

ÜNİTE 12

Yükseltgenme-İndirgenme Reaksiyonlar ve Elektrokimya

Amaçlar

Bu üniteyi çalıştıktan sonra,

- Bir bileşik veya iyondaki elementlerin yükseltgenme sayısını belirleyebilecek,
- Yükseltgenme sayılarındaki değişmeye dayanan bir redoks reaksiyonunu tanımlayabilecek ve yükseltgenen indirgenen reaktantları belirleyebilecek,
- Bir redoks denklemini denkleştirebilecek,
- Bir elektrokimyasal pilin nasıl çalıştığını bilecek,
- İndirgenme potansiyeli tablosunu kullanacak, verilen reaksiyonun yürüyüp yürüme-yeceğini belirleyebilecek,
- İlgili problemleri çözebilecek,
- Elektroliz olayını bileceksiniz.

İçindekiler

- Giriş
- Yükseltgenme Sayısı
- Yükseltgenme ve İndirgenme
- Yükseltgenme Sayıları İle Redoks Denklemlerinin Denkleştirilmesi
- Elektrokimyasal Piller
- Elektroliz
- Özet
- Değerlendirme Soruları

Öneriler

- Bu üniteyi çalışmaya başlamadan önce formül yazımlarını ve ünite 4'ü gözden geçiriniz.
- Ünite verilen örnekleri dikkatle inceleyiniz ve değerlendirme sorularını çözünüz.

1. GİRİŞ

Bundan önceki ünite, **proton** (H⁺) aktarımlarının yer aldığı **asit-baz** reaksiyonlarını gördünüz. Bu ünite ise **elektron aktarımlarının** yer aldığı **yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını** göreceğiz. Elektron kaybı, "**yükseltgenme**", elektron kazanılması "**indirgenme**" olarak adlandırılır. Ancak bir reaksiyonda, bir reaktantın kaybettiği elektronu mutlaka bir diğer reaktant kazanmış olacaktır. Bu nedenle elektron aktarımının söz konusu olduğu, yükseltgenme ve indirgenme olayları daima bir arada yürür ve bu tür reaksiyonlar "**yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları**" veya "**redoks reaksiyonları**" olarak adlandırılır. İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının uygun düzeneklerle oluşturulmaları ile kimyasal enerji elektrik enerjisine, elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülebilir. Kimyasal enerji ve elektriksel enerji arasındaki bağıntıları ele alan elektrokimya konusunda, burada **elektrokimyasal** piller ve **elektroliz** olayı görülecektir.

2. YÜKSELTGENME SAYISI

Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının iyi anlaşılması bakımından yükseltgenme sayısı kavramını iyice bilmek yararlı olacaktır. Deneysel olarak saptanamayan yükseltgenme sayısı, redoks reaksiyonlarında bir hesap aracı olarak kullanılır ve bir bileşikteki atomlara ait elektronları belirtme şeklidir.

Bir bileşiği oluşturan elementlerin elektronegatiflikleri birbirlerinden oldukça farklı ise elektron yoğunluğu, **elektronegatifliği yüksek** olan atom üzerinde daha fazla olacağından bu elementin yükseltgenme sayısı **negatif**, diğeri ise **pozitif** değerle ifade edilir. Bu durumdaki bileşikler yüksek oranda **iyonik karakterdedir**.

Alkali halojenürler bu tür bileşiklere örnek verilebilir. Örneğin **NaCl** bileşiğinde, **sodyum** elementinin yükseltgenme sayısı **(+1)**, **klor** elementinin ise **(-1)** dir.

Elektronegatiflik değerleri birbirinden **az farklar** gösteren bileşikler ise daha çok **kovalent karakterde** bağlar oluştururlar ve bu tür bileşiklerde elektron yoğunluğu elementlere pozitif veya negatif yükler verebilecek şekilde dağılmamıştır. Ancak redoks reaksiyonlarının daha iyi anlaşılabilmesi için, hem iyonik hem de kovalent karakterde olan bileşiklerin bütün elementlerine ilişkin birer **yükseltgenme sayısı** olduğu kabul edilir.

Örneğin CO_2 daha çok kovalent karakterde bir bileşiktir. Bu bileşikte **karbonun** yükseltgenme sayısı **(+4)**, **oksijenin** ise **(-2)**'dir.

Bileşiklerdeki elementlerin veya iyonların yükseltgenme sayılarını belirlemek için aşağıdaki kurallardan yararlanılır:

- **Serbest ve birleşmemiş tüm elementlerin yükseltgenme sayısı sıfırdır.**

Örneğin, demir $[\text{Fe}(k)]$ metalinde demir atomlarının yükseltgenme sayısı sıfırdır. Oksijen $[\text{O}_2(g)]$, hidrojen $[\text{H}_2(g)]$ gibi serbest halde bulunan elementlerde de yükseltgenme sayısı sıfırdır.

- **Bir iyonun yükseltgenme sayısı, yüküne eşittir.**

Örneğin, **1A** grubu metal iyonları **(+1)**, **2A** grubu iyonları **(+2)** yükseltgenme sayısına sahiptirler.

- **Hidrojenin bileşiklerinde yükseltgenme sayısı genellikle (+1) dir.**

Örneğin, H_2O , H_2O_2 , NH_3 gibi bileşiklerde hidrojenin yükseltgenme sayısı (+1) dir. Ancak hidrojenin kendinden daha az **elektronegatif** elemente (metal gibi) bağlanarak **hidrür** oluşturduğu durumlarda yükseltgenme sayısı (-1) dir. Örnek olarak **sodyum hidrür** NaH , **kalsiyum hidrür** CaH_2 gibi bileşikler verilebilir.

- **Oksijenin bileşiklerinde yükseltgenme sayısı genellikle (-2) dir.**

Örneğin, H_2O , CO_2 , Al_2O_3 gibi bileşiklerde oksijenin yükseltgenme sayısı (-2) dir. Ancak H_2O_2 , Na_2O_2 , gibi **peroksitlerde** oksijenin yükseltgenme sayısı (-1) dir.

- **Halojenlerin bileşikler içinde yükseltgenme sayısı genellikle (-1) dir.**

Ancak oksijenle yaptıkları bileşiklerde Örneğin KClO_3 'ta olduğu gibi pozitif yükseltgenme sayısına sahip olabilirler.

