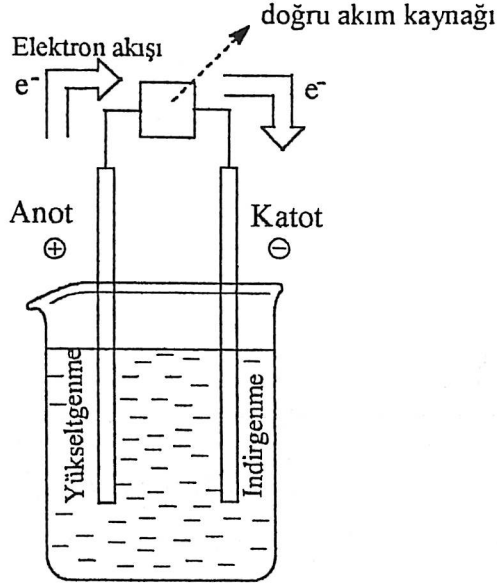


DENEY 11: ELEKTROLİZ

1. GİRİŞ

Elektrik enerjisinin kimyasal bir değişim meydana getirmek için kullanılması olayına **Elektroliz** denir. Elektrik enerjisi madde içinde elektrik yükünün bir noktadan diğer bir noktaya elektrik akımı şeklinde iletilmesiyle taşınabilir. Elektrik akımının akması için madde içinde yük taşıyıcıları bulunmalıdır. Bu yük taşıyıcılar metallerde **elektronlar**, elektrolit çözeltilerde (iyonik bileşiklerin sulu çözeltileri) artı ve eksi yüklü **iyonlar** olabilir. Birinci haldeki iletkenliğe **metalik iletkenlik**, ikincisine ise **elektrolitik iletkenlik** denir. Elektrolitler 2. sınıf iletkenlerdir ve elektrolitlerin elektriği iletmesi, her zaman madde değişimi eşliğinde olur. Bir elektrolit çözeltilisine iki tane metalik iletken (**elektrot**) daldırılır. Bunlar 3-4 voltluk bir akım kaynağına bağlanırsa, çözeltiliden bir elektrik akımı geçer ; yani çözelti içinde iyonlarla akım taşınır ve her iki elektrotta bazı kimyasal değişmeler olur. Bu şekilde elde edilen hücreye **elektrolitik hücre** denir. Elektrolitik hücrenin anodu (+), katodu ise (-) işaretlenmiştir. Elektrik alanı etkisiyle katyonlar daha çok katot civarına, anyonlar ise daha çok anot civarına hareket ederler. Katot civarında yoğunlaşan pozitif yüklü katyonlar oradan elektron alarak indirgenirler. Anot civarında yoğunlaşan negatif yüklü anyonlar ise anoda elektron vererek yükseltgenirler. Buna göre **indirgenmenin olduğu elektrot daima katot, yükseltgenmenin olduğu elektrot ise daima anot** olarak tanımlanır. Kimyasal değişmeler elektrolit çözelti ile elektrot arasındaki ara yüzeyde olur. Elektrolit çözeltisi içinde ise sadece iyon göçü gerçekleşir. Yükseltgenme sırasında anoda bırakılan elektronlar birinci sınıf iletkenler yardımı ile katoda iletilir ve bu elektronlar katotta gerçekleşen indirgenme sırasında kullanılırlar. Tipik bir elektroliz devresi **şekil 1** de gösterilmiştir.



Şekil 1: Bir elektroliz hücresinin şematik gösterimi

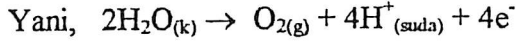
1.1. Elektroliz için Gerekli Olan Potansiyel

Elektrolizde bir reaksiyonu yürütebilmek için, akım kaynağı tarafından, kendiliğinden oluşan tersi reaksiyon ile sağlanabilecek potansiyelden daha büyük bir potansiyel sağlanmalıdır. Yani bir elektrolitik hücreye uygulanan potansiyel, en azından geri döndürülen hücre reaksiyonunun potansiyeli kadar büyük olmalıdır. Örneğin ; Aşağıdaki reaksiyonu gerçekleştirebilmek için reaksiyonun diğer yöndeki doğal itme gücünü yenmek gerekmektedir. Yani dış kaynaktan en az 1,23 V' luk bir potansiyel uygulanmalıdır.



