

## ELEKTROKİMYASAL HÜCRELER

### Ref. Enstrümantal Analiz

Elektroanalitik kimya, bir çözeltinin elektriksel özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemleri içerir. Elektroanalitik yöntemler üç grupta toplanabilir:

1. Çözeltinin konsantrasyonu ile potansiyel, akım, direnç (veya iletkenlik), kapasitans veya elektrik miktarı gibi herhangi bir elektrik parametresi arasındaki doğrudan ilişkiye dayanan yöntemler.
2. Bir titrasyonun eşdeğerlik noktasının elektrik parametrelerinden birine göre saptanmasına dayanan yöntemler.
3. Bir elektrik akımı ile çözeltideki maddenin tartılabilir bir şekle dönüştürülerek ayrılmasına dayanan yöntemler.

Elektrokimyasal hücreler, elektrik enerjisi üretiminde kullanılıyorsa "galvanik", bir dış kaynaktan elektrik alıp harcıyorsa "elektrolitik" olarak sınıflandırılırlar. Analitik kimyada iki tür hücre de kullanılır. Hücrelerin çoğu, deney koşulları değiştirilerek galvanik veya elektrolitik amaçlarla çalıştırılabilir.

Elektrokimyasal bir hücrede, uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış, iki metalik iletken (elektrot) bulunur. Elektrik akımı elde edilmesi için elektrotların dıştan iletken bir tel ile bağlanması ve iki elektrolit çözeltisinin, iyonların birinden diğerine hareketini sağlayacak şekilde birbiriyle bağlantı halinde bulunması gerekir.

Bir elektrokimyasal hücrenin katodunda indirgenme, anodunda yükseltgenme reaksiyonu olur. Tanım galvanik ve elektrolitik hücreler için aynıdır.

### Katottaki ve Anottaki Yarı-Reaksiyonlar

Tipik Katodik Yarı-Reaksiyonlar (*)	Tipik Anodik Yarı-Reaksiyonlar
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \longleftrightarrow \text{Cu (k)}$ <p>Bakır, elektrot yüzeyinde katı halde toplanır.</p>	$\text{Cu (k)} \longleftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-}$ <p>Çözeltiye <math>\text{Cu}^{+2}</math> iyonları verebilmek için bir bakır elektrota gereksinim vardır.</p>
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^{-} \longleftrightarrow \text{Fe}^{+2}$ <p>Çözeltideki maddenin, sadece oksidasyon durumu değişir.</p>	$\text{Fe}^{+2} \longleftrightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{e}^{-}$ <p>Herhangi bir inert metal yüzeyde gerçekleşebilir.</p>
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \longleftrightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$ <p>Kolay indirgenebilen maddeler içermeyen sulu çözeltilerde gerçekleşir.</p>	$2\text{Cl}^{-} \longleftrightarrow \text{Cl}_2 \text{ (g)} + 2\text{e}^{-}$ <p>Herhangi bir inert metal yüzeyde gerçekleşebilir.</p>
$\text{Ag Cl (k)} + \text{e}^{-} \longleftrightarrow \text{Ag (k)} + \text{Cl}^{-}$ <p>İki aşamalı bir reaksiyonun sonucudur:</p> $\text{Ag Cl (k)} \longleftrightarrow \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-}$ $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \longleftrightarrow \text{Ag (k)}$ <p>İlk reaksiyonla az çözünen <math>\text{AgCl}</math>'ün çözünmesiyle ikinci aşamadaki indirgenmeyle gümüş iyonları oluşturulur.</p>	$\text{H}_2 \text{ (g)} \longleftrightarrow 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ <p>Herhangi bir inert metal yüzeyde gerçekleşebilir. Elektrot (çoğunlukla Pt) yüzeyinden kabarcık gaz çıkışı olacak şekilde çözeltiye <math>\text{H}_2</math> gazı doldurulur.</p> $\text{H}_2 \text{ (g)} \longleftrightarrow \text{H}_2 \text{ (doygun)}$ $\text{H}_2 \text{ (doy.)} \longleftrightarrow 2\text{H}^{+} \text{ (suda)} + 2\text{e}^{-}$
$\text{IO}_4^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \longleftrightarrow \text{IO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Katodik reaksiyon, katyonlarda olduğu gibi anyonlarda olabilir.</p>	$2\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{O}_2 \text{ (g)} + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$ <p>Herhangi bir inert metal yüzeyde gerçekleşebilir.</p>

(\*) Bu işlemlerde kullanılan elektronlar, bir dış devreden, kimyasal reaksiyona doğrudan katılmayan bir elektrot vasıtasıyla sağlanmıştır.