- **Bir molekül veya bileşikteki atomların hepsinin yükseltgenme sayıları toplamı sıfırdır.**

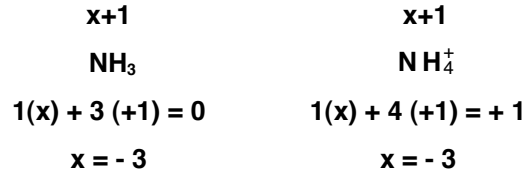
Örneğin NaCl 'de yükseltgenme sayıları **(+1)** ve **(-1)** olmak üzere toplam sıfırdır.

- **Çok atomlu iyonlarda, atomların yükseltgenme sayılarının toplamı iyonun yüküne eşittir.**

Örneğin **hidroksit** iyonunda (OH^-), oksijen **(-2)**, hidrojen **(+1)** yükseltgenme sayısına sahiptir. Buna göre toplam $(-2) + (+1) = -1$ olmak üzere hidroksil iyonuna ilişkin **yükseltgenme sayısı**, bu iyonun **yüküne eşittir**.

Örnek 12.1 **Amonyak** (NH_3) ve **amonyum** iyonunda (NH_4^+), azotun yükseltgenme sayılarını bulunuz.

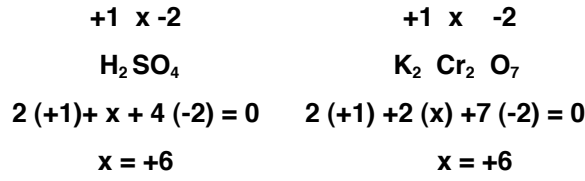
Çözüm 12.1 Yükseltgenme sayıları formülün üzerinde yazılarak,



şeklinde hesaplanır. **Amonyak** ve **amonyum** iyonu içindeki **azotun** yükseltgenme sayıları (-3) olarak bulunur.

Örnek 12.2 H_2SO_4 bileşiğinde, **kükürtün**, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bileşiğinde **kromun** yükseltgenme sayılarını bulunuz.

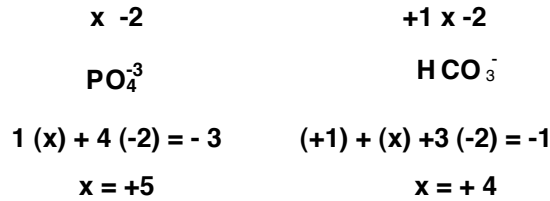
Çözüm 12.2. Yükseltgenme sayıları formülün üzerinde yazılarak



şeklinde hesaplanır. H_2SO_4 içinde **kükürtün** yükseltgenme sayısı (+6), ve $\text{K}_2 \ \text{Cr}_2 \ \text{O}_7$ içinde **kromun** yükseltgenme sayısı (+6) olarak bulunur.

Örnek 12.3 PO_4^{3-} iyonunda **fosforun**, HCO_3^- iyonunda **karbonun** yükseltgenme sayılarını bulunuz.

Çözüm 12.3 Yükseltgenme sayıları formül üzerinde yazılarak,



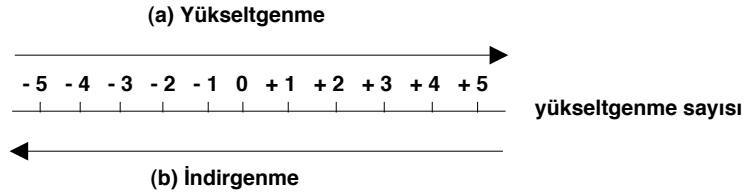
şeklinde hesaplanır. PO_4^{3-} içinde fosforun yükseltgenme sayısı (+5), HCO_3^- iyonun içinde **karbonun** yükseltgenme sayısı (+4) olarak bulunur.

3. YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME

Reaksiyonların pek çoğu yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Bu tür reaksiyonlarda, atomların yükseltgenme sayılarında değişimler meydana gelir.

Bir atom yükseltgendiğinde; **elektronlarını** kaybeder ve **yükseltgenme** sayısı **artar**. Bir atom indirgendiğinde ise; **elektronlar kazanır** ve **yükseltgenme** sayısı **azalır**.

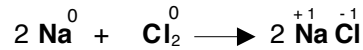
Şekil 12.1'de yükseltgenme sayısındaki değişim ile yükseltgenme ve indirgenmenin ilgisi görülmektedir.



Şekil 12.1. Yükseltgenme sayısındaki değişim (a) atom yükseltgenirken yükseltgenme sayısı artar, (b) atom indirgenirken yükseltgenme sayısı azalır.

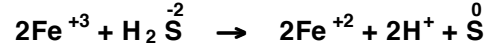
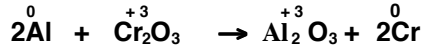
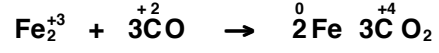
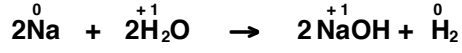
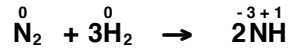
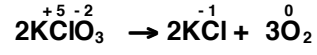
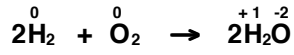
Bir reaksiyonda, **yükseltgenme sayılarına** bakarak, reaksiyonda yükseltgenme ve indirgenmenin olduğu hemen görülebilir.

Örneğin



reaksiyonunda **sodyum** atomu **yükseltgenmiş**, klor atomları ise **indirgenmiştir**. Yükseltgenme sayısı; sodyum metalinde **0'dan** sodyum katyonunda **+1'e yükselmiş**, klor molekülündeki her bir klor atomu **0'dan -1'e inmiştir**.

Çizelge 12.1. Redoks Reaksiyonlarına Bazı Örnekler.



