



ÜNİTE I

YÜKSELTGENME-İNDİRGENME REAKSİYONLARI

- 1.1. ELEKTRON ALIŞ VERİŞİ VE REAKSİYONLARIN TAHMİNİ
- 1.2. YÜKSELTGENME BASAMAKLARI
- 1.3. YARI REAKSİYON KAVRAMI VE STANDART PİL
- 1.4. DENKLEMLERİN DENKLEŞTİRİLMESİ
- 1.5. a. Değerlik Metodu
 - b. Asidik Ortam
 - c. Bazik Ortam
- 1.6. YÜKSELTGENME-İNDİRGENME TİTRASYONLARI
- 1.7. ELEKTROLİZ



BU ÜNİTENİN AMAÇLARI



Bu üniteyi çalıştığımızda;

- Yükseltgenme, indirgenme, yükseltgenen, indirgenen, yükseltgen, indirgen kavramlarını tanıyıp bunların elektron alış verişi ile ilişkisini kuracak,
- Elementlerin elektron alma ve elektron verme eğilimlerini karşılaştıracak,
- Elementlerin aktiflik sırasını tanıyacak,
- Aktiflik sırasına göre bir tepkimenin sulu çözeltide kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini yorumlayacak,
- Yükseltgenme basamağı kavramını tanıyacak,
- Çok atomlu iyonlarda ve bileşiklerde herhangi bir element atomunun yükseltgenme basamağını hesaplayacak,
- Elektrokimyasal pillerin bölümlerini tanıyacak,
- Elektrokimyasal bir pil çalışırken pilde gerçekleşen olayları açıklayacak,
- Elektrot gerilimi, pil gerilimi, standart elektrot, standart elektrot gerilimi ve standart pil gerilimi kavramlarını tanıyacak,
- Standart gerilimleri bilinen iki elektrottan oluşan pilin denklemini yazacak ve standart pil gerilimini hesaplayacak,
- Standart pil geriliminin değerini yorumlayarak pilin elektrik üretip üretmediğini açıklayacak,
- Derişim pilinin çalışma ilkesini açıklayacak,
- Redoks tepkimelerini değişik yöntemlerle denkleştirecek,
- Yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarının nasıl yapıldığını açıklayacak,
- Erimiş ya da suda çözülmüş tuzların elektrolizinde anotta ve katotta hangi maddelerin açığa çıkacağını öngörecektir,
- Elektrolizde açığa çıkan madde miktarını hesaplayacak ve öğreneceksiniz.



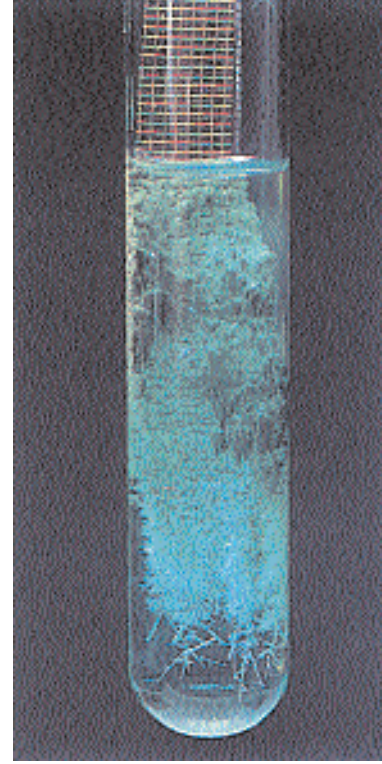
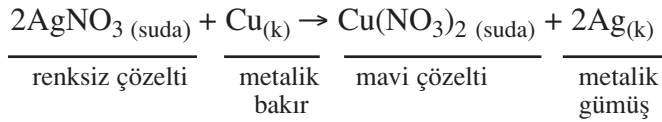
BU ÜNİTEYİ NASIL ÇALIŞMALIYIZ?



- Lise kimya 2 dersinin “2.1. Elementlerin sınıflandırılması”, “2.2. İyonlar” ve “2.3. Bağlar” konularını okuyunuz.
- Lise kimya 3 dersinin “2.2. Kimyasal Tepkimelerin Denklemleri” konusundaki tepkimelerin denkleştirilmesi kısmını gözden geçirin.
- Alüminyum tencerelerde yemeklerin uzun süre bekletilmesi sağlık açısından uygun değildir. Nedenini araştırınız.
- Demirden yapılmış eşyalar eğer boyanmazsa kısa sürede paslanır. Oysa gümüş eşyaların boyanması düşünülmez, çünkü gümüş demir gibi kısa sürede paslanmaz. Bu farklı özelliğin nedenini araştırınız.
- Büyük boy bir kuru pili parçalayarak pilin kısımlarını inceleyiniz.
- Nikelâj, kromaj ve galvanizleme işlemlerinin nasıl yapıldığını araştırınız.

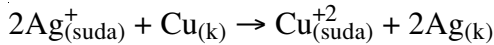
1.1. ELEKTRON ALIŞ VERİŞİ VE REAKSİYONLARIN TAHMİNİ

Kimyasal tepkimeler sırasında atomların elektron dağılımları değişir. Atomların elekt-ron dağılımındaki değişme, en basit olarak bir atomun elektron vermesi ve bu elektronun başka bir atom tarafından alınması şeklinde olur. Bu olaya elektron alış verişi adı verilir. Resim 1.1’de gerçekleşen olay elektron alış verişi ile oluşan bir kimyasal tepkimeye ilişkindir. AgNO_3 (gümüş nitrat) çözeltisi renksizdir. Bu çözeltiliye bakırdan (Cu) yapılmış bir ızgara yerleştirilmiştir. Bir süre sonra çözeltilinin rengi maviye dönüşmüş ve bakır ızgaranın etrafını metalik gümüş (Ag) kaplamıştır. Bu tepkimenin denklemini şöyle yazabiliriz:



Resim 1.1: AgNO_3 çözeltisine bakır ızgara yerleştirildiğinde bir süre sonra bakır ızgaranın çözeltilideki kısmında gümüş (Ag) açığa çıkar.

AgNO_3 ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bileşikleriyonik bileşiklerdir ve sulu çözeltilerde iyonlarına ayrılmış hâlde bulunurlar. Bu nedenle tepkimenin net iyon denklemini;



şeklinde yazabiliriz.

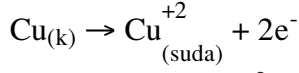
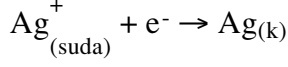
Net iyon denklemine göre çözeltildeki Ag^+ iyonları metalik gümüşe dönüşmüş, çözeltiliye daldırılan metalik bakır ise Cu^{2+} iyonları hâlinded çözeltiliye geçmiştir.

?

Ag^+ iyonları metalik gümüşe, metalik bakır Cu^{2+} iyonlarına nasıl dönüşür?

Bir atom aldığı elektronların sayısı kadar negatif yük, verdiği eletronların sayısı kadar pozitif yük kazanır. Ag^+ iyonunun yüksüz hâlde (Ag) gelebilmesi için 1 tane elektron

alması, yüksüz Cu atomunun +2 yüklü iyon hâline gelebilmesi için ise 2 tane elektron vermesi gerekir.



1 tane Cu atomunun Cu^{+2} iyonu hâline gelebilmesi için 2 elektron verildiğinden, bu 2 elektron iki tane Ag^{+} iyonu tarafından alınır. Net iyon denkleminde Ag^{+} ve Ag sembollerinin kat sayılarının 2 olmasının nedeni budur.



Bir tepkimedeki alınan elektronların sayısı, verilen elektronların sayısına daima eşittir.

Resim 1.1'deki tepkimedeki gümüşün yükü +1'den sıfıra inmiş, bakırın yükü ise sıfırdan +2'ye yükselmiştir.



Karşılaştırma yapılacağı zaman serbest hâldeki element atomlarının yükü sıfır kabul edilir. Bu nedenle yük değeri +1'den sıfıra azalan gümüş indirgenmiş, yük değeri sıfırdan +2'ye artan bakır yükseltgenmiş olarak nitelendirilir.



Pozitif yüklü bir iyonun elektron alarak yüksüz hâle gelmesine ya da nötr atomun elektron alarak negatif yüklü iyon hâline gelmesine indirgenme denir. Yüksüz bir atomun elektron vererek pozitif yüklü iyon hâline gelmesine ya da negatif yüklü bir iyonun yüksüz hâle gelmesine yükseltgenme denir.



Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri daima birlikte olur.



Yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin bir arada olduğu tepkimelere yükseltgenme -indirgenme tepkimeleri ya da redoks tepkimeleri denir.



Redoks terimi, indirgenme teriminin eş anlamlısı olan redüksiyon ile yükseltgenme teriminin eş anlamlısı olan oksidasyon terimlerinin ilk üç harfi birleştirilerek türetilmiştir.

Bir madde yükseltgeniyorsa karşısındaki (elektron verdiği) maddeyi indirgiyor demektir. Benzer şekilde indirgenen madde de karşısındaki (elektron aldığı) maddeyi yükseltir.



Bir redoks tepkimesinde yükseltgenen maddeye indirgen, indirgenen maddeye de yükseltgen denir.



Bir maddenin indirgen ya da yükseltgen olarak nitelendirilmesi salt o tepkimeye özgüdür. Örneğin; Fe^{+2} iyonu bir tepkimeye yükseltgen, başka bir tepkimeye ise indirgen olabilir.

Resim 1.1’de gerçekleşen redoks tepkimesinde Ag^+ iyonu indirgenmiş, yani yükseltgen olarak davranmış, Cu ise yükseltgenmiş, yani indirgen olarak davranmıştır.



$AgNO_3$ çözeltisine Cu metali daldırıldığında bu iki madde arasında bir redoks tepkimesinin gerçekleştiğini biliyorsunuz. Peki $Cu(NO_3)_2$ çözeltisine Ag metali daldırılırsa bu iki madde arasında bir redoks tepkimesi gerçekleşir mi?



Yükseltgenme eğilimi büyük olan bir maddenin indirgenme eğilimi küçüktür.

Aynı ortamda hem Cu^{+2} hem de Ag^+ iyonları varsa öncelikle Ag^+ iyonu indirgenir.



Metallerin yükseltgenme eğilimlerinin bağlı büyüklüğüne göre sıralanışına aktiflik sırası denir.

Şema 1.1’de bazı metaller için aktiflik sırası verilmiştir.



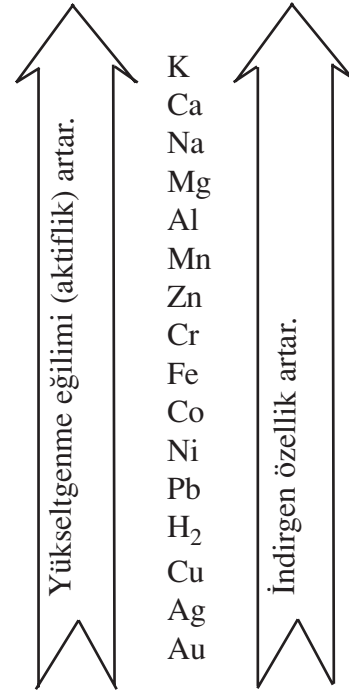
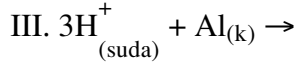
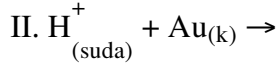
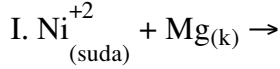
Hidrojen sulu çözeltilerde H^+ iyonu şeklinde, metaller gibi pozitif iyon hâlinde bulunduğundan metallerin aktiflik sırasını gösterilir.



Aktiflik sırasına göre üstte bulunan (daha aktif) element, altta bulunan (daha az aktif) elementin iyonunu elementel hâle indirger, kendisi iyon hâline yükseltgenir.

