
Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.

Elektro Kimyasal Hücrelerin Potansiyeli

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

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

Örnek: Cu(k) I Cu²⁺(0,0200M) II Ag⁺(0,0200M) I Ag hücrenin potansiyelini hesaplayınız.



$$E_{\text{Ag}^+} = + 0,799 - 0,0592 \log 1/ 0,0200 = + 0,6984 \text{ V}$$

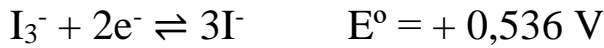
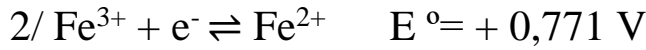
$$E_{\text{Cu}^{2+}} = + 0,337 - 0,0592/2 \log 1/0,0200 = + 0,2867 \text{ V}$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{Cu}^{2+}} = 0,6984 - 0,2867 = + 0,412 \text{ V}$$

Denge sabiti, çözünürlük çarpımı sabiti hesapları

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

Örnek: $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^-$ tepkimesinin denge sabitini hesaplayınız. $\text{I}_3^- = \text{I}_2 \cdot \text{I}$



İlk yarı-tepkime 2 ile çarpılır, böylece Fe^{3+} ile Fe^{2+} nın mol sayıları eşit olur.

Dengede $E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{I}_3^-}$

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - 0,0592/2 \log [\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{Fe}^{3+}]^2$$

$$E_{\text{I}_3^-} = E^\circ_{\text{I}_3^-} - 0,0592/2 \log [\text{I}^-]^3 / [\text{I}_3^-]$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - 0,0592/2 \log [\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{Fe}^{3+}]^2 = E^\circ_{\text{I}_3^-} - 0,0592/2 \log [\text{I}^-]^3 / [\text{I}_3^-]^2$$

Bu eşitlik düzenlenirse,

$$2 (E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - E^\circ_{\text{I}_3^-}) / 0,0592 = \log [\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{Fe}^{3+}]^2 - \log [\text{I}^-]^3 / [\text{I}_3^-]$$

$$= \log [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-] / [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3 \text{ elde edilir.}$$

Yani,

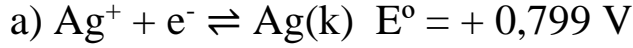
$$\log K_d = \log [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-] / [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3 = 2 (E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - E^\circ_{\text{I}_3^-}) / 0,0592 \text{ dir.}$$

$$\log K_d = 2 (0,771 - 0,536) / 0,0592 = 7,939$$

$$K_d = \text{antilog } 7,94 = 8,7 \times 10^7$$

Örnek:

a) $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = + 0,799 \text{ V}$ ve b) $E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = + 0,222 \text{ V}$ değerlerini kullanarak 0,0500 M NaCl çözeltisine daldırılmış bir gümüş elektrodun elektrot potansiyelini hesaplayınız.



Bu çözeltideki Ag^+ derişimi şöyle bulunur:

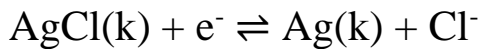
$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{çç}} / [\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-10} / 0,0500 = 3,64 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Bu değer Nernst eşitliğinde yerine konduğunda,

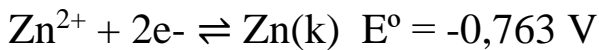
$$E = + 0,799 - 0,0592 \log 1 / 3,64 \times 10^{-9} = + 0,299 \text{ V}$$

Burada şunu yazabiliriz:

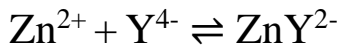
$$\text{b) } E = + 0,222 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,0592 \log 0,0500 = + 0,299 \text{ V}$$



Örnek : $\text{ZnY}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(k)} + \text{Y}^{4-}$ için E° 'ı hesaplayınız. Burada Y^{4-} EDTA'nın anyonudur. ZnY^{2-} için oluşum sabiti $3,2 \times 10^{16}$ dir.