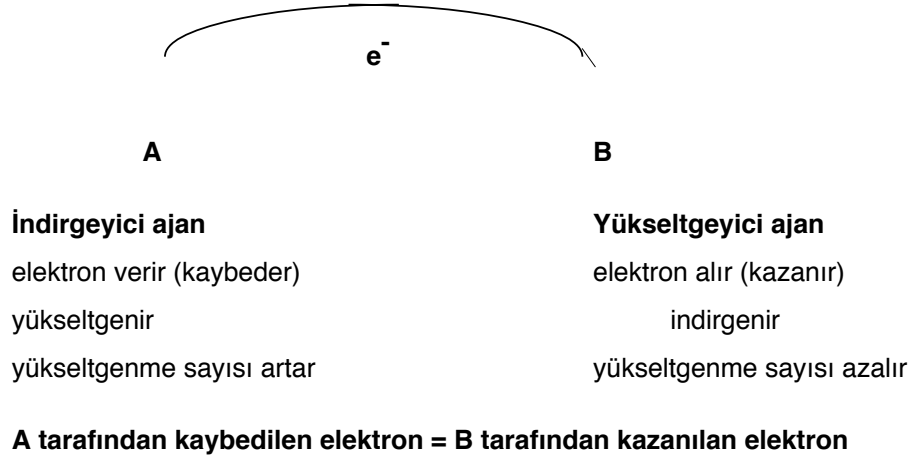
Verilen örneklerde, bir atomun elektronlarını kaybederek yükseltgendiği ve bu süreç nedeniyle yükseltgenme sayısında artış olduğu görülmektedir.

Bir veya daha fazla elektronunu vererek diğer atomu indirgeyen ve kendisi yükseltgenen maddelere "indirgeyici ajan" adı verilir. **Metaller**, elektronlarını verme eğilimlerinin fazla olmasına bağlı olarak kolayca yükseltgenirler ve **tipik indirgeyici ajanlardır**.

İndirgeyici ajandan gelen elektronları kabul eden madde, yükseltgenmeye sebep olarak "yükseltgenme ajanı" adı alır. **Elektronegatif atomlar**, elektronları çekme eğilimlerinin fazla olmasına bağlı olarak **tipik yükseltgeyici ajanlardır**.

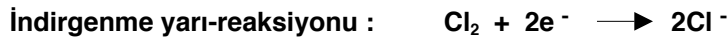
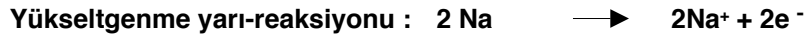
Halojenler (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), **oksijen** (O_2) ve **oksijen içeren çok atomlu iyonlar** (MnO_4^- , NO_3^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gibi) bu tür yükseltgeyici ajanlara örnek verilebilirler.

Yükseltgeyici ajan, elektronlar alarak **kendisi indirgenir** ve yükseltgenme sayısı daha negatif veya daha az pozitif olur. Bu değişme atomlarından birinin yükseltgenme sayısında ki azalma ile gösterilir. Bu bağıntılar Şekil 12.2'de özetlenmiştir.



Şekil 12.2 Yükseltgenme - İndirgenme İşlemlerinin Özetlenmesi A Maddesinden, B Maddesine Elektron Aktarımı.

Redoks reaksiyonlarında yer alan yükseltgenme ve indirgenme işlemlerini ayrı ayrı ifade etmek mümkündür. Redoks reaksiyonlarını iki **yarı - reaksiyon** şeklinde yazabiliriz. Örneğin sodyum ve kloridan, sodyum klorür oluşumu reaksiyonu **iki yarı reaksiyon** olarak yazılabilir. Yarı reaksiyon denklemleri, **yarı-denklemler** olarak adlandırılır.



Yarı reaksiyon kendisi tek başına yer alamaz. Çünkü indirgenme olmaksızın yükseltgenme, yükseltgenme olmaksızın indirgenme olamaz. İki yarı-reaksiyonun toplamı tüm toplam reaksiyonu gösterir. Reaksiyon sırasında **verilen elektron sayısı alınan elektron sayısına eşit olmalıdır**. Bu nedenle toplam redoks reaksiyonunda elektronlar yer almaz.

4. REDOKS İÇEREN DENKLEMLERİN DENKLEŞTİRİLMESİ

Redoks denklemlerinin katsayılarının bulunması, deneme yanılma yöntemi ile yürütülemez kadar karmaşıktır. Bu nedenle sistematik denkleştirme yöntemleri kullanılır. İki ayrı yöntem vardır.

- **Yükseltgenme sayısı** değişmesi yöntemi; özellikle **moleküler redoks** reaksiyonlarına uygulanır.
- **Yarı-reaksiyon** yöntemi; özellikle **iyonik redoks** reaksiyonlarına uygulanır.

4.1. Yükseltgenme sayısı değişmesi yöntemi

Bu yöntem, reaksiyonda oluşan yükseltgenme sayısındaki değişmeye dayanır.

İndirgenme ajanı ile kaybedilen elektronların sayısının, yükseltgenme ajanı ile kazanılan elektronların sayısına eşit olması gerekir. Dolayısıyla bir atomun **yükseltgenme sayısındaki** toplam **artma**, diğer atomun **yükseltgenme sayısındaki azalmaya eşit** olmalıdır.

Bu prensip, yükseltgenme sayısı değişmesi yöntemini kullanarak redoks denklemlerini denkleştirmenin temelidir. Bu yöntemin uygulanmasını; mangan dioksit ve hidroklorik asitten klor gazı elde edilmesini içeren denklemi 4 basamakta denkleştirilmesini görelim;

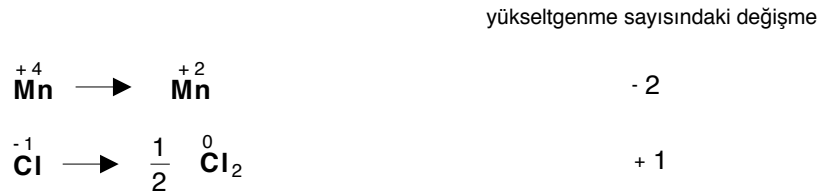


- Denkleşmemiş denklemde, reaktantlardan ürünlere yükseltgenme sayısında değişme olan atomlar belirlenir.



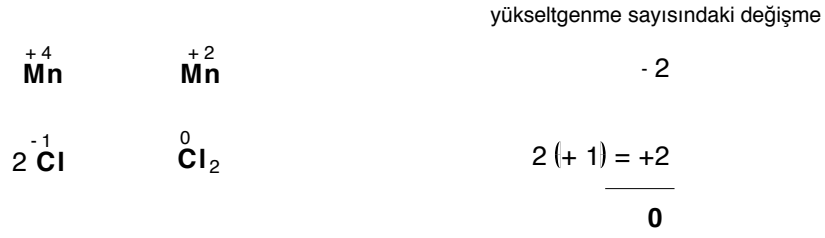
Bu reaksiyonda **mangan (+4)'den (+2)'ye indirgenmiş** ve **klor (-1)'den (0)'a yükseltgenmiştir.**

- Yükseltgenme sayısında değişme olan atomlar için denkleştirilmiş yarı-denklemler yazılır

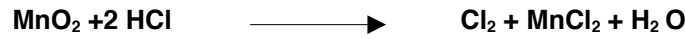


- Yükseltgenme sayılarındaki değişmeler, uygun katsayılar kullanarak denkleştirilir.