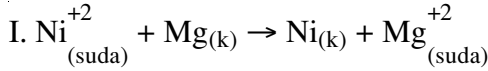
Aktiflik sırası yardımıyla sulu çözeltide bazı tepkimelerin kendiliğinden gerçekleşmeyeceği öngörülebilir.

ÖRNEK : Aşağıdaki tepkimelerin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini yorumlayınız. Gerçekleşen tepkimelerin net iyon denklemini yazınız.

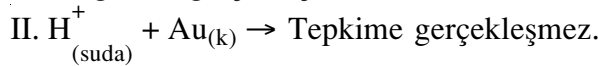


Şema 1.1 : Metallerin aktiflik sırası

ÇÖZÜM : Şema 1.1'e göre Mg, Ni'den daha aktif bir metaldir. Bu nedenle kendisi Mg^{+2} iyonu hâline yükseltgenirken Ni^{+2} iyonunu metalik Ni'e indirger.

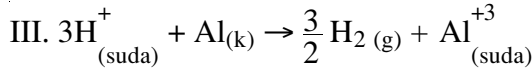


Şema 1.1'e göre Au, aktifliği en az olan elementtir, yani yükseltgenme eğilimi en düşüktür. Dolayısıyla Au metali elementel hâde kalma eğilimindedir ve tepkime kendiliğinden gerçekleşmez.



Asitlerin altına (Au) etki etmemesinin nedeni altının aktif bir metal olmayışıdır.

Şema 1.1'e göre Al, hidrojene göre aktif bir metaldir ve kolayca Al^{+3} iyonu hâline yükseltgenir. Bu sırada H^{+} iyonu da elementel hâde (H_2 gazı hâline) indirgenir.



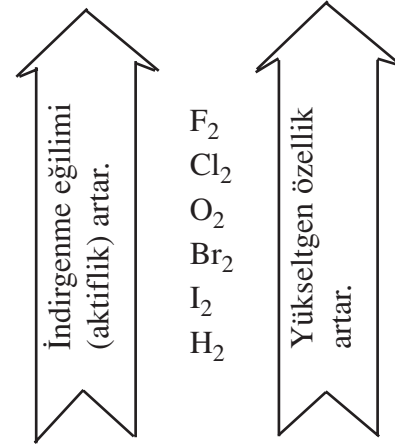
Alüminyum aktif bir metal olduğu için, pişirilmiş yemeklerin suyunda bulunan iyonlarla redoks tepkimesi verebilir ve bu sırada sağlığa zararlı maddeler oluşabilir. Bu nedenle alüminyumdan yapılmış kaplarda uzun süre yemek bekletilmemelidir.

Ametallerin aktiflik sırasını elementin elektron alma yani indirgenme eğiliminin büyüklüğü belirler. En aktif ametal flüordür. Dolayısıyla flüor en kolay indirgenen ametaldir.

Şema 1.2’de bazı ametaller için aktiflik sırası görülmektedir.



Aktiflik hem metaller için hem de ametaller için tepkimeye girme isteğinin bir ölçüsüdür. Nötr metal atomu ne denli kolay pozitif yüklü iyon oluşturuyorsa o denli aktif metaldir. Nötr ametal atomu ne denli kolay negatif yüklü iyon oluşturuyorsa o denli aktif ametaldir.



Şema 1.2 : Ametallerin aktiflik sırası

1.2. YÜKSELTGENME BASAMAKLARI

Redoks tepkimelerinde alınan-verilen elektron sayılarını ve hangi maddelerin yükseltgendiğini ya da indirgendiğini saptamak için yükseltgenme basamağı kavramı kullanılır.



Yükseltgenme basamağı (YB), bir element atomunun yükseltgenme ya da indirgenme sonucu sahip olduğu ya da sahip olmuş görüldüğü elektrik yüküdür.

Element atomlarının yükseltgenme basamağını belirlemek için birtakım kuralların bilinmesi gerekir.

Kural 1 : Serbest hâldeki element atomlarının yükseltgenme basamağı sıfırdır.

ÖRNEK : Fe, Zn, Ag, H₂, O₂, Cl₂, P₄, S₈ gibi elementlerin atomları sıfır yükseltgenme basamağındadır.

Kural 2 : Tek atomdan oluşan iyonun yükseltgenme basamağı o iyonun yükünün değerine eşittir.

ÖRNEK : Fe⁺³ iyonunda demirin yükseltgenme basamağı +3’tür.

Cl⁻ iyonunda klorun yükseltgenme basamağı -1’dir.

Kural 3 : İki ya da daha çok atomdan oluşmuş iyonlarda iyonu oluşturan atomların yükseltgenme basamaklarının toplamı o iyonun yüküne eşittir.

ÖRNEK : OH^- iyonu için, $\text{YB}_\text{O} + \text{YB}_\text{H} = -1$ yazılır.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ iyonu için, $2\text{YB}_\text{S} + 3\text{YB}_\text{O} = -2$ yazılır.

NH_4^+ iyonu için, $\text{YB}_\text{N} + 4\text{YB}_\text{H} = +1$ yazılır.

Kural 4 : Bir bileşiği oluşturan atomların yükseltgenme basamaklarının toplamı sıfırdır.

ÖRNEK : KMnO_4 bileşiği için, $\text{YB}_\text{K} + \text{YB}_\text{Mn} + 4\text{YB}_\text{O} = 0$ yazılır.

Na_2CrO_4 bileşiği için, $2\text{YB}_\text{Na} + \text{YB}_\text{Cr} + 4\text{YB}_\text{O} = 0$ yazılır.

Kural 5 : Periyodik cetvelin 1A grubundaki elementlerin atomları bileşiklerinde daima +1 yükseltgenme basamağında bulunur.



1A grubundaki elementler içinde en çok karşılaşılabileceğiniz Na ve K elementleridir.

Kural 6 : Periyodik cetvelin 2A grubundaki elementlerin atomları bileşiklerinde daima +2 yükseltgenme basamağında bulunur.



2A grubundaki elementler içinde en çok karşılaşılabileceğiniz Mg, Ca ve Ba'dur.

Kural 7 : Hidrojenin yükseltgenme basamağı metal hidrürler dışında +1'dir. Ancak hidrojen bir metal ile bileşik oluşturmuşsa yükseltgenme basamağı -1'dir.

ÖRNEK : NH_3 bileşiğinde, $\text{YB}_\text{H} = +1$

H_2O bileşiğinde, $\text{YB}_\text{H} = +1$

HCl bileşiğinde, $\text{YB}_\text{H} = +1$

NaH bileşiğinde, $\text{YB}_\text{H} = -1$

CaH_2 bileşiğinde, $\text{YB}_\text{H} = -1$ 'dir.

Kural 8 : Oksijenin bileşiklerindeki yükseltgenme basamağı çoğunlukla -2'dir. Ancak peroksitlerde oksijenin yükseltgenme basamağı -1'dir.

ÖRNEK : H_2O (su) bileşiğinde, $\text{YB}_\text{O} = -2$

Na_2O (sodyum oksit) bileşiğinde, $\text{YB}_\text{O} = -2$

H_2O_2 (hidrojen peroksit) bileşiğinde, $\text{YB}_\text{O} = -1$

Na_2O_2 (sodyum peroksit) bileşiğinde, $\text{YB}_\text{O} = -1$

Kural 9 : Flüor (F) tüm bileşiklerinde -1 yükseltgenme basamağında bulunur.

Kural 10 : Klor (Cl), brom (Br) ve iyot (I) metallere oluşturdukları bileşiklerde -1 yükseltgenme basamağında bulunur.

ÖRNEK : KBr, CaBr₂ ve FeBr₃ bileşiklerinde $YB_{Br} = -1$ 'dir.



Cl, Br ve I, H dışındaki ametallerle oluşturduğu bileşiklerde değişik pozitif yükseltgenme basamaklarında bulunabilir.

Kural 11 : Kükürt (S) metallere ve hidrojenle oluşturduğu bileşiklerde -2 yükseltgenme basamağında bulunur.

ÖRNEK : Na₂S, FeS ve Fe₂S₃ bileşiklerinde $YB_S = -2$ 'dir.



S, H dışındaki ametallerle oluşturduğu bileşiklerde değişik pozitif yükseltgenme basamaklarında bulunabilir.

Kural 12 : Azot (N) ve fosfor (P) metallere ve hidrojenle oluşturdukları bileşiklerde -3 yükseltgenme basamağında bulunur.

ÖRNEK : K₃N bileşğinde, $YB_N = -3$ 'tür.

Mg₃P₂ bileşğinde, $YB_P = -3$ 'tür.

NH₃ bileşğinde, $YB_N = -3$ 'tür.



N ve P, H dışındaki ametallerle oluşturduğu bileşiklerde değişik pozitif yükseltgenme basamağında bulunabilir.

Bu kuralları dikkate alarak çok atomlu bir iyondaki ya da bir bileşikteki atomların yükseltgenme basamağını bulabiliriz.

ÖRNEK : Cr₂O₇²⁻ iyonunda Cr atomunun yükseltgenme basamağı kaçtır?

ÇÖZÜM : $2YB_{Cr} + 7YB_O = -2$ (Kural 3'e bakınız.)

$2YB_{Cr} + 7(-2) = -2$ (Kural 8'e bakınız.)

$2YB_{Cr} + (-14) = -2$

$2YB_{Cr} = -2 + 14 \Rightarrow 2YB_{Cr} = +12 \Rightarrow YB_{Cr} = +6$

ÖRNEK : H_2PO_4^- iyonunda fosforun yükseltgenme basamağı kaçtır?

ÇÖZÜM : $2\text{YB}_\text{H} + \text{YB}_\text{P} + 4\text{YB}_\text{O} = -1$ (Kural 3'e bakınız.)

$$2(+1) + \text{YB}_\text{P} + 4(-2) = -1 \text{ (Kural 7 ve kural 8'e bakınız.)}$$

$$+2 + \text{YB}_\text{P} + (-8) = -1$$

$$\text{YB}_\text{P} - 6 = -1$$

$$\text{YB}_\text{P} - 6 = -1 + 6$$

$$\text{YB}_\text{P} = +5 \text{ (Kural 12'deki uyarıya bakınız.)}$$

ÖRNEK : Na_2SO_4 bileşiğinde S atomunun yükseltgenme basamağı kaçtır?

ÇÖZÜM : $2\text{YB}_\text{Na} + \text{YB}_\text{S} + 4\text{YB}_\text{O} = 0$ (Kural 4'e bakınız.)

$$2(+1) + \text{YB}_\text{S} + 4(-2) = 0 \text{ (Kural 5 ve kural 8'e bakınız.)}$$

$$+2 + \text{YB}_\text{S} - 8 = 0$$

$$\text{YB}_\text{S} - 6 = 0$$

$$\text{YB}_\text{S} = +6 \text{ (Kural 11'deki uyarıya bakınız.)}$$

ÖRNEK : $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ bileşiğinde Cl atomunun yükseltgenme basamağı kaçtır?