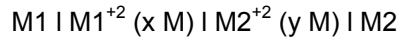
## Hücrelerin Şematik Tanımı, Hücre Diyagramları

Hücrelerin tanımını basitleştirmek için kısaltılmış bazı işaretler kullanılır. Hücrenin bu şekilde tanımlanması "hücre diyagramı" olarak adlandırılır.

Bir hücre diyagramında:

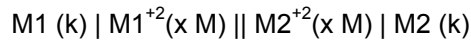
- Anot ve anodun içinde bulunduğu çözelti ile ilgili bilgiler sol tarafa yazılır.
- Tek dik çizgiler potansiyelin oluşabileceği faz sınırlarını gösterir.
- Tuz köprüsünün varlığı iki dik çizgi ile belirtilir; potansiyel farkının yüzeylerin her birinde oluştuğunu gösterir.

Örneğin, tuz köprüsü bulunmayan sıvı bağlantılı bir hücre diyagramı:



Hücre potansiyelinin bir kısmı M1 elektrot ile M1 sulu çözeltisi arasındaki faz sınırında oluşmaktadır. Sıvı bağlantısında da küçük bir potansiyel bulunur; bu nedenle M1 sulu ve M2 sulu çözeltileri arasına da dik bir çizgi konur. Katot, elektrolit çözeltisini M2 elektrottan ayıran başka bir dik çizgiyle sembolik olarak tanımlanır.

Bir hücrede tuz köprüsünün varlığı iki dik çizgi ile belirtilir; bu işaret potansiyel farkının yüzeylerin her birinde oluştuğunu gösterir. Tuz köprüsü bir hücre diyagramı aşağıdaki gibi gösterilir:

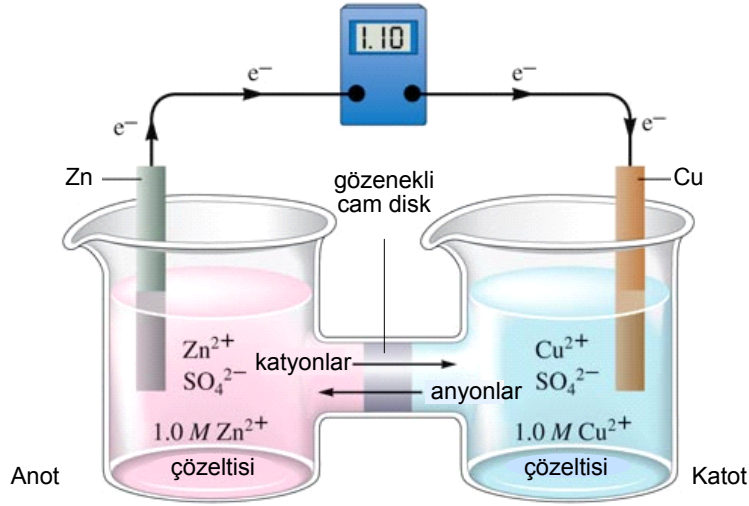


## Hücre Tipleri

### 1. Sıvı Bağlantılı (Poröz Cam Diskli) Hücreler

İki yarı-hücre elemanları arasında doğrudan reaksiyon olmasının istenmediği hallerde poröz cam disklerle hazırlanan sıvı bağlantılı hücreler kullanılır (Şekil-1).

İki elektrolit çözeltisi karıştırılırsa açığa çıkan metalik bakır doğrudan çinko elektrodu üzerinde toplanır ve hücre veriminde düşme gözlenir. İki elektrolit (bileşimleri farklı) çözelti arasındaki yüzeyde "bağlantı potansiyeli" denilen küçük bir potansiyel doğar.



www.itconline.net/oleson/  
Chapter%2017Electrochemistry.ppt

Şekil-1: Sıvı köprülü bir galvanik hücre

Hücre diyagramı:  $\text{Zn (k)} \mid \text{ZnSO}_4 (x \text{ M}) \mid \text{CuSO}_4 (y \text{ M}) \mid \text{Cu (k)}$

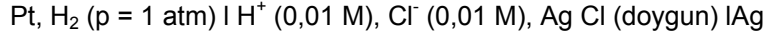
Anottaki reaksiyon:  $\text{Zn (k)} \longleftrightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$

Katottaki reaksiyon:  $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Cu (k)}$