$$E = E^{\circ} - 0,0592 / 2 \log 1 / [\text{Zn}^{2+}]$$



$$K_{\text{ZnY}} = [\text{ZnY}^{2-}] / [\text{Zn}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{ZnY}^{2-}] / K_{\text{ZnY}} [\text{Y}^{4-}]$$

$$E = E^{\circ} - 0,0592/2 \log 1 / [\text{ZnY}^{2-}] / K_{\text{ZnY}} [\text{Y}^{4-}]$$

$$E = E^{\circ} - 0,0592/2 \log K_{\text{ZnY}} [\text{Y}^{4-}] / [\text{ZnY}^{2-}]$$

$$[\text{Y}^{4-}] = 1,00 \text{ M} = [\text{ZnY}^{2-}] = 1,00 \text{ M} \text{ olduğunda } E = E^{\circ}_{\text{ZnY}^{2-}} \text{ dir.}$$

$$E = -0,763 - 0,0592/2 \log 3,2 \times 10^{16} (1,00 \text{ M}) / 1,00 \text{ M}$$

$$E = -1,25 \text{ V}$$

Standart Elektrot Potansiyellerinin Kullanımı İle İlgili Sınırlamalar

- **Aktiviteler yerine derişimler kullanılması;** Nernst eşitliğinde, aktiviteler yerine derişimler kullanılması önemli hatalara sebep olur. Örneğin,



yarı-tepkimesi için standart elektrot potansiyeli +0,771 V' dur. Demir(III), demir(II) ve perklorik asit bakımından 10^{-4} M olan bir çözeltiye daldırılmış bir platin elektrotun potansiyeli bir standart hidrojen elektroda karşı ölçüldüğünde, beklendiği gibi +0,77 V'a yakın bir değer elde edilir (seyreltik olduğu için, iyonik şiddet azdır). Ancak, bu çözeltiye, asit derişimi 0,1 M oluncaya kadar perklorik asit eklenirse, potansiyelin yaklaşık +0,75 V'a düştüğü görülür. Bu fark, demir(III)'ün aktivite katsayısının 0,1 M perklorik asit içeren yüksek iyonik şiddetli ortamda, demir(II)'ninkinden daha küçük (0,4' e karşı 0,18) olmasındandır.

- **Diğer dengelerin etkisi;** yükseltgenen veya indirgenen iyonun kompleks, ayrışma, birleşme, çökme gibi tepkimeler oluşturmaları sonucu standart elektrot potansiyelleri farklı bulunur. Örneğin, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ çiftinin elektrot potansiyeli bulundukları ortama göre değişir. 1 M perklorik asitli ortamda ölçülen potansiyel, molariteler aynı ise 0,732 V' tur. 1 M hidroklorik asit olan bir ortamda ise potansiyel 0,701 V, 1 M fosforik asitli ortamda 0,60 V' tur. Bu ortamlarda Fe^{3+} çok kolay kompleks verir ve derişimi

düŖer, sonuçta potansiyel farklı bulunur. Bu dengeler önceden biliniyorsa, hesaplamalarda dikkate alınır, ancak bilinmezse büyük hatalar yapılır.

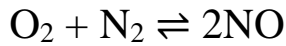
- **Formal potansiyeller;** Bazen Nernst eŖitlięinde aktiviter ve standart elektrot potansiyelleri yerine deriŖimler ve formal potansiyeller kullanmak daha iyi sonuçlar verebilir. Yarı-hücre potansiyelleri tepkimeye girenlerin ve ürünlerin deriŖimleri tam 1 M olduğunda hesaplanandır. Ayrıca ortamda bulunan diğer türlerin deriŖimleri de bilinmelidir. **Örneğin,** 1 M perklorik asitli ortamda Fe (III) iyonunun indirgenme formal potansiyeli + 0,732 V, 1 M hidroklorik asitli ortamda + 0,701 V dur. Böylece denel yollardan bulunan sonuçlarla formal potansiyellerle hesaplanan sonuçlar arasındaki fark azaltılmış olur. Ancak formal potansiyel deriŖimleri ile hesaplamaların yapıldığı deriŖimler birbirine yakın olmalıdır. Yakın olmadığı zaman standart potansiyellerle yapılan hatalardan daha büyük hatalar yapılır.