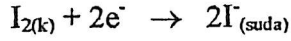
Aslında bu reaksiyonun yürümesi için, 1,23 V' luk potansiyel yetmez. Katottan hidrojenin ve anottan oksijenin gaz halde çıkışı için fazladan potansiyeller uygulamak gerekir. Elektrodun tipine göre değişen ek potansiyele aşırı gerilim denir. Platin elektrotlar için, hidrojen ve oksijenden suyun oluşumuna ait aşırı gerilim yaklaşık 0,6 V' tur. Yani platin elektrotlarla suyun elektrolizi yapılmak istendiğinde yaklaşık 1,8 V (0,6 V + 1,23 V) gerekmektedir.

Eğer çözeltide birden fazla indirgenen tür varsa ve uygulanan potansiyel sıfırdan başlanıp yavaş yavaş artırılırsa, indirgenme potansiyeli büyük olan tür öncelikle indirgenir. Aynı prensip yükseltgenme için de geçerlidir. Örneğin, pH = 7 de su içinde oksijenin indirgenmesi için potansiyel +0,81 V' tur.

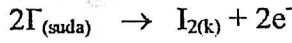


reaksiyonunu gerçekleştirmek istersek, en az 0,81 V' luk bir potansiyeli bizim sağlamamız gerekir (hangi yükseltgenme reaksiyonu için kaç volt gerilim sağlamak gerektiği kitaplardan bulunabilir).

Çözeltide I⁻ iyonlarının bulunduğu düşünülürse; I⁻ iyonunun yükseltgenmesi için 0,54 V' a gereksinme vardır. Çünkü



reaksiyonuna ilişkin indirgenme potansiyeli -0.54 V tur. Bu reaksiyonu ters çevirmek yani iyodür iyonlarının yükseltgenmesini sağlamak için 0.54 V' a, suyun oksijenini yükseltgemek için ise -0.81 V a ihtiyaç olduğundan bu ortamda su yerine I⁻ iyonu yükseltgenir. Yani anotta önce I₂ oluşmaya başlar :



Anotta O₂ gazının da oluşması istenirse, potansiyel farkının 0,81 V' tan daha büyük (aşırı gerilimi de sağlayacak kadar büyük) olması gerekir.

1.2. Faraday' ın Elektroliz Kanunu

Elektroliz olayı M. Faraday (1834) tarafından deney sonuçlarına dayanılarak ve bugün kendi adı ile anılan kanunlarla açıklanmıştır. Faraday elektroliz için iki temel yasa koymuştur.

Birinci Faraday Yasası : Elektroliz sırasında katot veya anotta yani elektrotlarda kimyasal değişikliğe uğrayarak ayrılan madde miktarları devreden geçen elektrik yükü miktarı ile doğru orantılıdır.

İkinci Faraday Yasası : Farklı elektrolitlerin elektrolizi sırasında her hücreden geçen elektrik miktarı aynı ise, her hücre elektrotlarında kimyasal değişikliğe uğrayarak ayrılan maddelerin eşdeğer gram sayıları da aynıdır.

Kısaca bu iki yasayı özetlemek gerekirse ; bir elektrotta değişikliğe uğrayan maddenin kütlesi elektrottan geçen elektrik miktarı ve maddenin eşdeğer kütlesi ile orantılıdır.

2. Faraday kanununa göre değişik maddelerden birer eşdeğer açığa çıkarmak için gerekli olan elektrik yükü miktarı $F = 9.649 \times 10^4$ coulomb (kulon) dur. Buna Faraday sabiti denir.