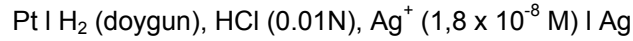
Toplam reaksiyon:  $\text{Zn (k)} + \text{Cu}^{+2}(\text{sulu}) \longleftrightarrow \text{Zn}^{+2}(\text{sulu}) + \text{Cu (k)}$

## 2. Sıvı Bağlantısız Hücreler

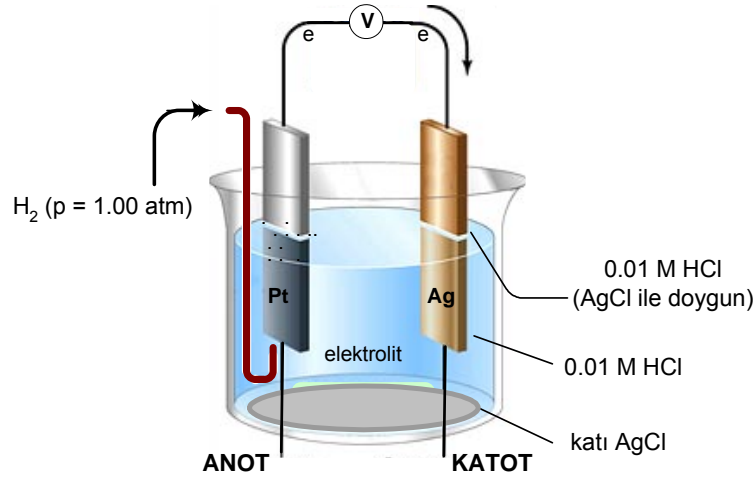
Elektrotların aynı elektroliti paylaştıkları hücrelerdir. Hücre diyagramı:



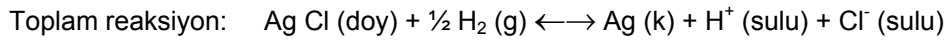
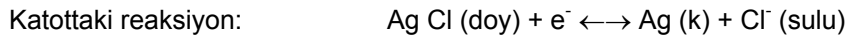
Bu hücrede, sadece iki faz sınırı vardır, elektrolit her iki elektrot için de uygun bir çözeltilidir. Bu hücrenin eşdeğer doğrulukta diğer bir tanım şekli aşağıdaki gibi yazılabilir.



Burada, moleküler hidrojenin konsantrasyonu, doymun çözeltildeki konsantrasyonuna eşittir (basınç ~1 atm); gümüş iyonları konsantrasyonu, gümüş klorür çözünürlük sabitinden hesaplanmıştır.



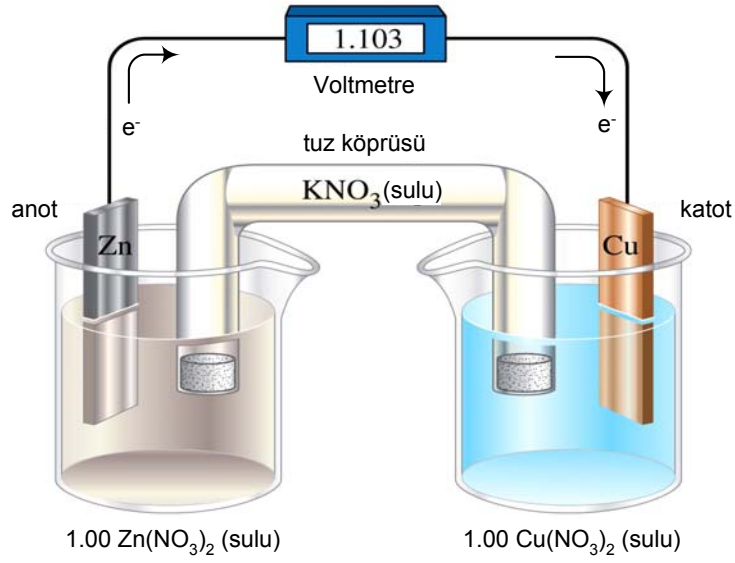
Şekil-2: Sıvı bağlantısız bir galvanik hücre; katot gümüş, anot platindir.



Hidrojen ve katı gümüş klorür arasındaki doğrudan reaksiyon yavaştır. Bu nedenle hücre verimini hissedilir derecede düşürmeyen bir elektrolit kullanılmalıdır.