ÇÖZÜM : $\text{YB}_\text{Ca} + 2(\text{YB}_\text{Cl} + 3\text{YB}_\text{O}) = 0$ (Kural 4'e bakınız.)

$$+2 + 2 [\text{YB}_\text{Cl} + 3(-2)] = 0 \text{ (Kural 6 ve kural 8'e bakınız.)}$$

$$+2 + 2 (\text{YB}_\text{Cl} - 6) = 0$$

$$+2 + 2\text{YB}_\text{Cl} - 12 = 0$$

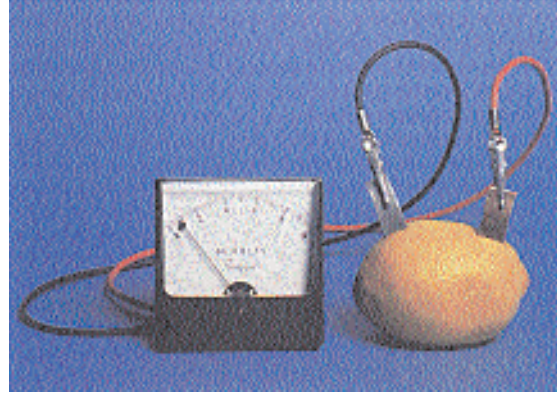
$$2\text{YB}_\text{Cl} - 10 = 0$$

$$2\text{YB}_\text{Cl} = +10$$

$$\text{YB}_\text{Cl} = +5 \text{ (Kural 10'deki uyarıya bakınız.)}$$

1.3. YARI REAKSİYON KAVRAMI VE STANDART PİL

AgNO_3 çözeltisinde Cu metali daldırıldığında gümüş metalinin açığa çıktığını görmüştünüz. Yükseltgenme eğilimi daha büyük olan metalin, yükseltgenme eğilimi daha küçük olan metalin iyonunu elementel hâle indirgediğini de öğrenmiş bulunuyorsunuz.



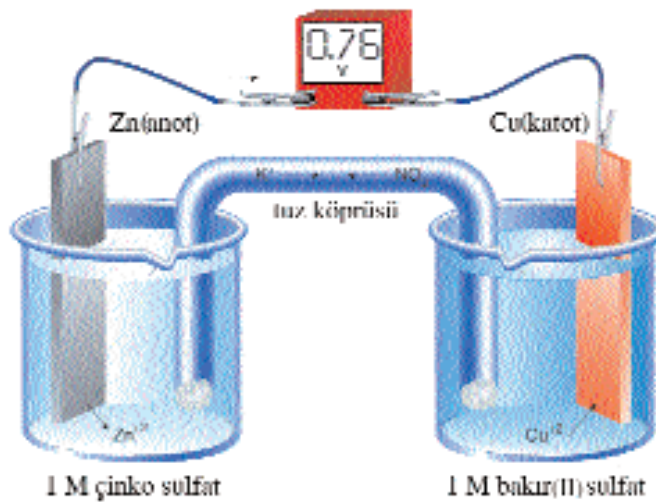
Resim 1.2 : Limon pili

?

Bir redoks tepkimesinde indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri birbirinden fiziksel olarak ayrılıp birbirleriyle temasları iletken telle sağlanırsa ne olur?

Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri fiziksel olarak birbirinden ayrılıp temasları uygun şekilde sağlanırsa elektrik akımı elde edilir. Bu şekilde elektrik akımı elde edilen düzeneğe ise elektrokimyasal pil denir. Resim 1.2’de gördüğümüz limon pili basit bir elektrokimyasal pildir. Limona bir çinko (soldaki) levha, bir de bakır (sağdaki) levha daldırılmıştır. Levhalar iletken kablolarla birbirine bağlanmıştır. İletken tellerin arasına ise bir voltmetre (gerilimölçer) yerleştirilmiştir. Görüldüğü gibi voltmetrenin ibresi sıfırdan farklı bir değeri göstermektedir. Bu durum limonla hazırlanan resimdeki düzenekte elektrik akımı oluştuğunun kanıtıdır.

Elektrokimyasal pillerin düzenekleri limon piline benzetilebilir. Bir elektrokimyasal pilde metal çubuklar ya da metal levhalar, o metalin iyonunu içeren çözeltilere batırılmıştır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 : Zn ve Cu’dan oluşturulan bir elektrokimyasal pil (şematik gösterim)



Metal levha ile metalin iyonunu içeren çözelti sistemine yarı pil denir.

Yarı pillerden birinde yükseltgenme olurken diğerinde indirgenme olur.



Çözeltiye batırılan metal levhaya elektrot adı verilir.

Yarı piller birbirinden fiziksel olarak ayrıdır. Yani indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri farklı ortamlarda gerçekleşir. Ancak indirgenme ve yükseltgenmenin aynı anda olmasını sağlayan iki farklı bağlantı vardır. Elektrotlar birbirlerine iletken tel aracılığıyla bağlıdır. Çözeltiler arasındaki bağlantıyı ise tuz köprüsü sağlar.



Tuz köprüsü hazırlamak için bir tuzun çözeltisi U borusuna doldurulur. Sonra çözeltiyle dolu U borusu ters çevrilerek yarı pillere daldırılır ve tuz çözeltisinin kaplara boşalmaması için U borusunun uçlarına pamuk tıkaçlar takılır.



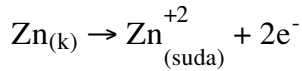
Elektrokimyasal pil nasıl çalışır? Hangi yarı pilde yükseltgenme hangi yarı pilde indirgenme olur?

Şekil 1.1'deki yarı pillerden birisi Zn ve Zn⁺² iyonu diğeri Cu ve Cu⁺² iyonu içerir. Hangi yarı pilde yükseltgenme olacağını öngörmek için metallerin yükseltgenme eğilimleri (aktiflikleri) karşılaştırılır. Hangi metal daha aktifse o metal yükseltgenir ve o yarı pilde yükseltgenme olur. Yükseltgenme eğilimi (aktifliği) daha küçük olan metalin oluşturduğu yarı pilde ise indirgenme olur.

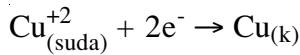


Yükseltgenmenin olduğu elektroda anot, indirgenmenin olduğu elektroda katot adı verilir.

Şekil 1.1'deki elektrokimyasal pilde anot, Zn elektrottur. Yani Zn elektrodun oluşturduğu yarı pilde Zn yükseltgenir. Çünkü Zn, Cu'dan daha aktif bir metaldir. Yükseltgenme tepkimesinin denklemini şöyle yazabiliriz:



Elektrotlar ve çözeltiler iletken tellerle ve tuz köprüsüyle birbirine bağlanınca Zn elektrottaki Zn atomları 2 elektron vererek Zn⁺² iyonuna yükseltgenir. Zn atomlarının verdiği elektronlar iletken telden geçerek Cu elektroda ulaşır. Cu elektrottan çözeltiye gelen elektronlar Cu⁺² iyonları tarafından alınır ve böylece Cu⁺² iyonları metalik Cu'a indirgenir.



Anot yarı tepkimesi Zn/Zn⁺², katot yarı tepkimesi Cu⁺²/Cu şeklinde şematik olarak gösterilir.

Zn/Zn⁺² yarı pilinde Zn⁺² oluştuğu için pozitif yük fazlalığı, Cu⁺² /Cu yarı pilinde Cu⁺² harcandığı için negatif yük fazlalığı (pozitif yüklü Cu⁺² iyonunun indirgenmesinden dolayı) oluşur. Bunun sonucu olarak her iki yarı pilde de pozitif yük sayısı ile negatif yük sayısı eşitliği bozulur.



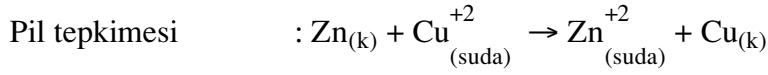
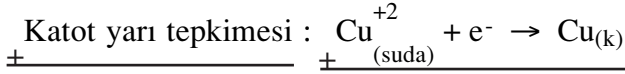
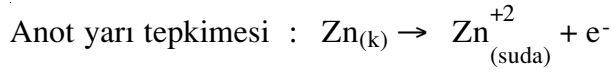
Yarı pillerde bozulan yük dengliği tuz köprüsü tarafından giderilir. Bunun için tuz köprüsündeki (-) yüklü iyon (NO₃⁻) anoda, (+) yüklü iyon (K⁺) da katoda doğru gider.

Yük dengliği, tuz köprüsündeki iyonların katoda ve anoda doğru göç etmeleriyle sağlanınca devre tamamlanmış olur. Devre tamamlandığı için de elektronların akışı sürekli olur ve elektrik akımı elde edilir. Yani pil çalışır.



Elektronların akışı daima anottan katoda doğrudur.

Elektrokimyasal pilde gerçekleşen redoks tepkimesinin denklemi anot ve katot yarı pillerinde gerçekleşen yarı tepkimelerin denklemlerinin toplanmasıyla elde edilir.



Zn-Cu pili, Zn / Zn⁺² // Cu⁺² / Cu şeklinde şematik olarak gösterilir. Pil şemasında önce anot yarı pili, sonra katot yarı pili şematik olarak yazılır, // işareti ise tuz köprüsünü simgeler.



Çalışma ilkesini öğrendiğiniz elektrokimyasal pillere galvanik pil ya da volta pili denir.



Elektrokimyasal pillerle ilk çalışmalar Luigi Galvani (Luigi Galvani, 1737-1798) ve Alessandro Volta (Alessandro Volta, 1745-1827) adlı İtalyan bilim adamları tarafından yapılmıştır.

Standart Pil ve Gerilimi

Elektrokimyasal pillerde elektronların anottan katoda doğru akışının nedeni elektrotlar arası gerilim farkıdır.

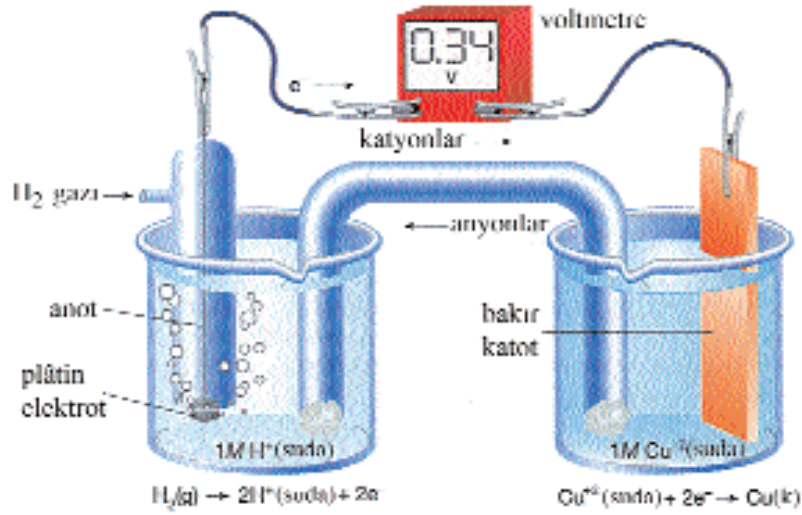


Bir yarı pildeki metal çubuk ile metal çubuğun içinde bulunduğu çözelti arasında çok küçük bir negatif yük yoğunluğu farkı vardır. Bu fark elektrot gerilimi denilen özelliğe yol açar.

Herhangi bir elektrodun gerilimini ölçmek olanaksızdır. Bu nedenle standart hidrojen elektrot (SHE), karşılaştırma elektrodu olarak seçilmiş ve SHE'un gerilimi sıfır kabul edilmiştir.

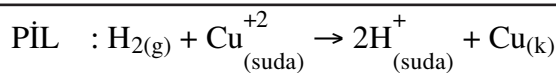
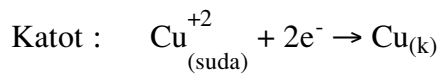
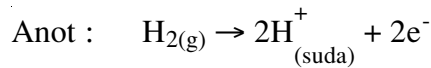
SHE, 25 °C'ta H⁺ iyonu derişimi 1M olan asit çözeltisine 1 atm basıncındaki H₂ gazının gönderilmesiyle elde edilir. SHE'ta metal olarak ortamdaki maddelerle etkileşmeyen plâtin, grafit vb. maddeler kullanılır.

Herhangi bir elektrodun gerilimini ölçmek için bu elektrotla oluşturulmuş yarı pil SHE ile bağlanarak bir volta pili elde edilir (Şekil 1.2).