- **Tepkime hızı;** Tablolardaki yarı tepkimeler için verilen elektrot potansiyelleri pratikte kullanılamaz. Bunlar deneylerle değil denge tepkimelerinden veya termal ölçmelerden hesaplanmıştır. Hatta bazıları gerçekleşmeyecek tepkimelerdir. Örneğin,

$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $E^\circ = -0,49 \text{ V}$ bu tepkimeyi ölçmek ve gerçekleştirmek imkansızdır. Elektrot tepkimesi tersinir değildir. Oksalik asit kuvvetli yükseltgenler yanında,

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ tepkimesini verir. Fakat bu şekilde oksalik asit elde edilemez veya tepkimenin hızı dikkate alınamayacak kadar küçüktür.

Bir başka örnek O_2 ile N_2 arasındaki tepkimedir. Bu tepkime oldukça yavaştır. Yoksa,



Daha sonra azot dioksitin nitrik asite dönüşmesi sonucu bütün sular 0,1 M'lık nitrik asit çözeltisi haline gelirdi.

Bunun yanında standart elektrot potansiyelleriyle işlem yapmak oldukça faydalıdır.

Redoks

Titration

eğrileri

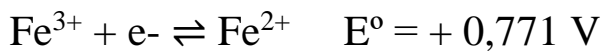
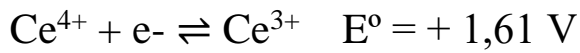
Eşdeğerlik noktası öncesi ve sonrası indirgenme yükseltgenme tepkimeleri genelde hızlı ve tersinirdir, bu yüzden her titrant ilavesinden sonra denge kurulur dolayısıyla $E_{\text{anot}} = E_{\text{katot}}$ olur ve Nernst eşitliği ortamda herhangi biri için uygulanarak potansiyel hesaplanır.

Eşdeğerlik noktasında;

Eşdeğerlik noktasında da ortamda bulunan türlerde, bir türün indirgenmiş halinin derişimi diğer türün yükseltgenmiş haldeki derişimine eşdeğer olacağı varsayılarak $E_{\text{eşdeğer}}$ hesaplanır.

Örnek:

20,00 mL 0,200 M Fe^{2+} çözeltisinin 0,200 M Ce^{4+} ile titrasyon eğrisini çiziniz.



a) Başlangıçta

$$[Ce^{4+}] = 0.00 \quad E_H = \text{Belirsiz.}$$

b) 2.00 ml Ce^{4+} ilave ediliyor,

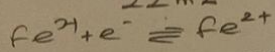
$$\text{mmol } Ce^{4+} = (2.00)(0.200) = 0.400 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

0.400 mmol Fe^{3+} oluşur.

$$\text{Kalan } Fe^{2+} = (20.00)(0.200) - 0.400 = 3.60 \text{ mmol } Fe^{2+}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.400 \text{ mmol}}{22.00 \text{ ml}} - [Ce^{4+}]$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{3.60 \text{ mmol}}{22 \text{ ml}} + [Ce^{4+}]$$



$$E_{\text{sistem}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{\text{sistem}} = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{3.60/22}{0.400/22}$$

$$E_{\text{sistem}} = 0.715 \text{ V}$$

$$E_H = E_K - (E_a) \rightarrow 0.09 \text{ V}$$

Standart
hidrojen
elektrot

c) 15.00 ml Ce^{4+} ilave ediliyor;

$$\text{mmol } Ce^{4+} = (15.00)(0.200) = 3.00 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

3.00 mmol Fe^{3+} oluşur.

$$\text{Kalan mmol } Fe^{2+} = 4.00 - 3.00 = 1.00 \text{ mmol}$$

$$E_K = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1.00/15.00}{3.00/15.00}$$

$$E_K = 0.80 \text{ V}$$

Elektrot potansiyelleri seyrelmeden etkilenmez.

d) Eşdeğerlik noktası;

Fe^{2+} tamamen Fe^{3+} ya dönmüştür.

Handwritten calculations for the equivalence point potential:

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

ve

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Bu iki eşitlik toplandıysa;

$$2E_{\text{eş}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]} \text{ elde edilir.}$$

Eşdeğerlik noktasında;

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$
$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$
$$2E_{\text{eş}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]}$$

Derin oranı 1'dir.

$$2E_{\text{eş}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ}$$
$$E_{\text{eş}} = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ}}{2} = \frac{1,61 + 1,161}{2} = 1,191 \text{ V}$$

$$E_{\text{eş}} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}/2 = + 1,61 \text{ V} + 0,771 \text{ V} / 2 = 1,191 \text{ V}$$

e) Eşdeğerlik noktası sonrası;

$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ dönüşmüştür.