Mangan atomları için yükseltgenme sayısındaki değişme **2**, klor atomları için **1** olduğuna göre, klor atomları **2** ile **çarpılmalıdır**.



Bu katsayılarla göre denklemde **HCl**'in önüne **2** katsayısı yazılması gerekir.



- Hidrojen ve oksijen sona bırakılarak, deneme-yanılma yolu ile redoksa girmeyen bileşikler için uygun katsayılar saptanır.

Örnek reaksiyonda, MnCl_2 'deki Cl atomların yükseltgenme sayısı değişmemiştir. Dolayısıyla HCl'in katsayısı değiştirilmelidir.



Son olarak hidrojen ve oksijen atomları denkleştirilir. Denklemi her iki yanında her atom sayısının denklığı kontrol edilir.



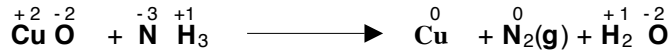
Görüldüğü gibi son denklemde her iki tarafta atom sayıları birbirine eşittir.



Denklemini yükseltgenme sayısı değişmesi yöntemi ile denkleştiriniz.

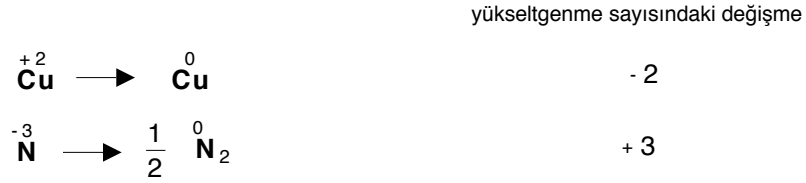
Çözüm 12.4

- Yükseltgenme sayısında değişme olan atomlar belirlenir.



Bakır (+2)'den (0)'a indirgenmiş, azot (-3) den (0)'a yükseltgenmiştir.

- Denkleştirilmiş yarı denklemler yazılır. Bunun için N_2 'un önüne $1/2$ katsayısı yazılır.



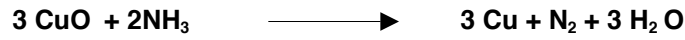
- Yükseltgenme sayısındaki toplam değişme **bakır** atomlarını **3** ile, azot atomlarını **2** ile çarparak eşitlenir.



Bu katsayılar denklemde yerleştirilir.



- Denklemde kalan diğer atomlar denkleştirilir.



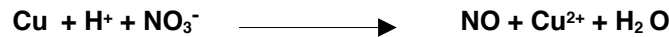
Görüldüğü gibi denklemde her iki tarafta atom sayıları denktir.

4.2 Yarı - Reaksiyon Yöntemi

Bu yöntemde redoks reaksiyonu iki yarı-reaksiyona bölünerek yazılır ve her yarı reaksiyon denkleştirilir. Bunun için önce net iyonik reaksiyon yazılır. (Bu nedenle yöntemin diğer adı iyon-elektron yöntemidir.) Bu yöntemin uygulanmasını, bakır metali ile nitrik asit arasındaki reaksiyonu denkleştirerek görelim :

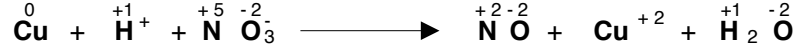


- Tüm reaksiyon için net iyonik denklem yazılır.



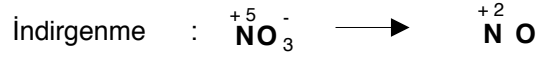
Bu denklemde, sağ tarafta $\text{Cu(NO}_3)_2$ 'ta yer alan NO_3^- iyonları değişiklik göstermediği için yazılmamıştır.

- Bu atomların yükseltgenme sayıları belirlenir.



Bakır yükseltgenme sayısı (0)'dan (+2)'ye çıkmıştır ve bakır yükseltgenmiştir. Azot'un yükseltgenme sayısı (+5)'den (+2)'ye inmiştir ve azot indirgenmiştir.

- Yükseltgenme ve indirgenme yarı denklemleri yazılır.



- Her yarı denklem denkleştirilir. Bunun için,

i. Önce H ve O dışında bütün atomların sayıları denkleştirilir.

ii. O atomu eksik olan tarafa yeteri kadar H_2O eklenir.

iii. Çözelti **asidik** ise; H atomu eksik olan tarafa yeteri kadar H^+ eklenir

Çözelti **bazik** ise; H atomu eksik olan tarafa H sayısı kadar H_2O diğer tarafa da eklenen H_2O ile eşit sayıda OH^- ilave edilir.



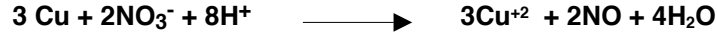
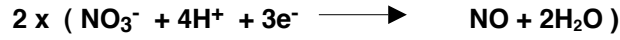
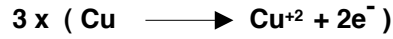
Bakır yarı-denkleminde atomlar denk durumdadır. Azotun indirgenmesini içeren reaksiyonda ise oksijen atomlarının sayısı denkleştirilmelidir. Bunun için oksijen atomu sayısı az olan tarafa H_2O eklenir ve hidrojen atomu sayısını denkleştirmek üzere de ortam asidik olduğundan H^+ eklenir.

- Her yarı reaksiyonda yükler; daha pozitif yüklü olan tarafa elektron eklenerek denkleştirilir.



Birinci yarı-denkleimde, yükleri denkleştirmek için sağ tarafa 2 elektron eklenir. İkinci yarı-denkleimde; sol taraftaki yüklerin toplamı +3, buna karşın sağ tarafta yük toplamı sıfır olduğundan, sol tarafa 3 elektron eklenir.

- Yarı-denklemler, elektron sayıları eşit olacak şekilde uygun katsayılarla çarpılır ve taraf tarafa toplanır.



Bu reaksiyon denkleştirilmiş net iyonik denklemdir.

- Net iyonik denklemin katsayıları ile başlangıçta verilen denklemin katsayıları yazılır ve denkleminde sağda veya solda tekrarlar varsa bunlar çıkarılır.