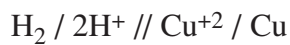


Şekil 1.2 : Bakır ve SHE ile oluşturulmuş bir volta pili

Şekil 1.2'deki volta pilinde hangi elektrodun anot, hangi elektrodun katot olacağı Şema 1.1'deki aktiflik sırasına bakılarak saptanır. Hidrojenin yükseltgenme eğilimi bakırın yükseltgenme eğiliminden daha büyük olduğuna göre hidrojen yükseltgenecektir; yani SHE anottur. Diğer yarı pilde ise indirgenme olacaktır. Öyleyse Şekil 1.2'deki volta pilinde anot ve katot yarı tepkimelerinin ve pildeki net tepkimenin denklemi şöyle yazılır:



Bu pilin şeması da şöyle yazılır:





Bir volta pilinde voltmetre ile ölçülen gerilime pil gerilimi denir. Pil gerilimi E harfiyle gösterilir.

Sıcaklık 25°C, çözelti derişimleri 1M ve basınç 1 atm ise elektrotlara standart elektrot, pile standart pil, ölçülen değere ise standart pil gerilimi denir.

Standart gerilimler E° sembolüyle gösterilir.

Bir pilin gerilimi anot ve katot gerilimlerinin toplamına eşittir.

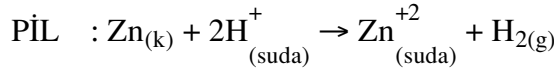
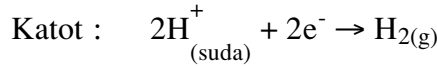
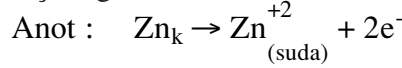
$$E_{\text{PİL}}^{\circ} = E_{\text{Anot}}^{\circ} + E_{\text{Katot}}^{\circ}$$

Şekil 1.2'deki volta pilinde anot SHE'dir ve gerilimi sıfır kabul edildiği için;

$$E_{\text{PİL}}^{\circ} = 0 + E_{\text{Katot}}^{\circ} \Rightarrow E_{\text{PİL}}^{\circ} = E_{\text{Katot}}^{\circ} \text{ yazılabilir.}$$

Görüldüğü gibi bu pilin gerilimi bakırın indirgenme gerilimine eşittir.

Eğer SHE ve Zn ile bir volta pili oluşturulursa; volta pilinde yükseltgenme eğilimi hidrojeninkinden daha büyük olan çinko yükseltgenecektir. Dolayısıyla SHE bu kez katot olarak işlev görecektir.



Bu pilin gerilimi, SHE'nin gerilimi sıfır olduğu için çinkonun yükseltgenme gerilimine eşittir.

$$E_{\text{PİL}}^{\circ} = E_{\text{Anot}}^{\circ} + E_{\text{Katot}}^{\circ}$$

$$E_{\text{PİL}}^{\circ} = E_{\text{Anot}}^{\circ} + 0$$

$$E_{\text{PİL}}^{\circ} = E_{\text{Anot}}^{\circ}$$

Görüldüğü gibi elektrot gerilimleri bilinmeyen yarı pillerle oluşturulmuş bir volta pilinde, anot ve katodun saptanışı aktiflik sırasına göre yapılmaktadır.



Bir volta pilinde aktif metal daima anottur ve yükseltgenir.



Bir volta pilinde elektrodun anot ya da katot olacağı sadece aktiflik sırasına bakılarak mı belirlenebilir?

Eğer volta pilini oluşturan elektrotların gerilimleri biliniyorsa aktiflik sırasını kullanmaya gerek yoktur.

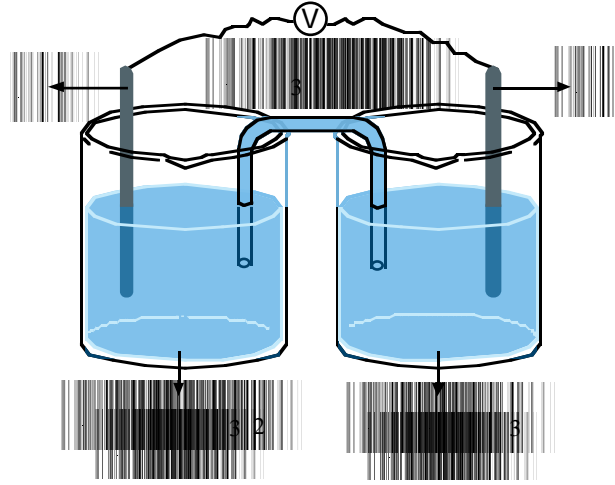
Birçok elektrodun SHE ile Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'teki gibi düzenek kurulmak suretiyle standart gerilimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 1.1'de bazı yarı pillerin indirgenme gerilimleri verilmiştir.

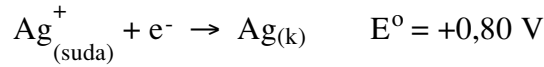
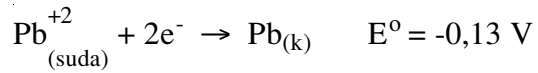
İndirgenme Yarı Tepkimesi	E° (volt)
$K_{(suda)}^{+} + e^{-} \rightarrow K_{(k)}$	-2,93
$Ca_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Ca_{(k)}$	-2,87
$Na_{(suda)}^{+} + e^{-} \rightarrow Na_{(k)}$	-2,71
$Mg_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Mg_{(k)}$	-2,37
$Al_{(suda)}^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Al_{(k)}$	-1,66
$Mn_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Mn_{(k)}$	-1,18
$Zn_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(k)}$	-0,76
$Cr_{(suda)}^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Cr_{(k)}$	-0,74
$Fe_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Fe_{(k)}$	-0,44
$Co_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Co_{(k)}$	-0,28
$Ni_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(k)}$	-0,25
$Pb_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Pb_{(k)}$	-0,13
$2H_{(suda)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$	0,00
$Cu_{(suda)}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(k)}$	+0,34
$Ag_{(suda)}^{+} + e^{-} \rightarrow Ag_{(k)}$	+0,80
$Au_{(suda)}^{+3} + 3e^{-} \rightarrow Au_{(k)}$	+1,50

Çizelge 1.1 : Bazı yarı pillere ilişkin standart indirgenme gerilimleri

ÖRNEK : Aşağıda şekli verilen elektrokimyasal pilin 25 °C'ta gerilimi kaç voltur?



ÇÖZÜM : Pilin gerilimini bulmak için öncelikle hangi elektrodun anot ve katot olduğunu belirlememiz gerekir. Bu amaçla Pb ve Ag metallerinin indirgenme yarı tepkimelerini yazıp karşılaştırma yapmamız gerekir. Çizelge 1.1'deki elektrot gerilimlerini kullanabiliriz.

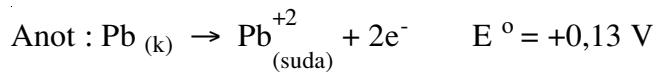


Bir pilde indirgenme gerilimi büyük olan metal iyonu indirgenir, yükseltgenme gerilimi büyük olan metal ise yükseltgenir.

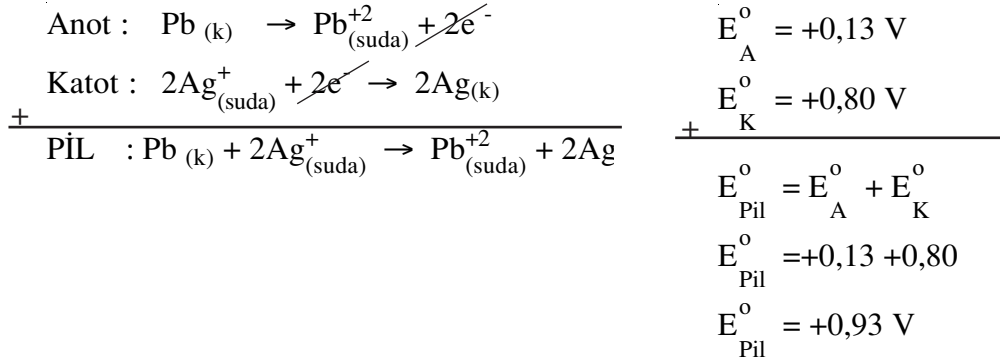
+0,80 > -0,13 olduğu için Ag⁺ iyonu indirgenir. Başka bir deyişle Ag elektrot katottur. Bu durumda Pb elektrot da anot olarak işlev görür. Anotta yükseltgenme olduğu için Pb⁺² / Pb yarı pilinin denklemi ters çevrilir.



Bir yarı pilin denklemi ters çevrildiğinde E° değerinin işareti değiştirilir (Pb⁺² / Pb yarı pilinin gerilimi -0,13 V, Pb / Pb⁺² yarı pilinin gerilimi +0,13 V'tur.)



Anot ve katot elektrotlar tespit edildikten sonra pil tepkimesinin denklemi yazılabilir ve pilin gerilimi hesaplanabilir.



Alınan-verilen elektron sayısının eşit olması için anot ya da katot yarı tepkimesi herhangi bir tam sayıyla çarpılabilir veya herhangi bir tam sayıya bölünebilir.

Örnekte 1 mol Pb 2 mol e⁻ verdiği hâlde, 1 mol Ag⁺ 1 mol e⁻ alabilmektedir. Alınan elektron sayısının verilen elektron sayısına eşit olabilmesi için katot yarı tepkimesi 2 ile çarpılmıştır.



Bir denklemin herhangi bir sayıyla çarpılması ya da herhangi bir sayıya bölünmesi E° in değerini değiştirmez.

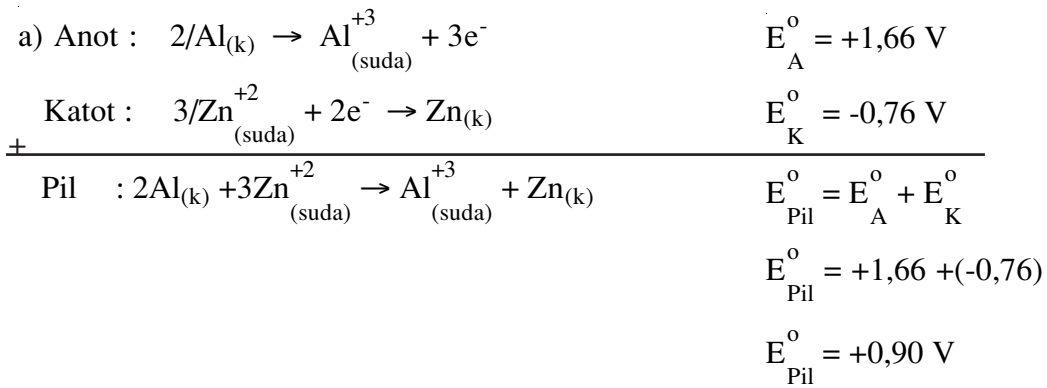
E_{PİL}^o değeri için üç değişik durum söz konusudur :

1. $E_{\text{PİL}}^{\circ} > 0$ ise yani $E_{\text{PİL}}^{\circ}$ değeri pozitifse, denklemi yazılan redoks tepkimesi kendi-liğinden gerçekleşiyor demektir. Tepkime kendiliğinden gerçekleştiği için pil çalışır yani, elektrik akımı üretilir.
2. $E_{\text{PİL}}^{\circ} = 0$ ise redoks tepkimesi dengeye ulaşmış demektir. Redoks tepkimesi den-geye ulaştığı için elektrik akımı üretilemez. Bu durum, pilin bittiği şekilde de yorumlanabilir.
3. $E_{\text{PİL}}^{\circ} < 0$ ise yani $E_{\text{PİL}}^{\circ}$ değeri negatifse, denklemi yazılan redoks tepkimesi kendi-liğinden gerçekleşmiyor demektir. Tepkime kendiliğinden gerçekleşmediği için pil çalışmaz, elektrik akımı üretilemez. Bu durum, pilin anot ve katot elektrotlarının yanlış seçilmesi sonucu ortaya çıkar.