Fe^{2+} yı hesaplamak oldukça zordur. Diğerleri kolaylıkla hesaplanır.

$$[\text{Ce}^{4+}] = ((21,00 \times 0,200) - (20,00 \times 0,200) / 41,00) + [\text{Fe}^{2+}]$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = (20,00 \times 0,200) / 41,00 - [\text{Fe}^{2+}]$$

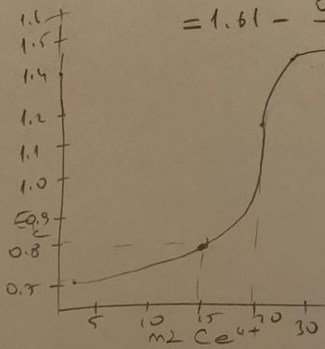
$$E_{\text{k}} = + 1,61 - 0,0592 \log (4,00 / 41,00) / (0,200 / 41,00) = 1,532 \text{ V}$$

$$K_{\text{alan}}[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(21.00)(0.200) - (20.00)(0.100)}{41.00} = \frac{0.200}{41.00}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{(20.00)(0.100)}{41.00} = \frac{4.00}{41.00}$$

$$(E_v)_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$= 1.61 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{4/41}{0.2/41}$$



Örnek : 0,0500 M U^{4+} 'nın 0,1000 M Ce^{4+} ile titrasyonunda eşdeğerlik noktası potansiyelini veren ifadeyi çıkarınız. Her iki çözeltinin de H_2SO_4 yönünden 1,0 M olduğunu varsayınız.

$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$

Ek 5'den, aşağıdaki değerleri buluruz:

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \quad E^0 = 0,334 \text{ V}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \quad E^0 = 1,44 \text{ V}$$

Burada, Ce^{4+} için 1,0 M H_2SO_4 'deki formal potansiyeli kullandık.
Seryum(IV)/demir(II) sisteminin eşdeğerlik noktası potansiyelini hesaplamadaki yolu izleyerek

$$E_{eş} = E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$E_{eş} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

yazarız. log terimlerini birleştirebilmek için, ilk eşitliği 2 ile çarpmalıyız:

$$2E_{eş} = 2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

Bunu, bir önceki eşitlikte topladığımızda

$$3E_{eş} = 2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

eşitliğini elde ederiz. Eşdeğerlik noktasında

$$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$$

ve

$$[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}]/2$$

dir. Bu eşitliklerin yukarıda yerine konarak düzenlenmesiyle

$$E_{eş} = \frac{2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{2[Ce^{4+}][Ce^{3+}]}{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

$$= \frac{2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

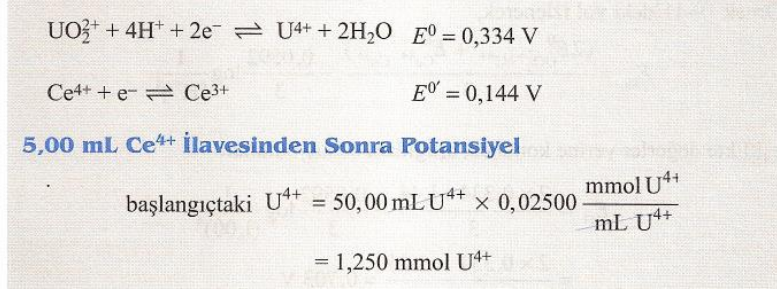
eşitliğini elde ederiz. Bu titrasyonda, eşdeğerlik noktası potansiyelinin pH'ya bağlı olduğunu görüyoruz.

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

Formal potansiyelleri göstermek için üssü işareti kullanılmıştır. 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde Ce^{4+}/Ce^{3+} için formal potansiyel E^0 şeklinde yazılır.

