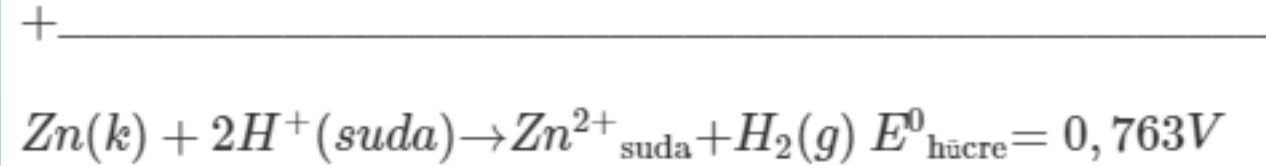
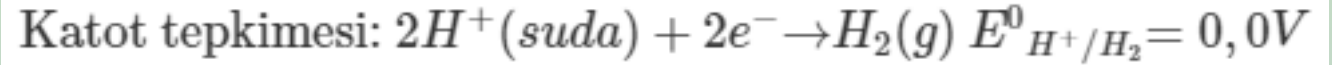
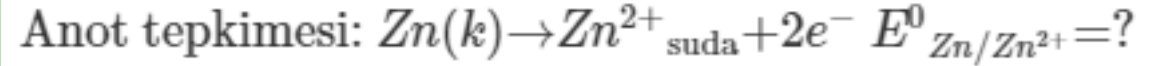


Yarı hücrelerdeki tepkimeler ve hücrenin denklemi şu şekildedir:



Hidrojen elektrodunun standart indirgenme potansiyeli diğer elektrodun standart indirgenme potansiyeline eşit olur.

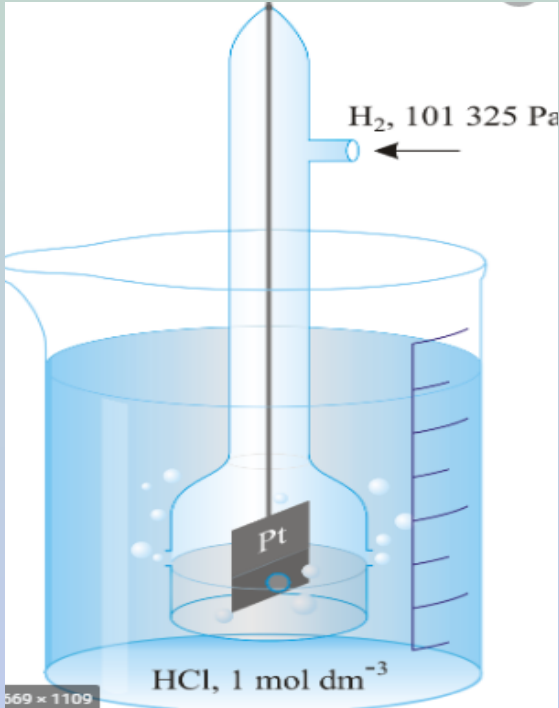
Zn elektrodun standart indirgenme potansiyelini belirlemek için bir düzenek kurulmuştur ve voltmetre değeri 0,763 V olarak ölçülmüştür.

Hidrojen elektrodun standart indirgenme potansiyeli 0 olduğundan ve Zn yarı hücreinde yükseltgenme gerçekleştiğinde voltmetrede okunan değer, Zn elektrodun yükseltgenme potansiyeli olur. Zn elektrodun standart indirgenme potansiyelini hesaplamak için Zn elektroda ait tepkimenin ters çevrilmesi gerekir. Bu durumda yükseltgenme potansiyelinin işareti değişir.