### 3. Tuz Köprülü Hücreler

Anot ve katot bölmelerindeki elektrolitleri birbirinden ayırmak için elektrokimyasal hücrelerde "tuz köprüsü" bulundurulur. Tuz köprüsü çeşitli şekillerde hazırlanabilir. Şekil-3'deki örnekte doymuş potasyum nitrat ile doldurulmuş U şeklinde bir tuz köprüsü görülmektedir. Böyle bir hücrede iki sıvı bağlantısı vardır; birisi katot elektrotu ile köprünün bir ucu arasında, diğeri anot elektrotu ile köprünün diğer ucu arasındadır.



Şekil-3: Tuz köprülü bir hücrenin şematik görünümü

Hücre diyagramı:  $\text{Zn (k) | Zn}^{+2}\text{(sulu) || Cu}^{+2}\text{(sulu) | Cu (k)}$

Anottaki reaksiyon:  $\text{Zn (k) } \longleftrightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$

Katottaki reaksiyon:  $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \longleftrightarrow \text{Cu (k)}$

Toplam reaksiyon:  $\text{Zn (k) + Cu}^{+2}\text{(sulu) } \longleftrightarrow \text{Zn}^{+2}\text{(sulu) + Cu (k)}$

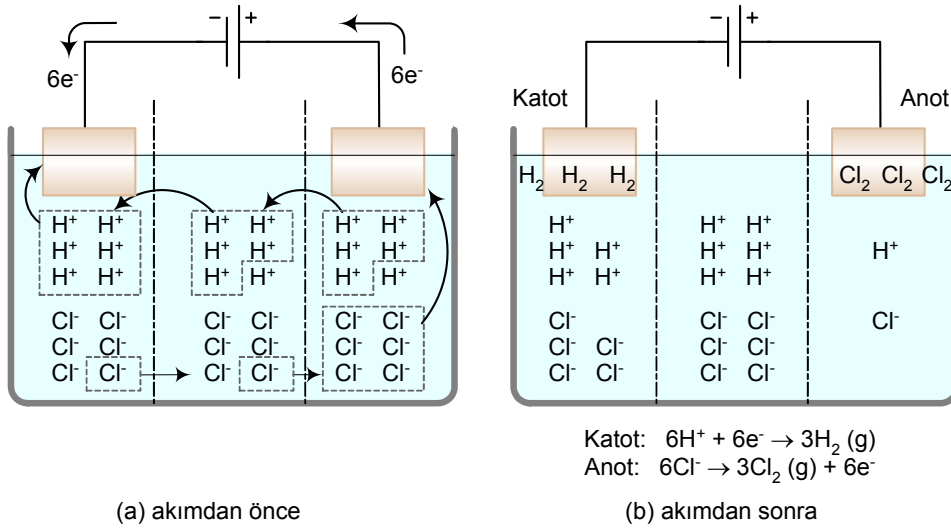
## Elektrokimyasal Bir Hücrede Doğru Akım (DC)

Elektrik, bir hücrede iyonların bir yerden başka bir yere göç etmesiyle taşınır. Genel bir tarif olarak, metalik iletkenlerde Ohm kanunu yazılır.

$$I = \frac{E}{R}$$

I akım (amper), E iyonların hareketini gerçekleştiren potansiyel farkı (volt) ve R de elektrolitin akıma karşı gösterdiği dirençtir (ohm). Direnç çözültideki iyonların cinsine ve konsantrasyonlarına bağlıdır.

Sabit bir potansiyel altında, bir çözültideki çeşitli iyonların hareket hızlarının farklı olduğu deneysel olarak saptanmıştır. Örneğin, protonun hareket hızı (veya akışı) sodyum iyonuna göre yedi kat, klorür iyonuna göre beş kat daha fazladır. Bu nedenle bir çözültideki iyonların elektrik iletimine katkıları birbirinden farklıdır. Bunu açıklamak için Şekil-4(a)'da görülen bir hücreyi inceleyelim.



Şekil-4: Alti elektronun akimindan olusan degisiklikler

Hücre üç bölme gibi düşünülebilir; her bir bölmede altı hidrojen iyonu ve altı klorür iyonu bulunsun. Bir bataryadan katoda altı elektron gönderilsin; katotta üç molekül hidrojen molekülü oluşurken anotta da üç molekül klor meydana gelir (Şekil-4b). Elektrot bölümlerinden iyonların ayrılmasıyla oluşan yük dengesizliği pozitif iyon-

ların negatif elektrotta, negatif iyonların da pozitif elektrotta doğru göçmesiyle yeniden kurulmaya çalışılır. Proton, klorür iyonuna kıyasla beş kez daha hareketli olduğundan elektroliz esnasında anot bölümüne beş proton yer değiştirirken katotta anoda doğru bir klorür iyonu akar. Akımın altında beşini hidrojen iyonu altında birini ise klorür iyonunun hareketi oluşturur.