Örnek : 50,00 mL 0,02500 M U^{4+} 'nın 0,1000 M Ce^{4+} ile titrasyonuna ait eğriyi çiziniz. Titrasyon süresince, çözelti H_2SO_4 yönünden 1,0 M'dır (Basit olsun diye, bu çözeltinin $[H^+]$ 'u da yaklaşık 1,0 M kabul edilecektir).

Hücre tepkimesi bir önceki örnekte verilmiştir.



Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

$$\text{ilave edilen } \text{Ce}^{4+} = 5,00 \text{ mL } \text{Ce}^{4+} \times 0,1000 \frac{\text{mmol Ce}^{4+}}{\text{mL Ce}^{4+}}$$

$$= 0,5000 \text{ mmol Ce}^{4+}$$

$$\text{geriye kalan } \text{U}^{4+} \text{ miktarı} = 1,250 \text{ mmol } \text{U}^{4+} - 0,2500 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+}$$

$$\times \frac{1 \text{ mmol } \text{U}^{4+}}{1 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+}}$$

$$= 1,000 \text{ mmol } \text{U}^{4+}$$

çözeltinin toplam hacmi = (50,00 + 5,00) mL = 55,00 mL

$$\text{geriye kalan } \text{U}^{4+} \text{ derişimi} = \frac{1,000 \text{ mmol } \text{U}^{4+}}{55,00 \text{ mL}}$$

$$\text{oluşan } \text{UO}_2^{2+} \text{ derişimi} = \frac{0,5000 \text{ mmol } \text{Ce}^{4+} \times \frac{1 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+}}{2 \text{ mmol } \text{Ce}^{4+}}}{55,00 \text{ mL}}$$

$$= \frac{0,2500 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+}}{55,00 \text{ mL}}$$

UO_2^{2+} için Nernst eşitliği yazılırsa:

$$E = 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}$$

$$= 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}] (1,00)^4}$$

elde edilir. İki uranyum türünün derişimi eşitlikte yerine konduğunda

$$E = 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1,000 \text{ mmol } \text{U}^{4+} / 55,00 \text{ mL}}{0,2500 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+} / 55,00 \text{ mL}}$$

$$= 0,316 \text{ V}$$

bulunur. Eşdeğerlik noktasından önceki diğer potansiyeller aynı şekilde bulunmuş ve Çizelge 19-2'deki üçüncü kolonda verilmiştir.

Eşdeğerlik Noktası Potansiyeli

Örnek 19-11'deki yol izlenerek,

$$E_{\text{eş}} = \frac{(2E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0)}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

eşitlikte değerler yerine konunca, aşağıdaki sonuç bulunur:

$$E_{\text{eş}} = \frac{2 \times 0,334 + 1,44}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{(1,00)^4}$$

$$= \frac{2 \times 0,334 + 1,44}{3} = 0,703 \text{ V}$$

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

25,10 mL Ce⁴⁺ İlâvesinden Sonra Potansiyel

Çözeltinin toplam hacmi = 75,10 mL

$$\text{başlangıç } U^{4+} \text{ miktarı} = 50,00 \text{ mL } U^{4+} \times 0,02500 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}}$$

$$= 1,250 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$\text{ilave edilen Ce}^{4+} \text{ miktarı} = 25,10 \text{ mL Ce}^{4+} \times 0,1000 \frac{\text{mmol Ce}^{4+}}{\text{mL Ce}^{4+}}$$

$$= 2,510 \text{ mmol Ce}^{4+}$$

$$\text{oluşan Ce}^{3+} \text{ derişimi} = \frac{1,250 \text{ mmol } U^{4+} \times \frac{2 \text{ mmol Ce}^{3+}}{1 \text{ mmol } U^{4+}}}{75,10 \text{ mL}}$$

geriye kalan Ce⁴⁺ derişimi

$$= \frac{2,510 \text{ mmol Ce}^{4+} - 2,500 \text{ mmol Ce}^{3+} \times \frac{1 \text{ mmol Ce}^{4+}}{\text{mmol Ce}^{3+}}}{75,10 \text{ mL}}$$

Formal potansiyeller için veriler ifadede yerine konduğunda

$$E = 1,44 - 0,0592 \log \frac{2,500/75,10}{0,010/75,10} = 1,30 \text{ V}$$

değeri bulunur.