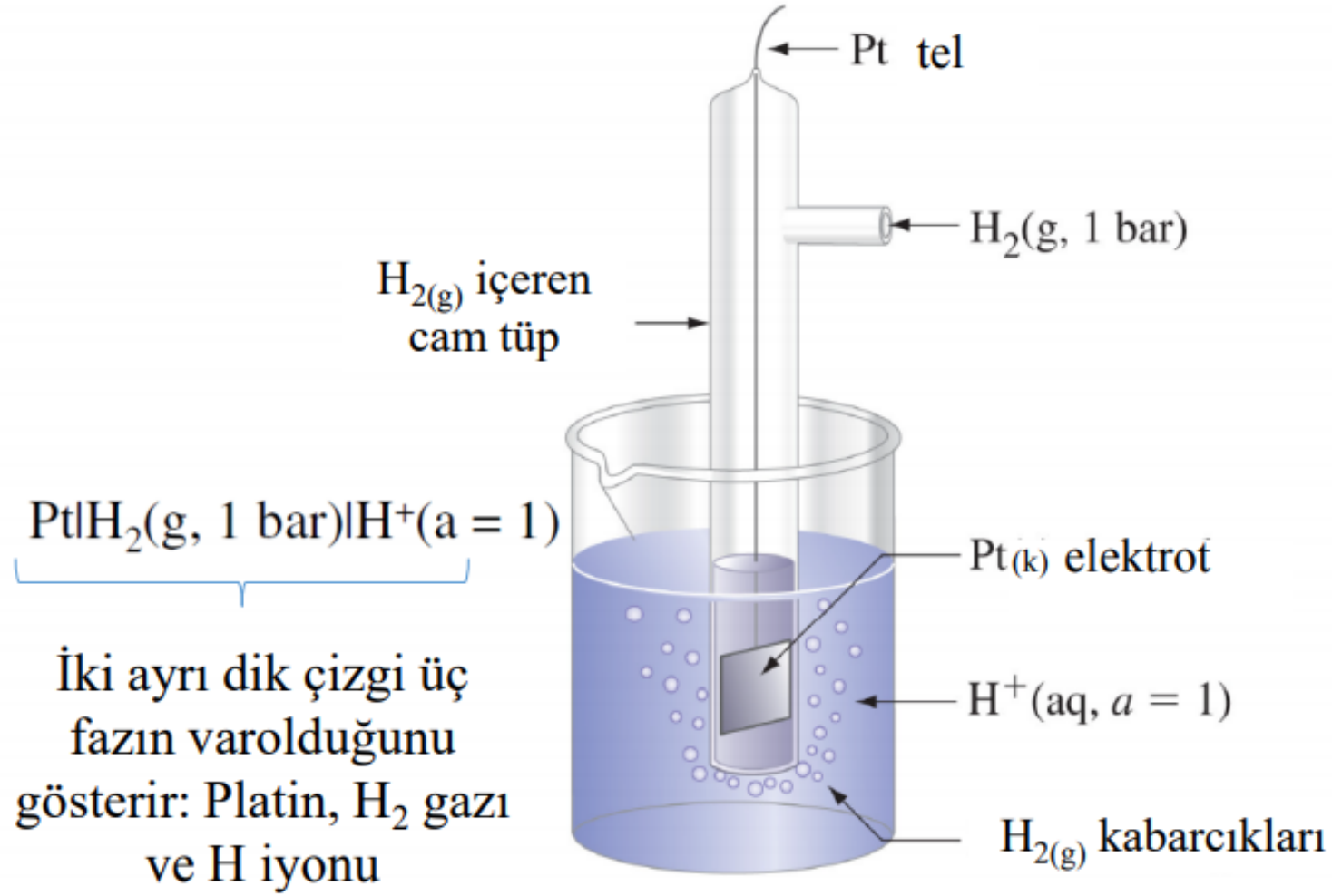
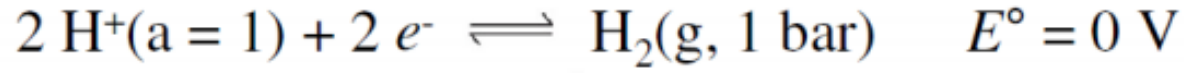


Zn elektrodun standart indirgenme potansiyeli -0,763 V olarak bulunur. Bu örnekte hidrojen elektrodu yardımıyla Zn elektrodun standart potansiyeli hesaplanmıştır.

Standart hidrojen elektrodu (SHE) laboratuvar tüplerine benzer ters çevrilmiş bir cam tüpten oluşur. Bu cam tüpte, ince ve hafif olan platin tel yine ince bir platin tele bağlanmıştır. Bu düzenek,  $H^+$  iyonlarının fazla bulunduğu HCl çözeltisine yerleştirilmiştir. Gaz hidrojen tüpün içine girer, ilerlerken platin ile tepkime verir. Böylece yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin gerçekleşmesine olanak sağlanır.



Çözeltideki  $H^+$  iyonları ile gaz fazındaki 1 bar basıncındaki  $H_2$  molekülleri arasında soy bir metal (Pt) yüzeyinde kurulan bir denge vardır. Denge tepkimesi metal yüzeyinde belirli bir potansiyel oluşturur fakat bu değer '0' olarak kabul edilir.



Standart elektrot potansiyeli ( $E^\circ$ ) elektrotta oluşan indirgenme işleminin eğilimini ölçer,

- Sulu çözeltide, iyonik türler birim etkinlikte (1M); gazlar ise 1 bar basınçtadır.

- $E^\circ$  değeri ölçülecek madde bir metal değilse, potansiyel platin gibi soy bir metal elektrot üzerinden ölçülür.

- İndirgenme çifti  $E^\circ$ 'nin alt indisi olarak yazılır.

- $E^\circ$  değerini tayin etmek için, bu yarı hücreyi SHE ile karşılaştırırız.