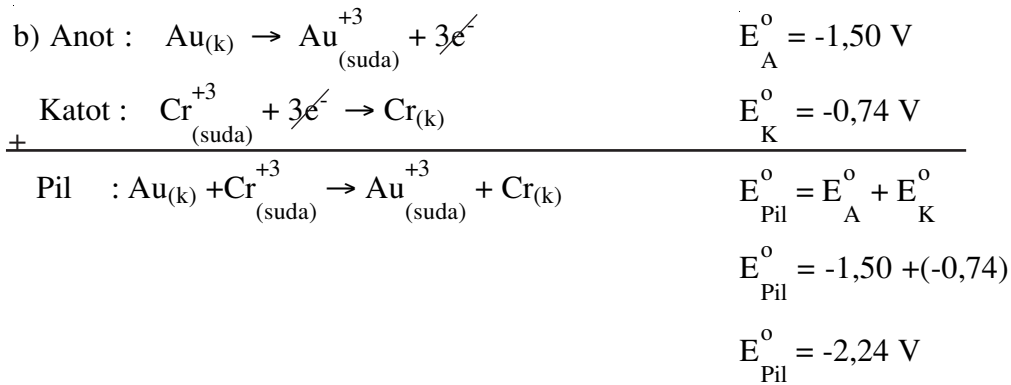
ÖRNEK : Aşağıda şemaları verilen elektrokimyasal pillerden elektrik akımı elde edilip edilemeyeceğini belirleyiniz (Çizelge 1.1'i kullanınız.).



ÇÖZÜM : Elektrik akımı elde etmek için pilin çalışması, pilin çalışması için tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmesi, bunun için de E_{Pil}° değerinin pozitif olması gerekir. Öyleyse şemaya göre yarı pil tepkimelerinin denklemlerini ayrı ayrı yazıp bunların E° değerlerini toplayarak E_{Pil}° değerini bulmamız gerekir.



$E_{\text{Pil}}^{\circ} > 0$ olduğu için pil tepkimesi kendiliğinden gerçekleşir. Dolayısıyla elektrik akımı elde edilir.



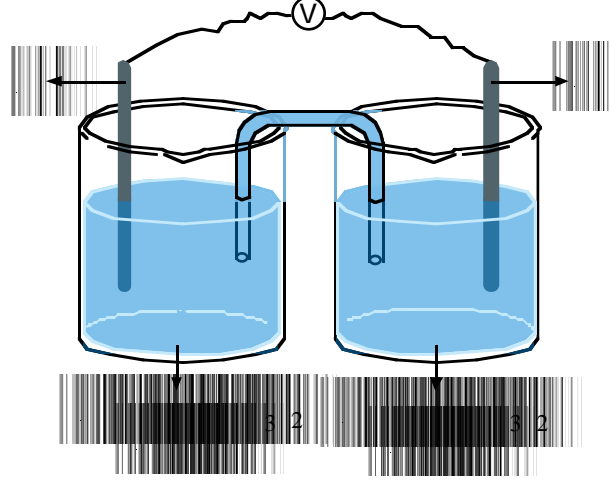
$E_{\text{Pil}}^{\circ} < 0$ olduğu için pil tepkimesi kendiliğinden gerçekleşmez. Dolayısıyla elektrik akımı elde edilemez. Eğer Au elektrot katot, Cr elektrot anot olsaydı yani pilin şeması Cr / Cr⁺³ // Au⁺³ / Au şeklinde olsaydı $E_{\text{Pil}}^{\circ} +2,24$ olurdu ve pil çalışırdı.

Derişim Pilleri

Elektrokimyasal pillerin gerilimi; sıcaklık, derişim, basınç vb. faktörlerden etkilenir. Derişim pilleri de çözelti derişimlerinin pil gerilimine etkisinden hareketle geliştirilmiştir.



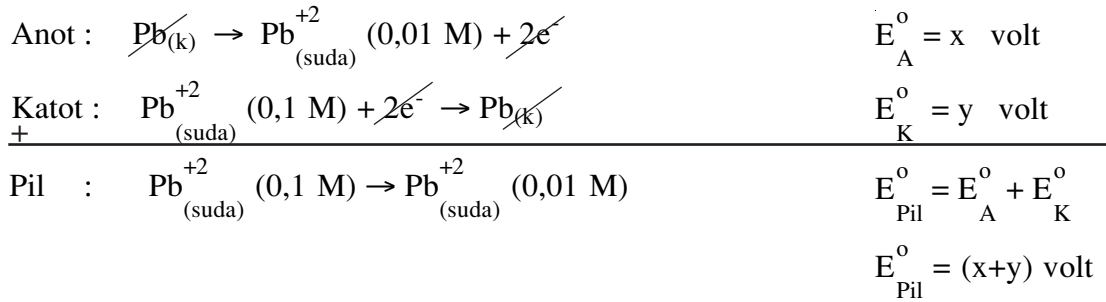
Aynı elektrotların kullanıldığı ancak anot ve katot çözeltilerinin derişimleri farklı olan elektrokimyasal pillere derişim pili denir.



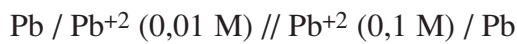
Şekil 1.3 : Pb elektrotlarla hazırlanmış derişim pili

Şekil 1.3'te Pb elektrotlarla hazırlanmış bir derişim pili görülmektedir. Derişim pilinde derişimi küçük olan çözeltilere daldırılan elektrot anot, derişimi büyük olan çözeltilere daldırılan elektrot katottur.

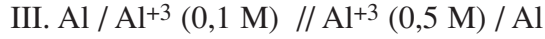
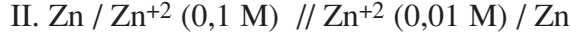
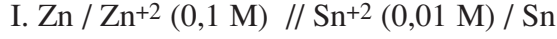
Pil çalışırken anot çözeltisinin derişimi artar, katot çözeltisinin derişimi azalır. Her iki kaptaki çözeltilerin derişimleri eşit olunca elektrik akımı üretilemez. Şekil 1.3'teki derişim pilindeki olayların denklemleri şöyle yazılır:



Bu pilin şeması da şöyle gösterilir:



ÖRNEK : Aşağıda pil şemaları verilen elektrokimyasal pillerden hangisi derişim pili olarak çalışır ve elektrik akımı elde edilir?



ÇÖZÜM

I. şemada verilen pil bir elektrokimyasal pildir ve elektrik elde edilir ancak; elektrotlar farklı olduğu için (çinko ve kalay) derişim pili değildir.

II. şemada verilen bir derişim pilidir ancak; pil şeması yanlış yazılmıştır. Çünkü derişim pilinde anot çözeltilisinin derişimi katot çözeltilisinin derişiminden küçük olmak zorundadır. Pil şeması yanlış yazıldığı için E° 'in değeri negatif çıkar.

III. şemada verilen bir derişim pilidir ve elektrik akımı elde edilir.

1.4. DENKLEMLERİN DENKLEŞTİRİLMESİ

Basit tepkime denklemlerinin denkleştirilmesini daha önceki sınıflarda öğrendiniz (Lise Kimya 2, Bölüm 2). Redoks tepkimelerini denkleştirmek için ise burada iki farklı yöntem öğreneceksiniz.

1.5. a. Değerlik Metodu

Değerlik yöntemiyle redoks tepkimelerini denkleştirmek için elementlerin yükseltgenme basamaklarını bilmek ya da hesaplamak gerekir. Bu yöntemle yükseltgenme basamağı yöntemi de denilmektedir.

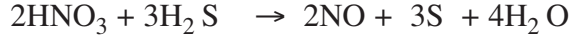
NOT : Devam etmeden önce bu bölümün “1.2. YÜKSELTGENME BASAMAKLARI” bölümündeki bilgileri öğrendiğinizden emin olunuz.

Bu yöntem, çeşitli işlem basamaklarının adım adım uygulanması esasına dayanır. Şimdi bir redoks tepkimesini örnek olarak denkleştirelim.

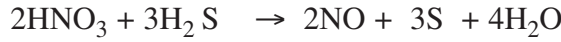


Yukarıda denklemleri verilen redoks tepkimesini denkleştiriniz.

Adım 4 : Denklemden N ve S atomlarının sayısal denkliliği sağlandıktan sonra H ve O atomlarının sayısal denkliliği sağlanır. Bunun için girenler ve ürünler kısmındaki H ve O atomlarını saymak gerekir. Girenlerde 8 tane H atomu (2'si HNO_3 'te, 6'sı $3\text{H}_2\text{S}$ 'te) vardır. Ürünlerde de 8 tane H atomu olması için H_2O formülünün önüne 4 kat sayısı yazılmalıdır.



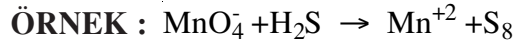
Adım 5 : Diğer bütün atomların girenlerdeki ve ürünlerdeki sayılarını eşitlediğimiz için O atomlarının da sayısal eşitliği sağlanmış olmalıdır. Gerçekten de girenlerde 6 tane O atomu (2HNO_3 'te), ürünlerde de 6 tane O atomu (2'si 2NO 'te, 4'ü $4\text{H}_2\text{O}$ 'da) vardır. Denkleştirilmiş tepkime denklemi şöyledir:



Redoks tepkimelerinin çoğu sulu çözelti ortamında gerçekleşir. Sulu çözeltide gerçekleşen tepkimelerin denklemleri genellikle iyon denklemi şeklinde yazılır. Eğer tepkime denkleminde iyonların formül ve sembolleri varsa ortamın asidik ya da bazik oluşu önemlidir. Çünkü H ve O atomlarının sayısal eşitliği asidik ve bazik ortamda farklı şekilde sağlanır.

b. Asidik Ortam

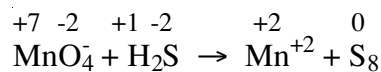
Asidik ortamda denkleştirme işlemini bir örnek üzerinde uygulayalım.



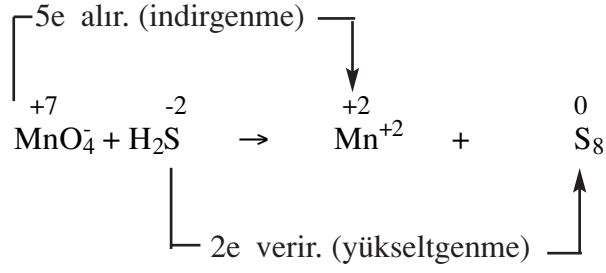
Redoks tepkimesi asidik ortamda gerçekleştiğine göre tepkime denklemini denkleştiriniz.

ÇÖZÜM

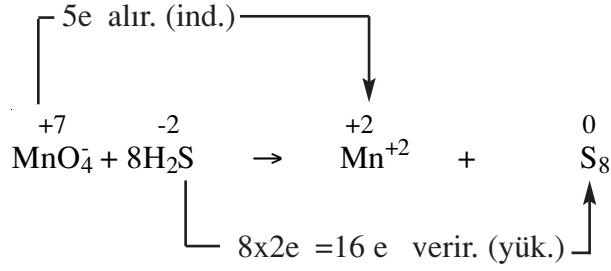
Adım 1 : Öncelikle denklemden yer alan elementlerin yükseltgenme basamakları saptanır.



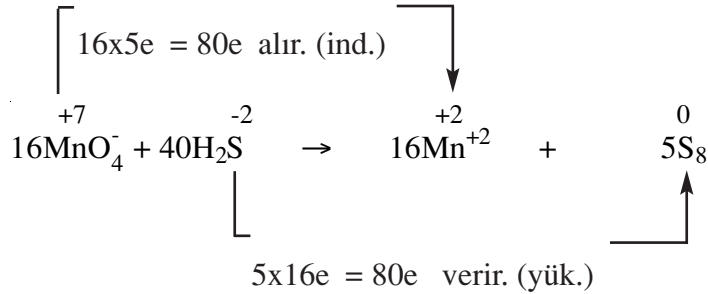
Adım 2 : Yükseltgenen ve indirgenen atomlar belirtilir.