Genellikle $F = 96500$ coulomb eşd.⁻¹ şeklindeki yuvarlatılmış değeri kullanılır. Bir coulomb, 1 saniyede 1 amper akımın sağladığı elektrik yükü miktarıdır.

$$\text{Yük (Q)} = \text{Akım (I)} \times \text{Zaman (t)}$$

Yük = (mol sayısı) \times (F) olduğundan şunu yazabiliriz:

$$m = M Q / z F \quad \text{veya} \quad m = M I t / z F$$

m = ayrılan madde kütlesi, (g)

M = mol kütlesi, (g / mol)

z = tesir deęerlięi, (eşd. / mol)

F = 96500 coulomb / eşd. dir.

1.2.1. Elektrolizde Oluşan Ürün Miktarının Hesaplanması

Örnek 1 : 5,00 dakikada 1,00 amperlik akımla, erimiş NaCl ün elektrolizinden kaç gram klor elde edilebilir ?

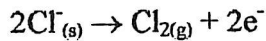
Çözüm:

$$1.0 \text{ amp} = 1,00 \text{ coulomb sn}^{-1}$$

$$(1.00 \text{ coulomb/sn}) \times (5.00 \text{ dak}) \times (60 \text{ sn/dak}) = 300 \text{ coulomb}$$

$$m = 70.9 \text{ g/mol} \times 300 \text{ coulomb} / 2 \text{ eşd. .mol}^{-1} \times 96500 \text{ coulomb .eşd.}^{-1}$$

$$m = 0,110 \text{ g Cl}_2$$



Örnek 2 : 300 cm³ 0,300 M Cu⁺² çözeltisi 0,750 Amper akım kullanılarak elektroliz edildiğinde tüm bakırın ayrışması için gerekli süreyi hesaplayınız ?

Çözüm:

$$0,3 \text{ dm}^3 \cdot 0,300 \text{ mol/dm}^3 = 0,09 \text{ mol}$$

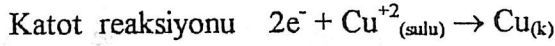
$m = M \cdot Q / z \cdot F$ formülü aşağıdaki şekilde düzenlenir.

$g = (g/\text{mol}) \times I \times t / z \times F$ verilenler bu formülde yerine konarak

$$0,09 \text{ mol} \times 2 \text{ eşd./mol} \times 96500 \text{ coulomb/eşd.} = 0,750 \text{ Amp.} \times t$$

$$t = 23160 \text{ sn}$$

Örnek 3 : Bakır sülfatın elektrolizinde devreden 0.750 Amperlik akım 10 dak süre ile geçmektedir. Katotta toplanan bakırın kütlesini hesaplayınız ?



$$(0.750 \text{ Amp.}) \times (10,0 \times 60 \text{ sn}) = 450 \text{ coulomb}$$

$$m = 63.5 \text{ g/mol} \times 450 \text{ coulomb/eşd.} / 2 \text{ eşd.} \times 96500 \text{ coulomb}$$

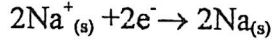
$$m = 0.148 \text{ g Cu}$$

1.3. Elektrolizin Endüstrideki Uygulamaları

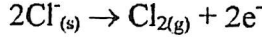
Elektroliz, endüstriyel olarak alüminyum ve magnezyum üretmek, tuzlarından metalleri ekstrakte etmek, klor, flor ve sodyum hidroksit hazırlamak, bakırı saflaştırmak için ve elektro kaplamada kullanılır.

1.3.1. Erimiş Kaya Tuzu'nun (NaCl) Elektrolizi : Down Prosesi olarak adlandırılan bu yöntem sodyum metali ve klor gazı elde etmek için endüstride uygulanan bir süreçtir. Benzer yöntemler ile potasyum, kalsiyum ve alüminyum gibi metaller de elde edilir. Sodyum klorür kaya tuzu olarak doğada bol miktarda bulunur. Bu elektroliz olayında elektrotlar inert (kimyasal olarak etkilenmeyen) olarak seçilmiş yani kimyasal reaksiyon vermedikleri kabul edilmiştir. Katotda elektrik enerjisi, Na^+ iyonunu Na haline, anotda Cl^- iyonunu Cl_2 haline çevirmek için kullanılır. Aşağıda görüleceği gibi elektron birikmesini engellemek için anotda elektronlar meydana geldikçe katotda bu elektronlar harcanmalıdır ve en son toplu reaksiyonda elektron dengesini sağlamak için yarı reaksiyon uygun bir katsayı ile çarpılmalıdır.