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog, West, Holler, Crouch.

İndirgenme

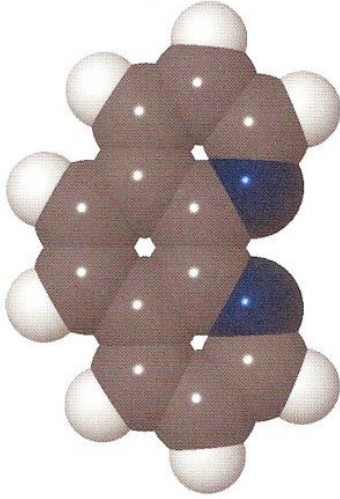
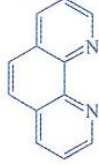
yükseltgenme

İndikatörleri

Genel redoks indikatörleri indirgenmiş ve yükseltgenmiş hallerinin renkleri farklı olan maddelerdir. Renk değişimleri sistemin elektrot potansiyelindeki değişimlere bağlıdır. Spesifik indikatörler titrasyonda yer alan türlerden biri ile tepkime vererek renk değiştirirler. Örneğin

nişasta elementel iyot ile koyu renkli kompleks oluşturur.

1,10-Fenantrolin,
Fe(II) için mükemmel bir
kompleksleştiricidir.



ÇİZELGE 19-3*

Bazı Yükseltgenme/İndirgenme İndikatörleri*

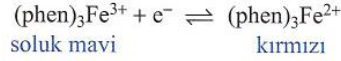
İndikatör	Renk		Geçiş Po- tansiyeli, V	Şartlar
	Yükseltmiş	İndirgenmiş		
5-Nitro-1,10-fenantrolin demir(II) kompleksi	soluk mavi	Kırmızı-menekşe	+1,25	1 M H ₂ SO ₄
2,3'-Difenilamindikarboksilik asit	mavi-menekşe	renksiz	+1,12	7-10 M H ₂ SO ₄
1,10-Fenantrolin demir(II) kompleksi	soluk mavi	kırmızı	+1,11	1 M H ₂ SO ₄
5-Metil-1,10-fenantrolin demir(II) kompleksi	soluk mavi	kırmızı	+1,02	1 M H ₂ SO ₄
Erioglosin A	mavi-kırmızı	sarı-yeşil	+0,98	0,5 M H ₂ SO ₄
Difenilamin sülfonik asit	kırmızı-menekşe	renksiz	+0,85	Seyreltik asit
Difenilamin	menekşe	renksiz	+0,76	Seyreltik asit
p-Etoksikrisoidin	sarı	kırmızı	+0,76	Seyreltik asit
Metilen mavisi	mavi	renksiz	+0,53	1 M asit
Indigo tetrasülfonat	mavi	renksiz	+0,36	1 M asit
Fenosafranin	kırmızı	renksiz	+0,28	1 M asit

*Veriler: I. M. Kolthoff ve V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2nd ed., Vol. 1, p. 140. New York: Interscience, 1992.

Aşağıdaki yapıda bir kompleks oluşturmak üzere, her bir demir iyonu üç ortofenantrolin molekülü ile birleşir.

Bazen "Feroin" diye adlandırılan bu kompleks, (phen)₃Fe²⁺ şeklinde gösterilir.

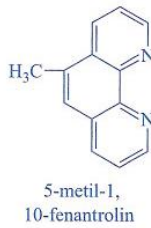
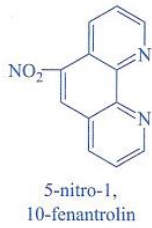
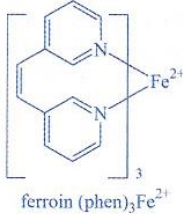
Feroinde kompleksleşmiş demir, aşağıdaki gibi tersinir bir yükseltgenme/indirgenme reaksiyonuna uğrar:



Pratikte, yükseltgenmiş türün rengi farkedilemeyecek kadar soluktur ve bu yüzden bu indirgenme ile ilgili renk değişimi hemen hemen renksizden kırmızıya doğru olur. Renk şiddetindeki farklılık yüzünden, dönüm noktası genellikle indikatörün sadece yaklaşık %10'u demir(II) halinde olduğunda görülür. Böylece, geçiş potansiyeli 1 M sülfürik asit ortamda yaklaşık +1,11 V'dur.