Elektrokimyasal hücrelerin gösterim kolaylığı için şema olarak gösterimi kullanılır. Bu gösterime **hücre şeması** denir.

Hücre şeması şu kurallara göre yazılır:

- Anot ve anodun içinde bulunduğu çözelti ile ilgili bilgiler sol tarafa, katot ve katodun içinde bulunduğu çözelti ile ilgili bilgiler sağ tarafa yazılır.
- Farklı fazlar arasındaki sınır tek dikey çizgi | ile ayrılır.
- İki ayrı hücre arasındaki tuz köprüsü çift dikey çizgi || ile gösterilir.

Üsteki hücrenin şematik gösterimi şu şekildedir:



Tabloda verilen indirgenme potansiyellerine bakılarak elektrotlar hakkında bilgi edinilebilir.

$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}$	+1,359
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}(s)$	+0,850
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}(k)$	+0,799
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}(k)$	+0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(k)$	+0,337
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$	0,000
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}(k)$	-0,040
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(k)$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(k)$	-0,136
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(k)$	-0,250
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(k)$	-0,403
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(k)$	-0,440
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(k)$	-0,744

$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(k)$	-0,440
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(k)$	-0,744
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(k)$	-0,763
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}(k)$	-1,662
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(k)$	-2,372
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}(k)$	-2,714
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(k)$	-2,866
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}(k)$	-2,931
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}(k)$	-3,040

Negatif işaretli olanlar kendiliğinden yükseltgenebilen, pozitif işaretli olanlar ise kendiliğinden indirgenebilen maddelerdir.

Standart elektrot indirgenme potansiyeli hesaplanırken şu eşitlik kullanılabilir:

$$E_{hücre}^{\circ} = E_{red}^{\circ}(katot) - E_{red}^{\circ}(anot)$$

$$E_{hücre}^{\circ} = E_{yük}^{\circ} + E_{ind}^{\circ}$$

Standart E0 hücre hesaplarında şu ilkelere dayanılır:

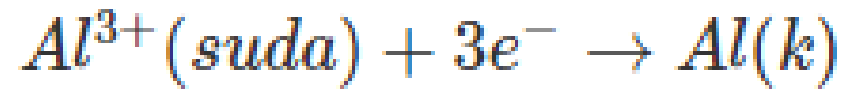
Bir galvanik hücrede elektrotların hangisinin anot ya da katot olarak görev yapacağı standart elektrotların potansiyellerine bağlıdır. İndirgenme potansiyeli büyük olan elektrot, katot olarak görev yapar ve indirgenme tepkimesi gerçekleşir. İndirgenme potansiyeli küçük olan elektrot ise anot olarak görev yapar ve yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir.



$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763V$$



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



$$E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,662V$$



$$E^0_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = +1,662V$$



$$E^0_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = +0,799V$$



$$E^0_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = +0,799V$$



# Tepkime Serbest Entalpisi, Pil Hücre Potansiyeli ve Denge Sabiti İlişkisi

Bir pil hücresinde tepkime olduğunda hücre elektriksel iş yapar

$$W_{elek} = nFE_{pil}$$

$$W_{elek} = Volt \times C = J$$

n = redoks tepkimelerinde alınan-verilen elektron mol sayısı

İstemi bir tepkime için  $\Delta G < 0$  olmalıdır.

$$\Delta G = -nFE_{pil}$$

$$\Delta G^o = -nFE_{pil}^o$$

$$\Delta G = -nFE_{pil}$$

$E_{pil} > 0$  ise tepkime *ileri yönde* ilerler.

$E_{pil} = 0$  ise tepkime *dengededir*.

$E_{pil} < 0$  ise tepkime *ters yönde* ilerler.

Hücre tepkimesi ters çevrilirse,  $E_{pil}$  in işareti değişir.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE^{\circ}_{pil}$$

$$E^{\circ}_{pil} = \frac{RT \ln K}{nF}$$

$$R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$$

$n = \text{tepkimede aktarılan elektron mol sayısı}$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$-nFE_{pil} = -nFE^{\circ}_{pil} + RT \ln Q$$

$$E_{pil} = E^{\circ}_{pil} - \frac{RT \ln Q}{nF}$$

$$E_{pil} = E^{\circ}_{pil} - \frac{2.3026RT \log Q}{nF} \quad \text{Nernst Denklemi}$$

$$\ln Q = 2.3026 \log Q$$

Standart olmayan koşullarda, hücre potansiyellerini hesaplamak için Nernst denklemi kullanılır. Reaksiyona giren ve reaksiyonda oluşan ürünlerin sıcaklık ve konsantrasyonlarını da hesaba katmak için standart hücre potansiyelinin modifiye edilmesine dayanır.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad \Delta G = -nFE$$



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln Q$$

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

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