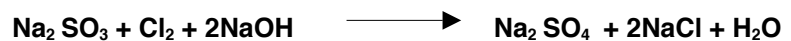
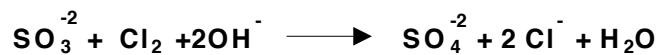
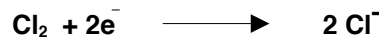
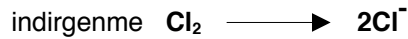
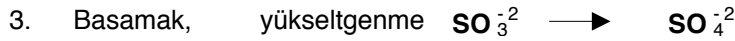
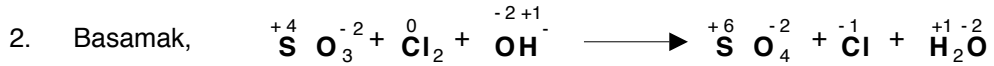
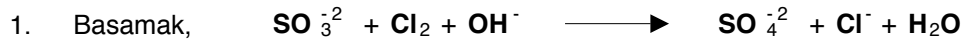


Görüldüğü gibi son denkleminde her iki tarafta atom sayıları denktir.

Örnek 12.5 Aşağıdaki denklemi yarı-reaksiyon yöntemi ile denkleştiriniz.



Çözüm 12.5



5. ELEKTROKİMYASAL PİLLER

Yükseltgenme - indirgenme reaksiyonlarının uygun düzeneklerle oluşturulmaları ile, **kimyasal enerji elektrik enerjisine** veya **elektrik enerjisi kimyasal enerjiye** dönüştürülebilir. Bu amaçla hazırlanan düzeneklere "pil" denir.

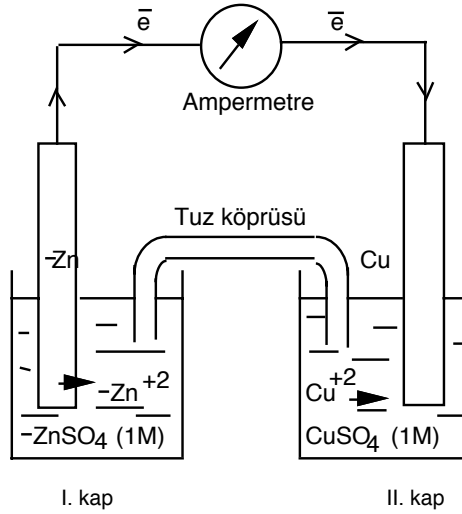
Düzenekte kendiliğinden yürüyen bir redoks reaksiyonun; **elektron verme** eğiliminde ve **elektron alma** eğiliminde olan türleri **iki ayrı bölmede yer alır ve elektron alışverişi dış devreden akan elektronlarla sağlanır**. Böylece dış devrede elektron akımı sağlanarak **elektrik enerjisi** elde edilir. Elektrokimyasal **pil** adını alan bu tür bir düzenek ile; türlerin yapılarından kaynaklanan **potansiyel enerji farkı**, **elektrik enerjisine** dönüşmüş olur.

Şimdi bir elektrokimyasal pil örneğini Şekil 12.3 ile açıklamaya çalışalım. Şekildeki pilde; iki ayrı kapta **Zn** ve **Cu** metalleri kendi **tuzlarının çözeltilerine** batırılması ile **iki yarı pil** oluşturulmuştur. Bu iki çözelti bir **tuz köprüsü** (elektrik akımını iyi ileten KCl gibi bir elektrolitin çözeltisiyle doldurulmuş cam U boru) ile birleştirilmiştir. **Elektrot** olarak adlandırılan metal çubuklar da bir tel ile birbirine bağlanarak devre tamamlanır ve pilin akım verdiği gözlenir. Şimdi I. ve II. kaplarda oluşan değişimleri maddeler halinde verelim:

I. Kapta

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

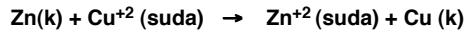
Yükseltgenme Bölgesi



II. Kapta

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

İndirgenme bölgesi



Pildeki redoks reaksiyonu

Şekil 12.3 Pil Düzenegi.

Bir pil devresinde çözeltilere daldırılmış çubuklar "**elektrot**" olarak adlandırılır. Yükseltgenmenin olduğu elektrot "**anot**", indirgenmenin olduğu elektrot ise "**katot**" olarak adlandırılır. **Anotta dış devreye elektron verilir** ve bölgesindeki çözeltide (+) iyonlar **fazlaşır**. **Katotta ise dış devreden elektron alınır** ve bölgesindeki çözeltide (-) iyonlar artar. Çözeltileri birleştiren tuz köprüsü aracılığıyla artan (+) iyonlar (-) **yüklü bölgeye**, (-) iyonlar ise (+) **yüklü bölgeye** **göç ederler**. Böylece çözeltilerde yük birikimi oluşmaksızın elektrokimyasal pil çalışmış olur.

Bir pil sistemi kısaca bir şema ile ifade edilebilir. Şekil 12.3'teki pil düzeneğinde **Zn anot, Cu katot** olduğuna göre pil şeması,



şeklinde yazılabilir. Buradaki tek düz çizgiler faz sınırlarını, düz çift çizgi ise tuz köprüsünü belirtir. Pil şemasının sağ yanı **katot** bölgesini, sol yanı **anot** bölgesini ifade eder.

5.1. Pil Gerilimleri

İndirgenen ve yükseltgenen maddelerin niteliği pil devresinden geçen akım miktarını etkiler. Çünkü bir pil çalışırken; dış devreden elektronların akması, bir yarı pildeki türün **elektron verme eğiliminde**, diğer türün ise **elektron alma eğiliminde** olmasından kaynaklanır. **Sistem** potansiyel enerjisini düşürüp **minimum enerjiye** ulaşırken, sistemden ilk ve son durumların potansiyel farkına eşit **elektriksel enerji** elde edilir. Bu durumda farklı yarı reaksiyonlara göre çalışacak pillerdeki gerilim farklı olacaktır. Dolayısıyla maddelerin elektron alabilme veya verebilme kabiliyetleri gerilim ile ifade edilir.