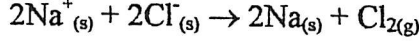
Katot reaksiyonu



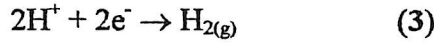
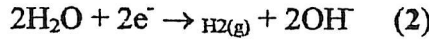
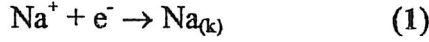
Anot reaksiyonu



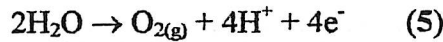
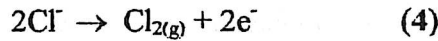
Toplu reaksiyon



1.3.2. Sulu Sodyum Klorür Çözeltisinin Elektrolizi : Bu elektrolizde yine inert **elektrodlar** kullanılır. Elektroliz hücresinde Na^+ ve Cl^- iyonlarından başka su molekülleri ve suyun ayrışmasından meydana gelen çok az sayıda H^+ ve OH^- iyonları vardır. H_2O molekülü ya elektron vererek O_2 ve H^+ ya yükseltgenir veya elektron alarak H_2 ve OH^- ye indirgenir. Böylece H_2O her iki elektrodta da reaksiyona girmesi olanaklı bir madde olarak düşünülmelidir. Katotda indirgenme olmalıdır ve üç çeşit reaksiyon olma olasılığı vardır.



DeneySEL sonuçlar, sulu NaCl çözeltisinin elektrolizinde H_2 gazının gözlenip metalik sodyumun gözlenmemesi olayı (2) veya (3) reaksiyonunun olduğunu gösterir. Ancak (3) reaksiyonuna göre net bir yük değişimi sağlayacak ölçüde H^+ iyonları konsantrasyonu büyük değildir. Bu nedenle sulu sodyum klorür çözeltilerinde katot reaksiyonu için genel olarak (2) reaksiyonu yazılır. Böylece OH^- iyonları katot dolayında birikir ve Na^+ iyonları elektriksel nötrlük koşulunu korumak için katoda doğru hareket eder. Anotda yükseltgenme olmalıdır ve iki çeşit reaksiyon olanaklıdır.

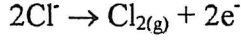


DeneySEL sonuçlar (4) reaksiyonunun üstün geldiğini gösterir. Anod dolayında klorür iyonu konsantrasyonu tükendikçe yeni Cl^- iyonları bu bölgeye taşınır ve Na^+ iyonları uzaklaşır. Sulu NaCl çözeltisinin elektrolizi için aşağıdaki denklemler elde edilir.

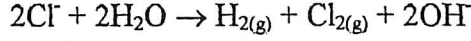
Katot reaksiyonu



Anot reaksiyonu



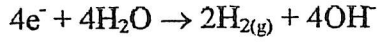
Toplu reaksiyon



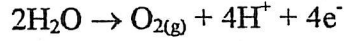
Toplu reaksiyondan anlaşılacağı üzere elektroliz süresince Cl^- konsantrasyonu azalır, OH^- konsantrasyonu artar. Çözeltide her zaman Na^+ bulunduğundan çözelti giderek sulu $NaCl$ den sulu $NaOH$ çözeltisine dönüşür. Böylece elektrolizden sonra çözeltinin suyunun buharlaşmasıyla yan ürün olarak katı $NaOH$ elde edilir.

1.3.3. Sulu Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) Çözeltisinin Elektrolizi : Bu elektrolizde inert elektrodlarla katotda H_2 gazı, anotda O_2 gazı meydana geldiği gözlenir.

