**9 ELEKTROKİMYA**

9.1 Metalik İletkenlik

9.2 Elektrolitik İletkenlik

9.3 Elektroliz

9.4 Faraday Yasaları

9.5 Volta Pili

9.6 Elektromotor Kuvveti

9.7 Standart Elektrot Potansiyelleri

9.8 Derişimin Elektromotor Kuvveti Üzerine Etkisi ve Denge Sabiti

9.9 Elektrot Potansiyelleri ve Elektroliz

9.10 pH Ölçülmesi

9.11 Bazı Ticari Piller

9.12 Korozyon

Elektrokimya

Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlanır.

Elektrokimya dan bahsetmeden önce iletkenlik üzerinde durmak gerekir.

Başlıca iki tür iletkenlik sözkonusudur

1. Metalik iletkenlik.

Elektrik akımı elektrik yüklerinin hareketinden kaynaklanır. Bu yüklerin elektronlar tarafından taşındığı metallere elektronik iletken denir. Başka bir değişle metallerdeki değerlik elektronlarının serbestçe hareket etmesi sonucu meydana gelen iletkenliktir

Elektrik akımı A ile simgelenen amper ile ölçülür. Elektrik yükü miktarı C şeklinde simgelenen coulomb ile ölçülür ve 1 A'lik akımın 1 s içinde taşıdığı elek­trik miktarı olarak tanımlanır. Metal içindeki elektrik iletkenliğine karşı direnç, metal iyonlarının titreşimi ile elektron hareketlerinin engellenmesinden kaynaklanmakladır. Sıcaklık yüksel­dikçe metal iyonlarının titreşimi ve dolayısıyla metalin direnci artmakladır ve böy­lece de metal kötü bir iletken haline gelmektedir.

1. Elektrolitik İletkenlik:

Elektrik akımının yüklü iyonlar tarafından taşınmasına elektrolitik iletkenlik denir. (Elektrik enerjisi madde içerisinde elektrik yükünün bir noktadan diğer bir noktaya elektriksel olarak taşınması olayıdır) Elektrolit içindeki iyonlar hareket etmedikçe elektrolitik iletkenlik gözlenmez.

**1.ELEKTRİKSEL KAVRAMLAR**

Elektrolitik çözeltilerin termodinamiği ve iletkenliği yanında kimyasal ve elektriksel enerjilerin birbirine dönüşümü **elektrokimya** içinde yer alır.

Benjamin Franklin 1747 yılında elektrik akımını açıklamak için elektriksel akış kavramını ileri sürmüş ve elektriğin bir cisimden diğerine aktığı belirtmiştir. Bugün bile artı işaretli elektriğin elektriksel akışkan alan, eksi işaretli elektriğin ise elektriksel akışkan salan maddelerde ortaya çıktığı varsayılmıştır.

Elektrik sözcüğü ile açığa çıkarma anlamındaki yunanca sözcüğü **lysis** sözcüğü İngiliz bilim adamı Michael Faraday tarafından birleştirilerek **elektrik ile ayırma** anlamındaki **elektroliz** sözcüğü ortaya atılmıştır.

Çözeltiyi iletken hale getiren bileşene elektrolit, çözeltiye daldırıldığında yüzeylerinde kimyasal dönüşümlerin olduğu katı maddelere **elektrot**, indirgenmenin olduğu elektroda **katot,** yükseltgenmenin olduğu elektroda **anot**, çözeltideki yüklü taneciklere **iyon**, artı yüklü iyonların elektroliz esnasında katoda doğru hareket etmeleri nedeniyle onlara **katyon**, eksi yüklü iyonlara ise anyon denmektedir.