Pil gerilimleri, **sıcaklık, derişim ve basınca** bağlı olarak değişir. Bu nedenle genellikle **gerilimler**; **25°C**'ta, çözeltilerde 1M iyon derişimi ve gazlarda 1 atmosfer kısmi basınç olmak üzere **standard koşullarda** belirlenir. Bu koşullarda belirlenen pil gerilimleri ΔE° ile gösterilir ve buna **standart pil gerilimi** denir. Aynı koşullardaki yarı-reaksiyon gerilimlerine de "**standart yarı pil gerilimi veya standart indirgenme potansiyelleri**" denir ve E° ile gösterilir.

Bir yarı pilin gerilimi doğrudan ölçülemez. Çünkü bir yarı reaksiyon tek başına oluşamaz. Akımın sağlanması için iki yarı pilin birbirine bağlanması gerekir. Standart yarı pil gerilimleri için bağlı bir sistem oluşturup sıralama yapabilmek amacıyla **hidrojene** ilişkin **standart yarı pil gerilimi sıfır volt** olarak kabul edilmiştir.

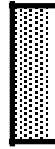


Hangi yarı pilin gerilimi belirlenecekse, hidrojen yarı pili ile bir pil oluşturulur. Ölçülen pilin gerilimi, bilinmeyen yarı pilin gerilimini verir. Hidrojen yarı piliyle oluşturulan bir yarı pil reaksiyonu,

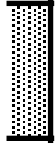
İndirgenme yönünde ise, indirgenme E° ' ı (+)

Yükseltgenme yönünde ise, indirgenme E° ' ı (-) işaretle verilir.

Elde edilen indirgenme gerilimlerinin (E°), cebirsel anlamda büyümesi; yarı reaksiyonların kolayca indirgenme yönünde oluşabileceğini ifade eder.



Bir **yarı reaksiyonun** indirgenme gerilimi (E°_1), cebirsel anlamda bir diğerine (E°_2) göre **küçükse**, bu yarı reaksiyonun **indirgenme eğilimi** de diğerinden **az** demektir.



Bu tür iki yarı reaksiyon bir araya getirilince, indirgenme gerilimi cebirsel anlamda daha küçük olanın indirgenme değil, yükseltgenme yönünde reaksiyon verdiği düşünülür. Çizelge 12.2'de bazı yarı pil reaksiyonları için standart indirgenme gerilimleri verilmiştir. Bu tablodaki E° değerlerini kullanarak bir reaksiyonun hangi yönde kendiliğinden yürüyeceğini belirleyebiliriz.

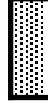


Redoks reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceğini belirleyiniz.

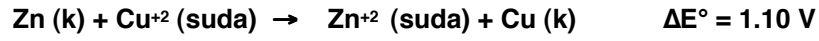
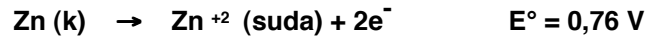
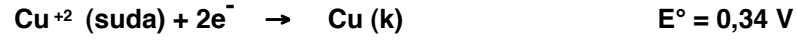
Çözüm 12.6 Bunun için redoks reaksiyonu iki yarı pil reaksiyonuna ayrılır.



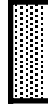
Bu iki yarı reaksiyondan; E° 'ı cebirsel anlamda daha büyük olan yarı reaksiyonun e^- olarak indirgenecek, daha küçük olan yarı reaksiyonun e^- vererek yükseltgenecek şekilde yarı pil reaksiyonları yazılır. Ters çevrilen yarı reaksiyonun E° değerinin işareti değiştirilir. Bundan sonra E° 'ların cebirsel toplamı yapılarak standart pil gerilimi, ΔE° bulunur.



Buna göre; **bakırın** E° değeri, **çinkonun** E° değerinden büyük olduğundan II. yarı reaksiyon **ters çevrilir** ve E° 'ın **işareti değiştirilir**.

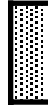


Bu redoks reaksiyonu için ΔE° değeri **pozitif** bulunduğundan, reaksiyon belirtilen yönde kendiliğinden yürür sonucuna ulaşırız.

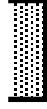


$\Delta E^\circ > 0$ İse reaksiyon **belirtilen yönde** kendiliğinden **yürür**.

$\Delta E^\circ < 0$ İse reaksiyon belirtilen yönde değil **ters yönde** yürür veya olmaz.



Düzenleme sırasında bir **yarı reaksiyonun** herhangi bir **sayı** ile **çarpılması**, yarı reaksiyonun E° **değerini etkilemez**. E° Değerleri bu katsayılarla çarpılmaz.



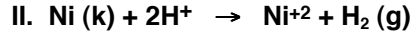
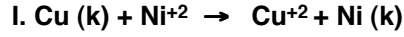
Çizelge 12.2. Bazı Yarı Pil Reaksiyonları İçin Standart İndirgenme Gerilimleri (potansiyelleri).

Yarı pil reaksiyonları	E° (volt)
$F_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2F^{-}$	2,87
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2H_2O$	1,77
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$	1,51
$Cl_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$	1,33
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O$	1,23
$Br_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2Br^{-}$	1,09
$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$	0,80
$Fe^{+3} + e^{-} \longrightarrow Fe^{+2}$	0,77
$I_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2I^{-}$	0,54
$Cu^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$	0,34
$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$	0,00
$Pb^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Pb$	-0,13
$Fe^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$	-0,44
$Zn^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Zn$	-0,76
$2H_2O + 2e^{-} \longrightarrow H_2 + 2OH^{-}$	-0,83
$Al^{+3} + 3e^{-} \longrightarrow Al$	-1,66
$Mg^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Mg$	-2,37
$Na^{+} + e^{-} \longrightarrow Na$	-2,71
$K^{+} + e^{-} \longrightarrow K$	-2,93
$Li^{+} + e^{-} \longrightarrow Li$	-3,05

Standart indirgenme potansiyellerinin büyüklüğü, bir yarı reaksiyonun indirgenme eğiliminin ölçüsünü gösterir. Aynı zamanda standard koşullarda bir pilden alınacak gerilimin hesaplanmasında ve denklemin verilen bir redoks reaksiyonun denklemin yazıldığı yönde kendiliğinden oluşup, oluşamayacağını saptanmasında da kullanılır.



yarı reaksiyonlarına göre, aşağıdaki redoks reaksiyonlarının kendiliğinden olup olmayacağına belirleyiniz.