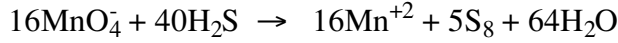
H_2S 'deki bir tane S atomu $2e$ vererek sıfır yükseltgenme basamağına yükseltgenir. Ancak 1 tane S_8 oluşabilmesi için -2 yükseltgenme basamağındaki kükürttten 8 tane gerekir. Bu nedenle yükseltgenme sırasında verilen toplam elektron sayısı 16 'dır. Doğru gösterim şöyledir:



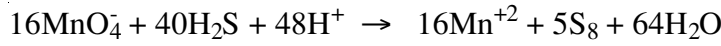
Adım 3 : Alınan elektron sayısı verilen elektron sayısına eşit olmalıdır. Tepkimede; indirgenme Mn atomlarının $5e$ almasıyla, yükseltgenme S atomlarının toplam $16e$ verilmesiyle gerçekleşmektedir. 5 ve 16 sayılarının en küçük ortak katı 80 'dir. Bu nedenle indirgenen Mn atomları, 16 kat sayısıya, yükseltgenen S atomları 5 ile çarpılmalıdır.



Adım 4 : Bu adıma kadar Mn ve S atomlarının girenlerdeki ve ürünlerdeki sayısal eşitliği sağlandı. Şimdi H ve O atomlarının eşitliğini sağlayalım. Girenler kısmında 64 tane O atomu (16MnO_4^-) varken ürünlerde O atomu görülmemektedir. Bunun için ürünler kısmına 64 H_2O yazılır.



Adım 5 : Girenler kısmında 80 tane H atomu ($40\text{H}_2\text{S}$), ürünler kısmında ise 128 tane H atomu ($64\text{H}_2\text{O}$) vardır. Yani girenler kısmında $128 - 80 = 48$ tane H atomu eksiktir. Bu eksiklik, girenler kısmına 48 H^+ yazılarak giderilir.



Adım 6 : Böylece tüm atomların, tepkimenin girenler ve ürünler kısmındaki sayıları eşitlenmiş oldu.



Bir redoks tepkimesinde atomların girenlerde ve ürünlerde sayıca eşit olmasına kütle denklığı denir.

Adım 7 : Kütle denklığı sağlandıktan sonra yük denklığı kontrol edilir.



İyonlu bir redoks tepkimesinde girenlerin iyon yüklerinin toplamının, ürünlerin iyon yüklerinin toplamına eşit olmasına yük denklığı denir.

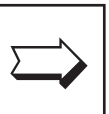
Girenlerin yüklerinin toplamı = Ürünlerin yüklerinin toplamı

$$16(-1) + 40(0) + 48(+1) = 16(+2) + 5(0) + 64(0)$$

$$-16 + 48 = +32$$

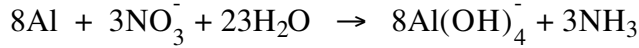
$$+32 = +32$$

Görüldüğü gibi tepkimede yük denklığı de sağlanmıştır. Öyleyse denkleştirme işlemi doğru yapılmıştır.

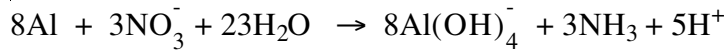


Bir redoks tepkimesinin doğru denkleştirilip denkleştirilmediğini anlamak için önce kütle denklığıne, sonra yük denklığıne bakınız. Eğer yük denklığı sağlanmamışsa iki olasılık söz konusudur: Ya denkleştirme yanlıştır ya da denklemdaki maddelerin formüllerinde hata vardır, kontrol ediniz.

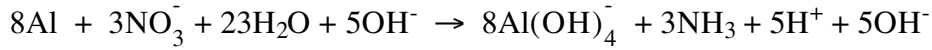
Adım 4 : Girenlerde 9 tane O atomu (3NO_3^-), ürünlerde ise 32 tane O atomu $[8\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ vardır, yani girenlerde $32 - 9 = 23$ tane O atomu eksiktir. Bunun için girenlere 23 H_2O ilâve edilerek O atomlarının girenlerde ve ürünlerde sayısal eşitliği sağlanır.



Adım 5 : Girenlerde 46 tane H atomu ($23\text{H}_2\text{O}$), ürünlerde ise 41 tane H atomu (32 'si $8\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 9 'u 3NH_3) vardır, yani ürünlerde $46 - 41 = 5$ tane H atomu eksiktir. Bunun için ürünlere 5 H^+ ilâve edilir.



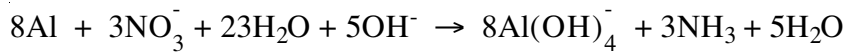
Adım 6 : Son hâliyle redoks tepkimesi için hem kütle denklığı hem de yük denklığı sağlanmıştır. Ancak ortam bazik olduğu için H^+ iyonunun denkleme yer almaması gerekir. Ürünler kısmındaki 5H^+ iyonunu nötrleştirmek için ürünlere 5 tane de OH^- iyonu ilâve edilir. Bu arada kütle denklığının bozulmaması için girenler kısmına da 5 tane OH^- iyonu eklenir.



Adım 7 : H^+ iyonu ile OH^- iyonunun aşağıda denkleme göre birleşerek H_2O 'yu oluşturduğunu biliyoruz :



Bu nedenle denklemin ürünler kısmındaki $5\text{H}^+ + 5\text{OH}^-$ yerine $5\text{H}_2\text{O}$ yazabiliriz.



Adım 8 : Yukarıda görüldüğü gibi denklemin her iki yanında da H_2O vardır. Bu durumu ortadan kaldırmak için denklemin her iki tarafından da 5 H_2O çıkarılır.



Adım 9 : Son olarak kütle denkleğinin sağlandığından emin olduktan sonra yük denkleğini kontrol edilir.

Girenlerin yüklerinin toplamı = Ürünlerin yüklerinin toplamı

$$8(0) + 3(-1) + 18(0) + 5(-1) = 8(-1) + 3(0)$$

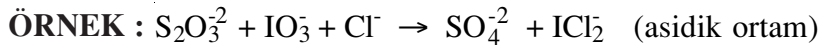
$$-3 + (-5) = -8 + 3$$

$$-8 = -8$$

Yük denkleğide olduğuna göre tepkime denklemi doğru denkleştirilmiştir.

Yarı Tepkime Yöntemi

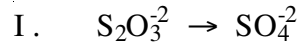
Bu kısımda redoks tepkimelerini denkleştirmek için başka bir yöntem daha öğreneceksiniz. İyon-elektron yöntemi de denilen yarı tepkime yönteminde tepkime denklemi, yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri olarak ayrılır. Her yarı tepkimenin önce kütle denkleğide, sonra yük denkleğide sağlanır. Alınan elektron sayısı, verilen elektron sayısına eşitlenip yarı tepkimeler toplanır. Şimdi örnek üzerinde yöntemi uygulayalım.



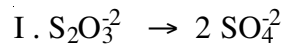
redoks tepkimesinin denklemini yarı tepkime yöntemiyle denkleştiriniz.

ÇÖZÜM

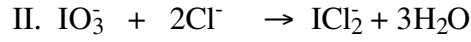
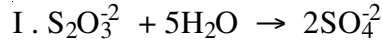
Adım 1 : Öncelikle denklem iki yarı tepkimeye ayrılır. bunu yaparken kimyasal tepkimelerde atomların türlerinin değışmediğini unutmayınız. Örneğide; $IO_3^- \rightarrow SO_4^{2-}$ şeklinde bir yarı tepkime yazılamaz. Çünkü, hiçbir kimyasal süreçte I atomu, S atomuna dönüşmez. Bu tepkimeye ilişkin yarı tepkimelerin denklemini şöyledir:



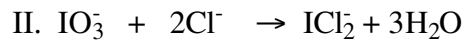
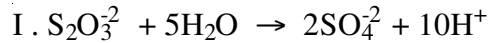
Adım 2 : Her iki yarı tepkimede H ve O dışındaki diğer elementler için kütle denkleğide sağlanır.



Adım 3 : O atomlarının sayıca eksik olduğu tarafa yeterince H₂O yazılır. Görüldüğü gibi O atomu eksikliği; I. tepkimede girenlerde 5 tane, II. tepkimede ürünlerde 3 tanedir.



Adım 4 : H atomlarının sayıca eksik olduğu tarafa, ortam asidik olduğu için yeterince H⁺ ilâve edilir.



Adım 5 : Kütle denkliği bu şekilde sağlandıktan sonra her yarı tepkimenin kendi içinde yük denkliği sağlanır. Yük denliğini sağlamak için yarı tepkimelerin girenler ve ürünler kısmındaki toplam yükler hesaplanır. Daha sonra girenlere ya da ürünlere yeterince e⁻ ilâve edilir. Bu işlem yapılırken e⁻'nin yükünün -1 olduğu dikkate alınır.

I. yarı tepkimede; girenlerin yükü, $-2 + 2(0) = -2$

ürünlerin yükü, $2(-2) + 10(+1) = +6$ 'dır.

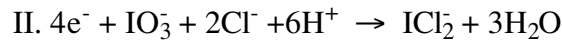
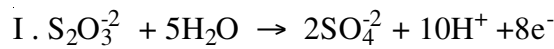
II. yarı tepkimede; girenlerin yükü, $-1 + 2(-1) = -3$ 'tür.

ürünlerin yükü, $-1 + 3(0) = -1$ 'dir.

Yukarıdaki hesaplamalara göre girenlerin yükü = ürünlerin yükü eşitliğini sağlamak için;

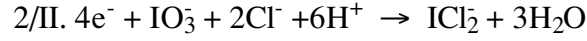
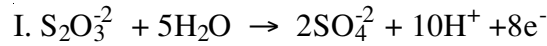
I. tepkimenin ürünler kısmına 8e⁻,

II. tepkimenin girenler kısmına 4e⁻ eklemek gerekir.

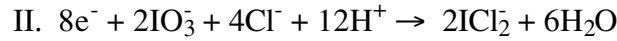
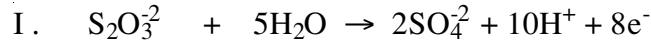


Yük denkleğinin I. tepkimede -2' de, II. tepkimede -1' de sağlandığına dikkat ediniz.

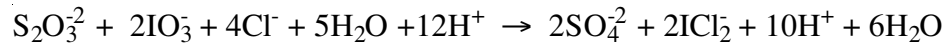
Adım 6 : Alınan elektron sayısının verilen elektron sayısına eşit olması için yarı tepkimeler kat sayılarla çarpılır. Bu tepkimede II. yarı tepkimeyi 2 ile çarpmak, elektron sayılarını eşitlemek için yeterlidir.



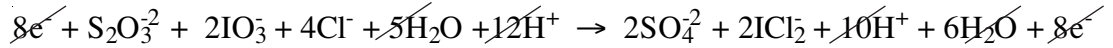
Adım 7 : Yarı tepkime denklemleri taraf tarafa (girenler ve ürünler ayrı ayrı) toplanır.



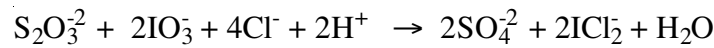
+



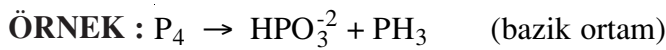
Adım 8 : Yarı tepkime denklemleri toplandıktan sonra aynı tür tanecikler (atom, molekül, iyon, elektron) arasında sadeleştirme yapılır.



Yukarıdaki sadeleştirmeye göre denklem şöyle yazılır:



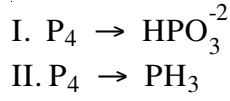
Kütle ve yük denklilikleri daha önce yapıldığı için tepkime denklemini denkleştir. Ancak formüllerin ya da iyon yüklerinin yanlış yazılmadığından emin olmak için son kez kontrol edilebilir.



redoks tepkimesini yarı tepkime yöntemiyle denkleştiriniz.