**Faraday Yasaları**

Genel olarak Q ise simgelenen elektrik yükünün SI birimi **coulomb** olup C ile simgelenir. Maddelerin sahip olduğu elektrik yükleri daima belli bir değerin tam katlarıdır. En küçük elektrik yükünün bir elektronun yüküne eşit olduğu Milikan yağ damlası deneyi ile ilk kez ortaya konmuştur. Bir elektronun yükü ve **faraday** adı verilen 1 mol elektronun toplam yükü

E = 1,60218 x 10-19 C

F = eL= (1,60218 x 10-19 C) x 6,022 x 1023 mol-1) = 96487 C mol-1

Bir protonun taşıdığı artı elektrik yükü mutlak değerce bir elektronun yükün eşit olduğundan bir mol protonun taşıdığı toplam yük de bir faradaydır. Buna göre 1 mol i iyonunun taşıdığı Qi yükünün mutlak değeri, bir değerlikli, iyonlar içiçn 1F, iki değerlikli iyonlar için 2F ve zi değerlikli iyonlar için ziF olacağından ni mol iyonun taşıdığı toplam yük

Qi = niziF

Olur.

Yalıtılmış bir sistemde bulunan toplam elektrik yükü sabittir.

Elektrotlarda ayrılan bir elementin m kütlesinin çözeltiden geçen Q elektrik miktarı ile doğru orantılı olması **birinci Faraday yasası**, elementin E eşdeğer mol kütlesi lle doğru orantılı olması ise ikinci **Faraday yasası** olarak adlandırılmıştır.

Elektrotlarda ayrılan maddenin madde miktarı n=m/M ve eşdeğer madde miktarı n,=m/E=mz/M=nz şeklinde gösterildiğinde, Faraday yasaları şöyle formüle edilebilir.

n,=nz=m/(M/z)=Q/F

Buradaki z iyondeğerliğinin mutlak değeridir. 

Buna göre farklı elektroliz hücrelerşnden aynı miktarda elektrik geçirildiğinde elektrotlarda ayrılan elementlerin kütleleri ve madde miktarları farklı olduğu halde, eşdeğer madde miktarları aynıdır. Elektrolizdeki bu **eşdeğerlik kuralı** katot ve anotta ayrılan maddelerin eşdeğer madde miktarları sırasıyla nk ve na olarak gösterildiğinde ve n,F faraday sayısı olmak üzere

nk=na=nF

şeklinde özetlenebilir.

Elektrik yükünün ölçülmesinde kullanılan elektroliz düzeneğine k**ulometre** adı verilir.

**Volta Pili**

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere pil adı verilir. 1800 yılında A.Volta ve 1870 yılında L.Galvani ilk kez birbirinden habersiz kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren hücre yapmayı başarmışlardır. Bu düzeneklere Volta pili veya Galvani pili denir.

Bir çözeltide Zn metali ve Cu2+ iyonları arasında kendiliğinden yürüyen

Zn (k) + Cu2+(sulu) → Zn2+(sulu) + Cu (k)

Reaksiyonundaki elektron alış verişi gözönüne alınarak bir pilin çalışması kolaylıkla açıklanabilir.

**Elektrik potansiyeli**

Herhangi bir Qi test yükünün potansiyel enerjisi elektrik alanı doğuran O yüküne olan uzaklığına bağlı olarak değişmektedir. Birim test yükünün sahip olduğu potansiyel enerji **elektrik potansiyeli** olarak tanımlanır ve

ɸ=E/Qi

ifadesiyle verilir. Potansiyel enerjinin uzaklıkla değişme hızı yani potansiyel enerjinin gradiyaenti ters işaretle kuvvete eşittir.

f=

**Akım şiddeti, akım yoğunluğu, potansiyel farkı ve direnç**

Bir iletkenin herhangi bir kesitinden birim zamanda geçen elektrik miktarına **elektrik akım şiddeti** denir.

Akım şiddeti birimi amperdir ve A=Cs-1 eşitliğine uyar.

Bir iletkenin birim kesitinden birim zamanda geçen elektrik miktarına **akım yoğunluğu** denir.

Bir iletkenin iki ucu arasındaki potansiyel farkına **potansiyel farkı** veya **elektriksel gerilim** denir.

Potansiyel farkının iletkenden geçen akım şiddetine oranı sabit olup bu orana **direnç** adı verilir. **Ohm yasası** ile aşağıdaki gibi gösterilir.

R=Δɸ/I

Direnç birimi ohm olup V/A=Ω şeklinde gösterilir.