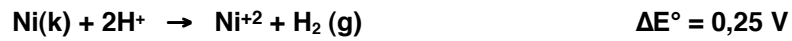


Çözüm 12.7 I. Redoks reaksiyonu için iki yarı pil reaksiyonunu yazalım.



Bu redoks reaksiyonu için ΔE° değeri **negatif** olduğu için, bu reaksiyon **kendiliğinden yürümez** sonucuna ulaşırız.

II. Redoks reaksiyonu için de aynı şekilde düşünerek,



Bu redoks reaksiyonu için ΔE° değeri **pozitif** olduğu için, bu reaksiyon kendiliğinden yürür, sonucuna ulaşırız.

5.2 Derişimin Pil Gerilimine Etkisi

Çizelge 12.2'de verilen yarı pil reaksiyon gerilimleri, 1 atmosferde ortamdaki maddelerin derişimleri **1 molar** olduğu durumlar için verilmiştir. Derişimlerin birim derişimlerden farklı olduğu durumlar da söz konusu olabilir. Böyle durumlarda W. Nernst tarafından bulunan **Nernst Denklemi** kullanılır. Örneğin, **a mol yükseltgen b mol indirgenle dengede** bulunuyorsa ve aktarılan elektron sayısı **n** ise,



redoks denkleminin **E** gerilimi, **Nernst** denklemine göre

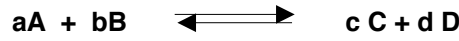
$$E_{\text{pil}} = \Delta E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{n F} \log \frac{[\text{indirgen}]^b}{[\text{yükseltgen}]^a}$$

şeklinde yazılır. Burada **R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹**, gaz sabiti; **T**, Kelvin cinsinden **sıcaklık**; **n**, aktarılan **elektron sayısı**; **F = 96500 Coulomb**, Faraday sabitidir. Köşeli parantezler indirgen ve yükseltgenin molar derişimlerini ifade eder. Çok hassas ölçümlerde molar derişim yerine aktivite kullanılır (Ancak aktivite bu kitabın kapsamına dahil edilmemiştir). Nernst eşitliğinde, 2,303 RT/F'in 25°C'daki değeri 0,059 voltur. Bu değer eşitlikte yerleştirilirse,

$$E_{\text{pil}} = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{indirgen}]^b}{[\text{yükseltgen}]^a}$$

eşitliği elde edilir.

Bir pilde oluşan reaksiyon için genel anlamda,



Nernst denklemini,

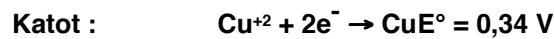
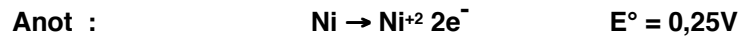
$$E_{\text{pil}} = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

şeklinde de yazılabilir.

Örnek 12.8 Ni | Ni⁺² (? M) || Cu⁺² (0,75 M) | Cu

Piline ilişkin gerilimin **0,601** volt olması için Ni²⁺ iyonun derişimi kaç molar olmalıdır?

Çözüm 12.8 Pil şemasına ilişkin pil reaksiyonları yazılırsa



$$E_{\text{pil}} = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Ni^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$E_{\text{pil}} = 0,601$ Volt olduğuna göre, $[Ni^{+2}]$ derişimi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$0,601 = 0,59 - 0,059 \log \frac{[\text{Ni}^{+2}]}{0,75}$$

$$\log [\text{Ni}^{+2}] = - 0,59$$

$$[\text{Ni}^{+2}] = 0,26 \text{ M}$$

Nernst Denklemi kullanılarak, **reaksiyon yönü irdelenebilir.**

Örneğin $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ reaksiyonu için

$$E_{\text{pil}} = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad \text{eşitliği yazılır.}$$

- $E_{\text{pil}} = 0$ ise, **reaksiyon dengededir** denir Buna göre,

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log K \quad \text{veya} \quad \Delta E^\circ = \frac{0,059}{n} \log K$$

olarak yazılabilir. Buradan

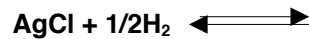
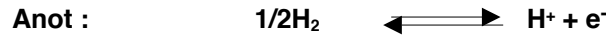
$$K = 10^{\left(\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}\right)} \quad \text{bulunur.}$$

- $E_{\text{pil}} > 0$ ise, reaksiyon **soldan sağa** doğru kendiliğinden yürür.
- $E_{\text{pil}} < 0$ ise, reaksiyon **ters yönde** yani **sağdan sola** doğru olur veya hiç olmaz.

Örnek 12.9 $\text{Pt} \mid \text{H}_2 (\text{g}) \mid \text{HCl} (\text{sulu}) \mid \text{AgCl} (\text{k}) \mid \text{Ag}$

Pili için $\Delta E^\circ = 0,223 \text{ V}$ olduğuna göre pildeki reaksiyonu yazarak **denge sabitini** hesaplayınız.

Çözüm 12.9 Pil şemasına göre anotta hidrojen yükseltgenirken, katotta gümüş indirgenir.



$E_{pil} = 0$ iken pildeki reaksiyon denge konumuna gelmiş olacağından.

$$E_{pil} = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[H^+][Cl^-]}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (\text{gazların derişimi kısmi basınç olarak verildiğinden } P_{H_2}^{1/2} \text{ yazılmıştır.})$$

$$0 = 0,223 - \frac{0,059}{1} \log K$$

$$\log K = \frac{0,223}{0,059} = 3,758$$

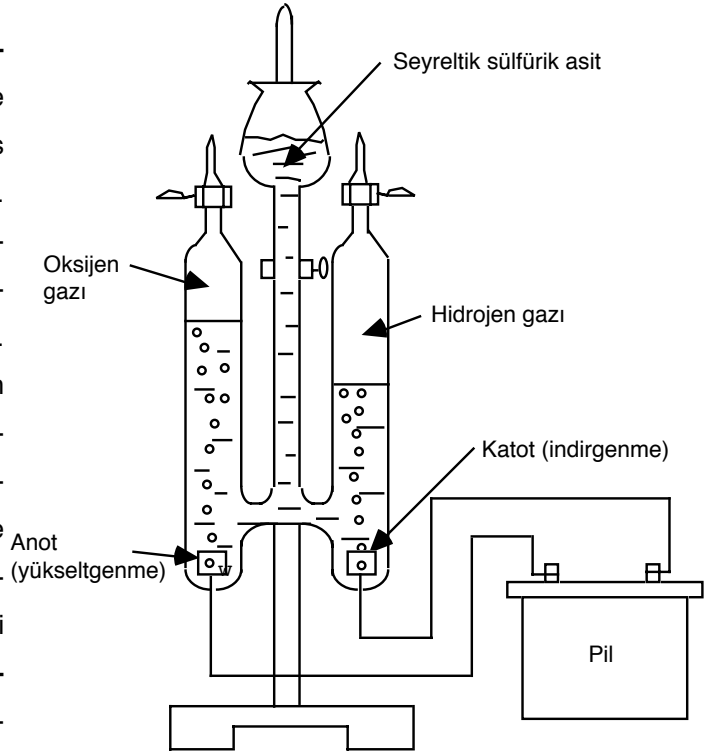
$$K = 10^{3,758} = 5,73 \times 10^3$$

olarak hesaplanır.