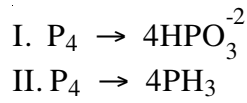
ÇÖZÜM

Adım 1 : Denklem iki yarı tepkimeye ayrılır. Burada HPO_3^{2-} ve PH_3 ürünlerinin her ikisi de P_4 'dan oluştuğu için yarı tepkimelerin girenler kısmı aynı olur.

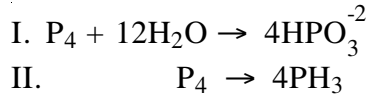


Bir maddenin hem indirgendiği hem de yükseltildiği redoks tepkimelerine yarılma tepkimeleri denir. Örnekteki redoks tepkimesi fosforun yarılma tepkimelerinden birisidir.

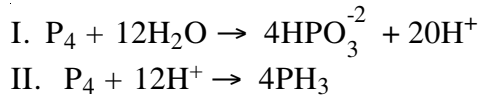
Adım 2 : H ve O dışındaki atomların (burada yalnız P'dur) kütle denkliği sağlanır.



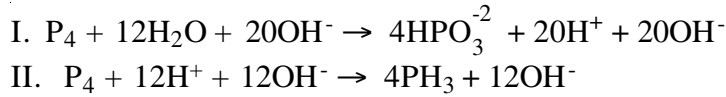
Adım 3 : O atomlarının sayısal eşitliğini sağlamak için ürünler ya da girenler kısmına yeterince H₂O ilâve edilir.



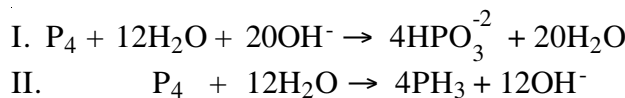
Adım 4 : H atomlarının sayısal eşitliğini sağlamak için ürünler ya da girenler kısmına yeterince H⁺ iyonu ilâve edilir.



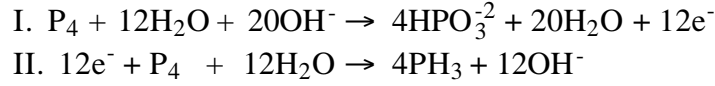
Adım 5 : Ortam bazik olduğu için H⁺ iyonlarını nötrleştirecek sayıda OH⁻ iyonu, yarı tepkimelerin her iki tarafına ilâve edilir.



Adım 6 : Yarı tepkimelerin girenler ya da ürünler kısmında bir arada bulunan H⁺ ve OH⁻ iyonları H⁺ + OH⁻ → H₂O tepkimesi uyarınca H₂O şeklinde yazılır.



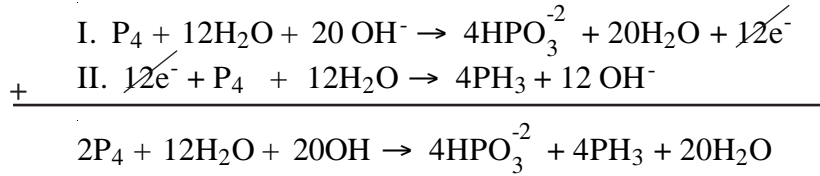
Adım 7 : Her bir yarı tepkime için yük denkleğini sağlamak üzere girenler ya da ürünler kısmına yeterince e^- ilâve edilir.



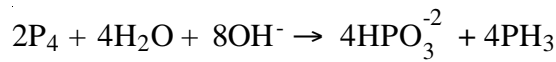
Adım 8 : Alınan elektron sayısı verilen elektron sayısına eşit olduğundan yarı tepkime denklemleri taraf tarafa toplanır.



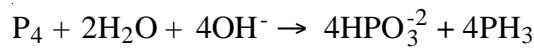
Alınan elektron sayısının, verilen elektron sayısına eşit olması rastlantıdır.



Adım 9 : Denklemin her iki yanında hem H_2O hem de OH^- iyonu vardır ve bunlar sadeleştirilir.



Eğer tepkime denklemindeki bütün kat sayılar aynı sayıya tam olarak bölünebiliyorsa, denklem o sayıya bölünür. Burada denklemdeki bütün kat sayılar 2'ye bölünebilmektedir. Tepkime denklemini en küçük tam sayılarla şöyle yazılır:



1.6. YÜKSELTGENME- İNDİRGENME TİTRASYONLARI

Yükseltgenme-indirgenme titrasyonları, Lise Kimya 2 dersinde öğrendiğiniz asit-baz titrasyonlarına benzer. Ancak burada asit-baz tepkimesi değil bir redoks tepkimesi gerçekleşir.

Redoks titrasyonu yapmak için bir elektrokimyasal pil oluşturulur. Pildeki dış devreye bir potansiyometre yerleştirilir. Yarı pillerden birine bir büret yardımıyla redoks tepkimesini başlatacak çözelti damla damla ilâve edilir. Dönüm noktasında pilin geriliminde anî bir değişme olur. İşlem durdurulduktan sonra istenen hesaplamalar yapılır.

1.7. ELEKTROLİZ

Hatırlanacağı gibi elektrokimyasal piller için $E_{\text{Pil}}^{\circ} < 0$ ise pil tepkimesi kendiliğinden gerçekleşmez. Ancak devreye dışarıdan, E_{Pil}° değerinden daha büyük bir gerilim uygulanırsa söz konusu tepkime gerçekleşir.



Kendiliğinden gerçekleşmeyen pil tepkimesini, elektrik akımı yardımıyla gerçekleştirme işlemine elektroliz denir.

Elektrolizde de elektrokimyasal pilde olduğu gibi iki yarı tepkime söz konusudur. Ancak elektroliz işleminde elektrotlar aynı sıvıda bulunur ve tuz köprüsü kullanılmaz.

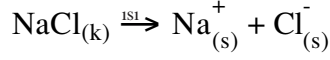


Elektrik akımını ileten sıvılara elektrolit denir.

Elektrolit, ya erimiş bir tuzdur ya da iyonlar içeren sulu çözeltilerdir.

Erimiş Tuzların Elektrolizi

Erimiş tuzların elektrolizini NaCl üzerinde açıklayalım. NaCl, yaklaşık 800 °C'ta eriyen iyonik bir bileşiktir. İyonik bileşikler ısıtılarak sıvı hâle getirildiğinde iyonlarına ayrılır. Bu olayın denklemi şöyle yazılır:



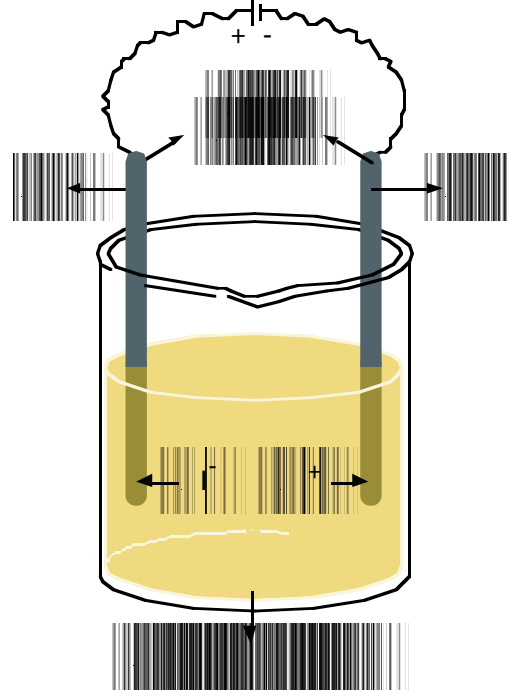
NaCl'ün eritildiği kaba Şekil 1.4'deki gibi iki grafit elektrot daldırılır.



Grafit yerine çelik, plâtin gibi Na^{+} ve Cl^{-} iyonlarıyla tepkimeye girmeyen elektrotlar da kullanılabilir.

Elektrotlar iletken telle birbirine bağlanır. Tepkimenin istenilen yönde gerçekleşmesini sağlamak için devreye elektrik akımı kaynağı bağlanır. Akım kaynağı pil olabilir.

Devre tamamlandığında Na^{+} iyonları pozitif yüklü olduğu için pilin negatif kutbuna bağlı olan elektroda hareket eder. Bunun nedeni zıt yüklerin birbirini çekmesidir. Aynı nedenden ötürü negatif yüklü Cl^{-} iyonları da pilin pozitif kutbuna bağlanmış elektroduna doğru göç eder.



Şekil 1.4 : Erimiş sodyum klorürün elektrolizi için şematik düzenek

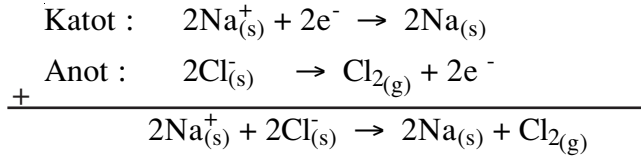


Elektroliz sırasında; katoda göç ettikleri için pozitif yüklü iyonlara katyon, anoda göç ettikleri için negatif yüklü iyonlara da anyon adı verilmiştir.



Hem elektrokimyasal pillerde hem de elektrolizde; anotta yükseltgenme, katotta indirgenme olur.

Katodun etrafında toplanan Na^{+} iyonları elementel sodyuma indirgenir. Anodun etrafında toplanan Cl^{-} iyonları ise elementel klora (klor gazına) yükseltgenir. Katot ve anot yarı tepkimeleri ile toplam tepkime denklemi şöyle yazılır:

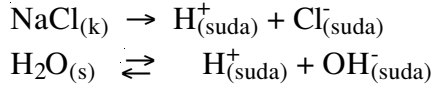


Alınan elektron sayısının verilen elektron sayısına eşit olmasını sağlamak için katot yarı tepkimesinin denklemi 2 kat sayısı ile çarpılmıştır.

Suda Çözünmüş Tuzların Elektrolizi

Suda çözünmüş tuzların elektrolizi sırasında da yine kaptaki pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonlar anoda göç eder. Ancak sulu çözeltilerde, suyun iyonlaşmasından kaynaklanan H^+ ve OH^- iyonları da vardır ve hangi iyonun yükseltgeneceği ve indirgeneceği doğru saptanmalıdır. Bu durumu NaCl çözeltisinin elektrolizini inceleyerek görelim.

NaCl suda çözündüğünde Na^+ ve Cl^- iyonları oluşur. Ayrıca bir miktar su da iyonlarına ayrılır.



Gördüğünüz gibi ortamda iki farklı katyon (Na^+ ve H^+) ve iki farklı anyon (Cl^- ve OH^-) bulunur. Elektroliz işlemi başlatıldığında Na^+ ve H^+ iyonları katoda, Cl^- ve OH^- iyonları anoda göç eder.

Katoda göç eden iyonlar : Na^+ , H^+

Anoda göç eden iyonlar : Cl^- , OH^-



Sulu çözeltilerin elektrolizinde; katotta hangi maddenin indirgeneceğine ve anotta hangi maddelerin yükseltgeneceğine ilişkin bir kural var mıdır?

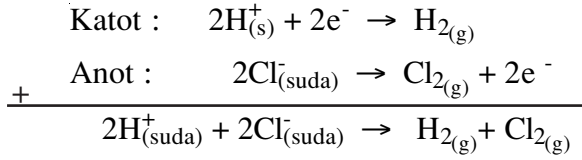
Kural : Katotta aktifliği en az olan metal ya da hidrojen indirgenirken, anotta aktifliği en az olan ametal yükseltgenir.

Yukarıdaki kuralı şöyle somutlaştırabiliriz:

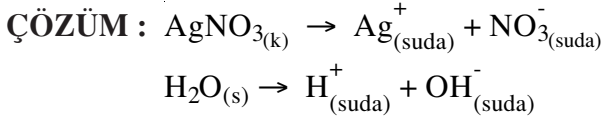
*Katotta Cu, Ag, Pt, Pd, Au gibi H'den daha az aktif metalin iyonu varsa bu metaller indirgenir (açığa çıkar). Aksi takdirde katotta H⁺ iyonu indirgenir ve H₂ gazı açığa çıkar.