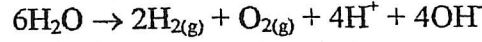
Katot reaksiyonu



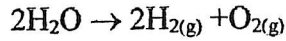
Anot reaksiyonu



Toplu reaksiyon



bu denklemde ürün olarak hem H^+ ve hem de OH^- iyonları meydana gelir. Eğer anotdaki H^+ ve katotdaki OH^- iyonlarının karışmalarına izin verilirse nötralleşme olur ve net reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bu elektrolizde yalnızca su harcanır. Başlangıçta çözelti içinde bulunan Na^+ ve SO_4^{2-} iyonları elektroliz sonunda yine çözelti içindedir. Elektrolitik nötrlük koşulu nedeniyle bazı elektrolitik maddeler bulunmalıdır. Katot bölgesinde meydana gelen OH^- iyonları anot bölgesinde meydana gelen H^+ iyonları ile, yük denliğini sağlayacak şekilde karşılanır.

2. DENEY

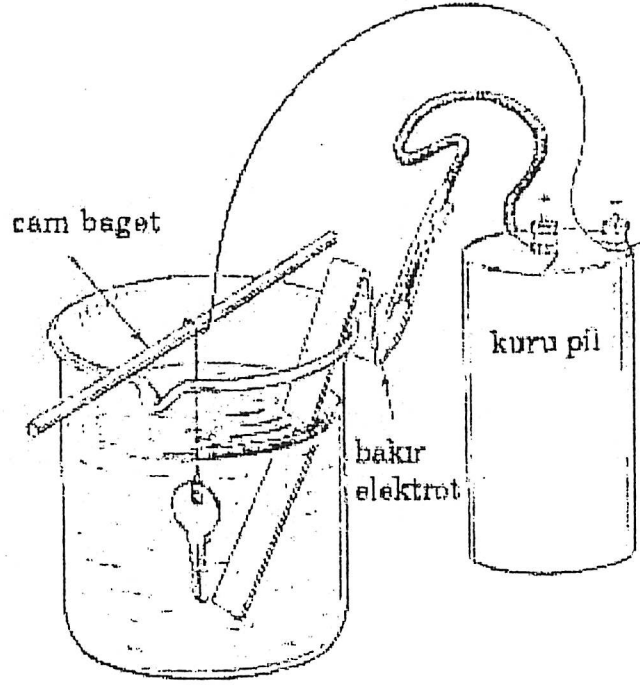
ELEKTROLİZ İLE BAKIR KAPLAMA

2.1. GİRİŞ

Elektrokaplama, bir cisim üstünde metalin ince bir filminin elektrolitik olarak biriktirilmesidir. Elektrokaplanacak cisim (ya metal veya grafitle kaplı plastik katot yapılır, elektrolit ise kaplama metalinin bir tuzunun sulu çözeltisidir. Metal, elektrolit çözeltisindeki iyonların (katyonların) katotta indirgenmesi ile kaplanır. Bu katyonlar ya tuz ilavesi veya kaplama metalinden yapılan anodun yükseltgenmesi ile sağlanırlar.

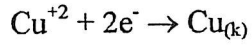
2.2. DENEYİN YAPILIŞI

400 mL'lik bir beher içerisine 30 g CuSO_4 konarak 200 mL destile suda çözülür. Üzerine 7 mL derişik H_2SO_4 ilave edilir. Kaplanması istenilen metal önce sıcak 2M NaOH ve sonra 1M sıcak HNO_3 ile yıkanarak üzerindeki safsızlıklardan arındırılır. Daha sonra metal bir tel ile çözelti kabının içerisine bir baget ile desteklenerek daldırılır. Metalin bağlı olduğu telin diğer ucu pilin negatif kutbuna bağlanır. Bakır levha da yine bir tel yardımı ile çözelti içine daldırılır ve telin diğer ucu pilin pozitif kutbuna bağlanır. Böylece metalin üzeri yavaş yavaş bakır tabaka ile kaplanmaya başlar. Bakır ile kaplanan metal çözeltiden çıkarılır ve su ile yıkandıktan sonra kurutularak tebeşir tozu gibi ince bir parlaticı ile ovulur.



Böylece metal elektrolizle kaplanmış olur. Bunun için kaplanacak metal katot, kaplayacak metal ise anot olarak alınır. Örneğin altın ve gümüş kaplamacılığında bu metaller anot olarak alınırlar. Aşağıda bakır kaplamasında gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir.

Katot reaksiyonu



Anot reaksiyonu