6. ELEKTROLİZ

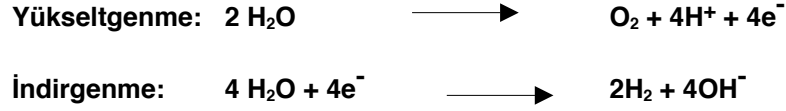
Kendiliğinden oluşmayan redoks reaksiyonlarının, **bir dış kaynaktan sağlanan elektrik enerjisi** ile oluşturulması işlemi "**elektroliz**" olarak adlandırılır. Elektrokimyasal pillerde kullanılan terimler ve işleyiş biçimi elektrolizde de geçerlidir. Ancak tek fark devreye bir üreteç

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



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

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



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

Özet

Elektron kaybı "**yükseltgenme**", elektron kazanılması "**indirgenme**" olarak adlandırılır. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının bir arada yürüdüğü reaksiyonlara "**yükseltgenme indirgenme**" reaksiyonları denir.

Yükseltgenme sayısı bir bileşikteki atomlara ait elektronları ifade etme şeklidir ve belirli kurallara göre saptanır.

Bir veya daha fazla **elektronunu vererek** diğer atomu indirgeyen ve **kendisi yükseltgenen** maddelere "**indirgeyici ajan**" denir. İndirgeyici ajandan gelen elektronları kabul eden madde, yükseltgenmeye sebep olarak "**yükseltgenme ajani**" adını alır.

Redoks denklemleri; **yükseltgenme sayısı değişmesi yöntemi** veya **yarı-reaksiyon yöntemi** ile denkleştirilebilir.

Redoks reaksiyonlarının uygun düzeneklerle oluşturulmaları ile kimyasal enerji elektrik enerjisine veya elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülebilir. Bu amaçla hazırlanan düzeneklere "**pil**" denir. Elektrokimyasal **pil** ile **elektrik akımı** sağlanır. Elektroliz olayında ise **kimyasal değişmeyi** sağlamak üzere **dışarıdan elektrik enerjisi verilir**.

Değerlendirme Soruları

Aşağıdaki soruların yanıtlarını verilen seçenekler arasından bulunuz.

1. Ksenon tetraflorür (XeF_4) bileşiğinde ksenonun yükseltgenme sayısını bulunuz.

- A) - 4 B) - 1 C) + 1 D) + 2 E) + 4

2. Dihidrojen fosfat, H_2PO_4^- bileşiğinde fosforun yükseltgenme sayısını bulunuz.

- A) + 5 B) + 4 C) + 3 D) - 3 E) - 4

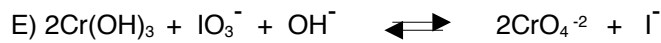
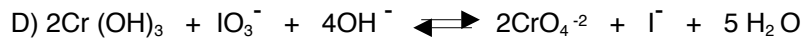
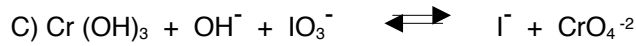
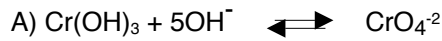
3. $2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{k}) + ? \text{C} (\text{k}) + 6\text{SiO}_2 (\text{k}) \rightarrow \text{P}_4 + 6 \text{CaSiO}_3 + ? \text{CO}$ reaksiyonunda C'un ve CO'un önünde olması gereken katsayı kaçtır?

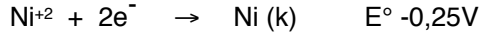
- A) 1 B) 2 C) 3 D) 7 E) 10

4. $? \text{Fe}^{+2} (\text{suda}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ (\text{suda}) \rightarrow ? \text{Fe}^{+3} (\text{suda}) + 2\text{Cr}^{+3} (\text{suda}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{s})$
Reaksiyonunda Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları önünde olması gereken katsayı kaçtır?

- A) 1 B) 3 C) 4 D) 5 E) 6

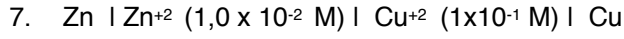
5. Bazik ortamda $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökeltisi IO_3^- iyonları ile reaksiyona girerek I^- ve CrO_4^{2-} ürünlerini oluşturur. Bu reaksiyon için aşağıdakilerden hangisi doğrudur?





Yarı reaksiyonlarına göre çalışacak standart pilin gerilimi kaç voltur?

- A) -0,39 B) -0,11 C) +0,11 D) +0,39 E) 0,50



Pilin gerilimi kaç voltur?

- A) 0,34 B) 0,76 C) 0,42 D) 1,13 E) 1,60

8. Çinko bakır pilinin $\Delta E^\circ = 1,10 \text{ V}$ olduğuna göre reaksiyonun denge sabiti nedir?

- A) 10 B) 12 C) 23 D) 37,2 E) 10^5

9. 25°C 'da $0,1\text{M}$ Sn^{+2} iyonları içeren kalay elektrodunun elektrot gerilimi kaç voltur.

- A) -0,136 B) -0,166 C) -0,32 D) 0,166 E) 0,136

10. $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{+2} \parallel \text{Cu}^{+2} \mid \text{Cu}$ pili için aşağıdakilerden hangisi doğrudur?

- A) Pil şemasının sağ yanındaki elektrot anottur
B) Pilin ΔE° 'i pozitif, pil kendiliğinden çalışır
C) Pilin ΔE° 'i pozitif, pil kendiliğinden çalışmaz
D) Pilin ΔE° 'i negatif
E) Pilin ΔE° 'i negatif, pil kendiliğinden çalışır.