*Anotta Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ iyonları varsa yükseltgenir ve Cl₂, Br₂ ya da I₂ açığa çıkar. Aksi takdirde (F⁻, OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, MnO₄⁻ vb. iyonlar varsa) O₂ gazı açığa çıkar.

Yukarıda verilen bilgilere göre sulu NaCl'ün elektrolizinde katotta H⁺ iyonu indirgenecek, anotta ise Cl⁻ iyonu yükseltgenecektir. Katot ve anot yarı tepkimeleri ile toplam tepkimenin denklemi şöyle olur:

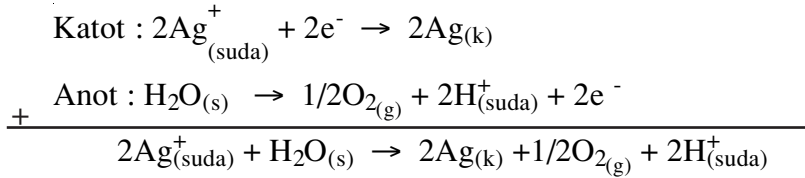


ÖRNEK : AgNO₃ çözeltisinin elektrolizi sonucunda anotta ve katotta hangi maddeler açığa çıkar?



Katoda göç eden iyonlar : Ag⁺, H⁺
Anoda göç eden iyonlar : NO₃⁻, OH⁻

Yukarıda verdiğimiz kurala göre katotta Ag⁺ iyonu indirgenir, anotta ise sudaki oksijen yükseltgenir.



Görüldüğü gibi katotta metalik gümüş, anotta ise oksijen gazı açığa çıkmıştır.

Elektrolizde Elektrotlarda Toplanan Maddelerin Kütlesinin Bulunması

Elektroliz sırasında anotta ve katotta açığa çıkan maddelerin kütlesi aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulunur.

$$m = \frac{M Q}{e \cdot 96500} \text{ ya da } m = \frac{M I t}{e \cdot 96500} \quad (Q = I t)$$

Bu bağıntılarda kullanılan simgelerin açılımı şöyledir:

m : Katotta ya da anota açığa çıkan maddenin kütlesi (g)

M : Açığa çıkan maddenin mol kütlesi (g/mol)

I : Uygulanan elektrik akımının şiddeti (A, amper)

t : Elektrik akımının uygulanma süresi (s, saniye)

Q : Devreden geçen elektrik yükü miktarı (C, kulon)

e : Alınan ya da verilen elektronun miktarı (mol)

Bağıntıdaki 96500 sayısına Faraday sabiti denir.



Yukarıda verilen ilişkiler, 1832 yılında İngiliz bilgin Michael Faraday (Maykıl Feridey, 1791-1867) tarafından bulunmuştur.

ÖRNEK : Erimiş CuSO_4 , 10,72 amperlik bir akımla 15 dakika elektroliz edilirse katotta kaç gram Cu metali birikir?

ÇÖZÜM : $m = \frac{M I t}{e \cdot 96500} \Rightarrow m = \frac{64 \times 10,72 \times (15 \times 60)}{2 \times 96500}$ (1 dk 60 s'dir.)

$$m = \frac{617472}{193000} \Rightarrow m \approx 3,2 \text{ g Cu metali birikir.}$$

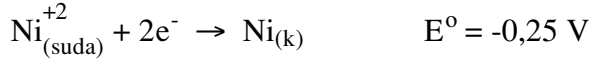
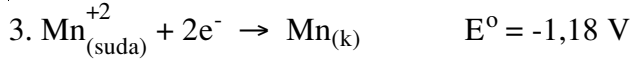
ÖĞRENDİKLERİMİZİ PEKİŞTİRELİM

1. Aşağıda denklemleri verilen tepkimelerden hangileri kendiliğinden gerçekleşir?

Kendiliğinden gerçekleşen tepkimelerin denklemlerini yazınız (Şema 1.1 ve Şema 1.2'yi kullanınız).

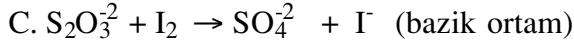
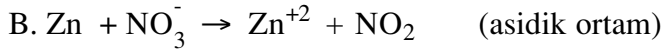
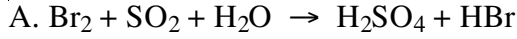


2. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iyonunda S'ün, HPO_3^{2-} iyonunda P'un, H_2MnO_4 bileşiğinde Mn'in, NaOCl bileşiğinde Cl'un yükseltgenme basamakları kaçtır?

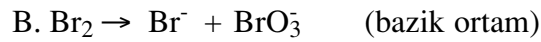
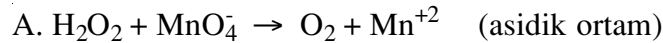


olduğuna göre $\text{Mn} / \text{Mn}^{+2} // \text{Ni}^{+2} / \text{Ni}$ pilinin gerilimi kaç V'tur?

4. Aşağıdaki redoks tepkimelerini yükseltgenme basamağı yöntemiyle denkleştiriniz.



5. Aşağıdaki redoks tepkimelerini yarı tepkime yöntemiyle denkleştiriniz.



6. KBr bileşiği;

A. Eritilerek,

B. Suda çözülerek elektroliz edilirse anotta ve katotta hangi maddeler açığa çıkar?

7. Eritilmiş CrI_3 bileşiği 4,02 A'lık akımla 30 dakika elektroliz işlemine tâbi tutuluyor. Katotta kaç gram Cr metali açığa çıkar? (Cr : 52)



ÖZET

Kimyasal tepkimelerin bir kısmı elektron alış verişini ile gerçekleşir. Tepkimede elektron alan atom indirgenir, elektron veren atom yükseltgenir. İndirgenme ve yükseltgenmenin aynı ortamda gerçekleştiği tepkimelere redoks tepkimesi denir. Tepkimede indirgenen yükseltgen, yükseltgenen de indirgen olarak görev yapmış olur.

Sulu çözeltilerde bir tepkimenin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği elementlerin aktiflikleri karşılaştırılarak önceden tahmin edilebilir. Aktiflik elementlerin bileşik oluşturma eğilimlerinin ölçüsüdür. Daha aktif element diğer elementi bileşiminden (sulu çözeltide) açığa çıkarır.

Bir atomun tepkime sırasında yükseltgenme basamağı artmışsa atom yükseltgenmiş, azalmışsa atom indirgenmiş demektir.

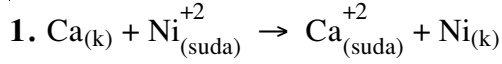
Yükseltgenme ve indirgenme olayları ayrı kaplarda gerçekleştirilip iletken bir telle birbirlerine bağlanırsa elektrokimyasal pil oluşur ve bu düzenden elektrik akımı elde edilir. Elektrokimyasal pilin anodunda yükseltgenme, katodunda indirgenme olur. Pilde elektrot seçimi standart indirgenme gerilimlerine bakılarak belirlenir. Standart indirgenme gerilimi büyük olan elektrot katot olarak işlev görür. Standart indirgenme gerilimi küçük olan elektrot ise standart yükseltgenme gerilimi büyük olduğu için anot olur. Yük dengeliği, tuz köprüsündeki (+) yüklü iyonların katoda, (-) yüklü iyonların anoda göç etmesiyle sağlanır. Dış devrede elektronların akışı anottan katoda doğrudur.

Bir elektrokimyasal pilin elektrik akımı üretebilmesi için $E_{\text{Pil}}^{\circ} > 0$ olması gerekir. $E_{\text{Pil}}^{\circ} < 0$ ise pil çalışmaz. Elektrokimyasal piller $E_{\text{Pil}}^{\circ} = 0$ eşitliği sağlanıncaya kadar çalışır. Aynı tür elektrotların, derişimleri farklı aynı tür elektrolitlere daldırılmasıyla derişim pilleri elde edilir. Derişimi küçük olan elektrotta yükseltgenme, büyük olan elektrotta indirgenme olur. Anot ve katot çözeltilerinin derişimi eşit olana kadar pil elektrik akımı üretir.

Elektroliz, elektrik akımı kullanılarak bir tepkimeyi kendiliğinden oluşmayan yönde yürütme işlemidir. Elektrolizde de anotta yükseltgenme katotta indirgenme olur. Anoda daima negatif iyonlar, katoda ise daima pozitif iyonlar göç eder. Eğer elektrotlarda birden fazla iyon toplanırsa; anotta en pasif ametal, katotta en pasif metal veya hidrojen elementel hâlde açığa çıkar.



DEĞERLENDİRME SORULARI



Yukarıda denklemi verilen tepkime ile ilgili olarak aşağıdakilerden hangisi **yanlıştır**?

- A) Ca indirgendir.
- B) Ni⁺² indirgenmiştir.
- C) Ca 2 elektron vermiştir.
- D) Bir redoks tepkimesidir.
- E) Tepkime kendiliğinden gerçekleşmez.

2. HCl çözeltisini aşağıdaki metallerin hangisinden yapılmış bir kaptta saklayabilirsiniz?

- A) Fe
- B) Al
- C) Zn
- D) Ag
- E) Pb

3. I. H₃PO₄

II. H₃PO₂

III. HPO₃

Bileşiklerinde fosforun yükseltgenme basamaklarının büyüklüğü için aşağıdaki karşılaştırmalardan hangisi doğrudur?

- A) I > II > III
- B) I > III > II
- C) I = III > II
- D) II > III > I
- E) II > I = III

4. Co / Co⁺² // Cu⁺² / Cu elektrokimyasal pili için;

I. E_{Pil}^o < 0'dır.

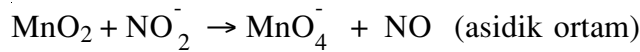
II. Cu elektrot katottur.

III. Co 2 elektron alarak yükseltgenir.

Yargılarından hangisi ya da hangileri doğrudur? (Çizelge 1.1'den yararlanınız.)

- A) yalnız I
- B) yalnız II
- C) yalnız III
- D) II ve III
- E) I, II ve III

5. Aşağıdaki redoks tepkimesi denkleştirildiğinde suyun kat sayısı kaç olur?



- A) 5
- B) 4
- C) 3
- D) 2
- E) 1

6. $2\text{HPO}_3^- + \text{BrO}^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ redoks tepkimesi için;

I. Br indirgenmiştir.

II. P yükseltgenmiştir.

III. Ortam baziktir.

Yargularından hangisi ya da hangileri doğrudur?

A) yalnız I B) yalnız II C) yalnız III D) I ve II E) I, II ve III

7. $\text{HO}_2^- + \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (bazik ortam)
redoks tepkimesi denkleştirildiğinde suyun kat sayısı kaç olur?

A) 1 B) 2 C) 3 D) 4 E) 5

8. I. Katotta indirgenme olur.

II. Anotta yükseltgenme olur.

III. Yük denliğini tuz köprüsü sağlar .

Yargularından hangisi ya da hangileri hem elektrokimyasal piller hem de elektroliz için doğrudur?

A) yalnız I B) yalnız II C) yalnız III D) I ve II E) I, II ve III

9. NaI'ün sudaki çözeltisi elektroliz edilirken devreden 28950 kulonluk elektrik yükü geçtiğine göre anotta kaç gram I_2 oluşur? (I : 127)

A) 127 B) 76,2 C) 635 D) 38,1 E) 12,7

10. KBr ve NaCl çözeltileri aynı kapta elektroliz ediliyor. Katotta ve anotta öncelikle açığa çıkan maddeler aşağıdakilerden hangisinde doğru verilmiştir?

	<u>Katot</u>	<u>Anot</u>
A)	K	Br_2
B)	H_2	Cl_2
C)	H_2	O_2
D)	Na	Cl_2
E)	H_2	Br_2