Yarı hücreleri arasında bir gözenekli katı bulunan ve yarı hücreleri bir tuz köprüsü ile bağlanan Daniel hücrelerinin şemaları sırasıyla aşağıdaki gibi verilir.

Zn(k)│ ZnSO4(aq) :CuSO4(aq) │Cu(k)

Zn(k)│ ZnSO4(aq) ││CuSO4(aq) │Cu(k)

Burada │ işareti ile faz sınırları ve : işareti le sıvı değmesi gösterilmektedir.

Katotta indirgenme, anotta ise yükseltgenme olacağından yarı hücre tepkimeleri ve bu tepkimelerin toplamından bulunan tüm tepkime için sırasıyla aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

Katot (K) : Cu+2 (aq) +2e- ------Cu(k)

Anot (A) : Zn(k) ---- Zn+2(aq) + 2e-

Tüm (K +A) :Cu+2(aq) + Zn(k) ---- Cu(k) + Zn+2(aq)

Hücre şeması verilirken katot daima sağa, anot ise sola yazılır.

Hücrelerin elektromotor kuvveti **potansiyometre** adı verilen bir sistemle ölçülür.

Bir galvanik hücrede tepkime serbest entalpisi ile hücrenin elektromotor kuvveti arasındaki ilişki

ΔG = -nFE

eşitliği ile verilir.

Burada n:galvanik hücrede yürüyen bir iyonik tepkime sırasında elektron alış verişlerinin molar miktarını, F ise Faraday adı verilen yüklü bir mol iyonun taşıdığı elektrik miktarını, ise devreden akım geçmezken galvanik hücrenin elektrotları arasındaki potansiyel farkını yani elektromotor kuvvetini göstermektedir.

Kendiliğinden yürüyen tepkimeler için sabit sıcaklık ve sabit basınçta ΔG<0 olacağından son bağıntıya göre E>0 olur. Yani sağ yarı hücrenin elektrot potansiyeli sol yarı hücrenin elektrot potansiyelinden daha büyüktür.

Bir bakır sülfat çözeltisine bakır çubuğun, bir çinko sülfat çözeltisine çinko çubuğun daldırılmasıyla hazırlanan yarı hücre çözeltilerinin bir membran üzerinde temasa getirilmesiyle Daniel pili kurulur. Katot işlevinde ve artı kutup olan bakır metali ile anot işlevinde ve eksi kutup olan çinko metalinin uçlarından elektriksel iş alınır.

**Yakıt pilleri**

Yanma tepkimeleri için tasarlanan ve her galvanik hücreye **yakıt pili** adı verilir.

Yanıcı ve yakıcı maddelerin sürekli gönderildiği bir yakıt pilinde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir.

**Korozyon**

Metallerin içinde bulundukları ortamın etkisiyle çözünerek aşınmasına **korozyon** adı verilir. Korozyon sırasında çözünen metal ya ortama geçer ya da bir kimyasal bileşik oluşturarak metal üzerinde kalır.

Doğal olarak bulunan filizlerden enerji harcanarak yapay yoldan üretilen metaller ilk hallerine dönme eğilimi taşımaktadır. Bu eğilim korozyon olgusunun yürütücü kuvvetidir. Korozyon kendiliğinden yani tersinmez olarak yürüyen bir aşınma olayıdır.

Korozyonu metalik kaplamalarla önlemek mümkündür. Bu amaçla metalin üzeri soy metal ya da üzerinde oluşan bir oksit tabakasıyla kaplanarak kendi kendini pasif hale getiren diğer metaller kullanılarak önlemek mümkündür. Örneğin demirin üzeri çinko, nikel, kalay vb metallerle kaplanabilir. Kaplamda kullanılan bu metallerden bazıları demirden daha aktif olduğu halde demir üzerinde oluşturduğu oksit tabakaları korozyonu önler.

**Elektroliz**

Elektroliz sırasında elektrik enerjisi kimyasala enerjiye dönüştürülür. Dışarıdan uygulanan gerilimin etkisiyle bir elektrokimyasal hücrenin elektrolit ve elektrotlarında değişimler olur.