Yükseltgenme/indirgenme indikatörlerinden, ideale en yakın madde ferroindir. Hızlı ve tersinir olarak reaksiyona girer, renk değişimi keskindir ve çözeltileri kararlı olup kolayca hazırlanır. Pek çok indikatörün aksine, ferroinin yükseltgenmiş hali, kuvvetli yükseltgenlere karşı büyük ölçüde inerttir. Ferroin 60°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda bozunur.

Birkaç süstitue fenantrolin, indikatör özellikleri yönünden araştırılmış ve bazılarının faydalı olabileceği görülmüştür. Bu bileşikler arasında, 5-nitro ve 5-metil türevleri oldukça iyidir ve geçiş potansiyelleri sırasıyla +1,25 V ve 1,02 V'dur.



Nişasta/İyot Çözeltileri

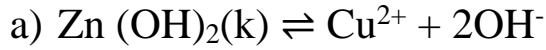
Triiyodür ile mavi bir kompleks oluşturan nişasta, yükseltgen olarak iyot veya indirgen olarak iyodür içeren yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarında çok kullanılan spesifik bir indikatördür. Ancak, az miktarda triiyodür veya iyot içeren

Sorular

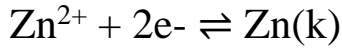
1)Aşağıdaki çözeltilere daldırılmış bir çinko elektrodun potansiyelini hesaplayınız.

a) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ile doyurulmuş 0,01000 M NaOH

b) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ yönünden 0,0100 M ve NH_3 yönünden 0,250 M çözelti ($\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ için $\beta_4 = 7,76 \times 10^8$).



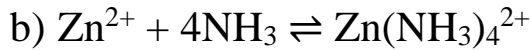
$$K_{\text{çç}} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$



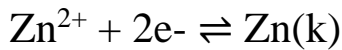
$$E_{\text{Zn}} = -0,763 - 0,0592/2 \log 1/ [\text{Zn}^{2+}] = +0,337 - 0,0592/2 \log 1/ K_{\text{çç}}/ [\text{OH}^-]^2$$

$$E_{\text{Zn}} = - 0,763 - 0,0592/2 \log [\text{OH}^-]^2 / K_{\text{çç}} = - 0,763 - 0,0298 \log (0,0100)^2 / 3,0 \times 10^{-16}$$

$$E_{\text{Zn}} = - 0,763 - 0,0298 (11,52) = - 0,763 - 0,343 = -1,106 \text{ V}$$



$$\beta_4 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 = 7,76 \times 10^8$$

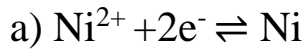
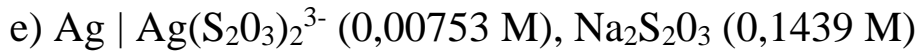
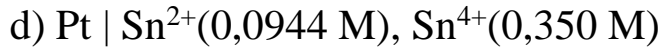
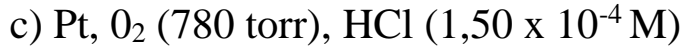
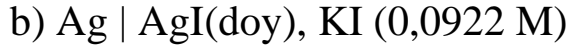
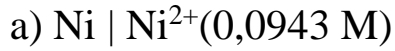


$$E_{\text{Zn}} = +0,337 - 0,0592/2 \log 1/[\text{Zn}^{2+}] = - 0,763 - 0,0592/2 \log \beta_4 [\text{NH}_3]^4 / [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

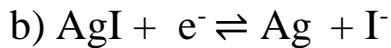
$$E_{\text{Zn}} = -0,763 - 0,0592/2 \log (7,76 \times 10^8)(0,250)^4 / 0,0100 = -0,763 - 0,0298 \log (303,125) = -0,763 - 0,253 = - 1,016 \text{ V}$$

2)Aşağıdaki yarı-hücrelerin, soldaki standart hidrojen elektrotla bir galvanik hücre oluşturduğunda hücre potansiyelini hesaplayınız.

Hücreye kısa devre yaptırılırsa elektrotların bir anot mu yoksa bir katot mu olduğunu gösteriniz.

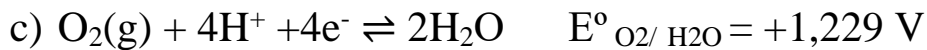


$$E_{\text{Ni}} = -0,250 - 0,0592/2 \log 1/0,0943 = -0,280 \text{ V anot}$$



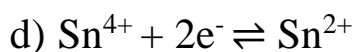
$$E_{\text{Ag}} = -0,151 - 0,0592 \log [\text{I}^-]$$

$$= -0,151 - 0,0592 \log (0,0922) = -0,090 \text{ V anot}$$

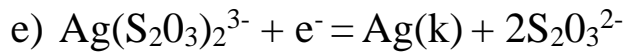


$$P_{\text{O}_2} = 780 \text{ torr} / 760 \text{ torr} \times 1,00 \text{ atm} = 1,03 \text{ atm}$$

$$E_{\text{O}_2} = +1,229 - 0,0592/4 \log 1 / P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 = +1,229 - 0,0592/4 \log 1 / 1,026 \text{ atm} \times (1,50 \times 10^{-4})^4 = +1,229 - 0,0592/4 \log 1 / 1,026 \times 5,063 \times 10^{-16} = +1,229 - 0,0592/4 \log 1 / 5,19 \times 10^{-16} = 1,229 - 0,226 = +1,003 \text{ katot}$$

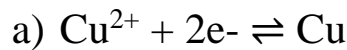
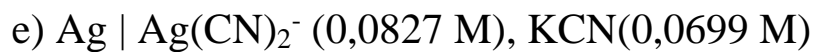
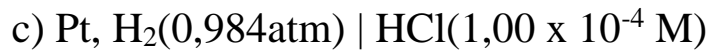
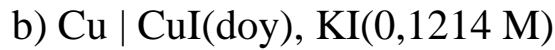


$$E_{\text{Pt}} = +0,154 - 0,0592/2 \log [\text{Sn}^{2+}] / [\text{Sn}^{4+}] = +0,154 - 0,0592/2 \log (0,0944) / (0,350) = +0,171 \text{ V katot}$$

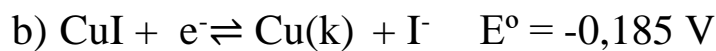


$$E_{\text{Ag}} = + 0,017 - 0,0592 \log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 / [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 0,017 - 0,0592 \log (0,1439)^2 / (0,00753) = -0,009 \text{ V anot}$$

3)Aşağıdaki yarı-hücrelerin, sağdaki standart hidrojen elektrotla bir galvanik hücre oluşturduğunda hücre potansiyelini hesaplayınız. Hücreye kısa devre yaptırılırsa, elektrotların bir anot mu yoksa bir katot mu olduğunu gösteriniz.

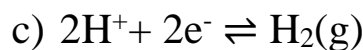


$$E_{\text{Cu}} = + 0,337 - 0,0592/2 \log 1/ 0,0897 = + 0,305 \text{ V katot}$$

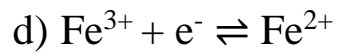


$$E_{\text{Cu}} = E^\circ - 0,0592 \log [\text{I}^-]$$

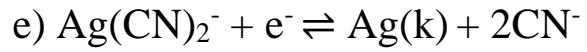
$$= -0,185 - 0,0592 \log (0,1214) = -0,185 + 0,054 = -0,131 \text{ V anot}$$



$$E_{\text{H}_2} = 0,00 - 0,0592/2 \log P_{\text{H}_2} / [\text{H}^+]^2 = -0,0298 \log 0,984 / (1,00 \times 10^{-4})^2 = -0,238 \text{ V anot}$$



$$E_{\text{Pt}} = + 0,771 - 0,0592 \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] = + 0,771 - 0,0592 \log (0,1628) / (0,0906) = 0,771 - 0,015 = + 0,756 \text{ V katot}$$



$$E_{\text{Ag}} = - 0,31 - 0,0592 \log [\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = - 0,31 - 0,0592 \log (0,0699)^2 / (0,0827) = - 0,237 \text{ V anot}$$