İncelenen hücrenin her bir bölümüne ayrıca 100 potasyum ve nitrat iyonu ilave edilmesi halinde elektroliz sonunda oluşan yük dengesizliği hidrojen, klorür, potasyum ve nitrat iyonlarının seçimli olarak göç etmesiyle giderilir. Hücreye ilave edilen  $KNO_3$  tuzunun konsantrasyonu çok fazla olduğunda denge tercihen potasyum ve nitrat iyonlarının hareketiyle kurulur; hidrojen ve klorür iyonları, sadece elektrotların yüzeylerindeki akımı sağlarlar.

## Alternatif (Değişken) Akım İletimi

Bir hücreye doğru akım (DC) potansiyeli uygulandığında, iletim için anotta bir yükseltgenme ve katotta bir indirgenme reaksiyonu olmalıdır. Böyle işlemlere ve akımlara "faradaik" iletim denir. Değişken akım (ac) potansiyeli uygulamasında ise hem faradaik hem de faradaik olmayan iletim söz konusudur.

### 1. Faradaik Olmayan Akımlar

Faradaik olmayan akımlar, elektrot-çözelti yüzeyleri arasında bir elektriksel çift tabaka oluşmasından kaynaklanır. Bir elektrolite daldırılmış olan metalik bir elektrotta potansiyel uygulandığında oluşan ani akım, metal yüzeyindeki negatif akımı artırıcı (veya azaltıcı) etki yapar. İyonik hareketlilikle elektrot çevresindeki çözeltide zıt yüklü iyonlar toplanır (Şekil-5a). Yüklü faz iki kısımdan oluşur:

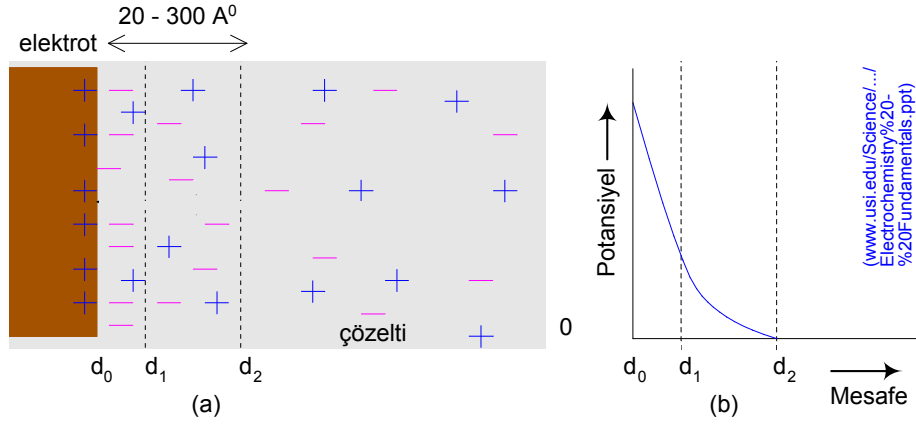
1. İyonların çok yoğun olduğu iç faz ( $d_0-d_1$  arası); bu bölgede elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça potansiyel doğrusal olarak azalır.
2. İyonların kısmen yoğun olduğu faz ( $d_1-d_2$  arası); burada potansiyel azalması eksponensiyeldir (üstel fonksiyonlu).

Eğrilerin durumu Şekil-5(b)'de görülmektedir. Yükün bu homojen olmayışı durumu "elektriksel çift tabaka" terimi ile tanımlanır. Çift tabakanın bir doğru akım potansiyeli ile oluşması halinde yaratılan ani akım bazı faradaik işlemler bulunmazsa az sonra sıfıra düşer (elektrot polarize olur).

Değişken akım potansiyeli uygulamasında ise her yarım devirde bir şarj yükü değişeceğiinden elektrot yüzeyine önce negatif, sonra pozitif iyonlar çekilir. Bu



iyonik hareketler sonucunda elektrik enerjisi harcanır ve sürtünme ısısına dönüşür. Böylece her bir elektrot yüzeyi kapasitansı oldukça büyük (birkaç yüz ile birkaç bin mikroyarad/cm<sup>2</sup>) bir kondansatör gibi davranır. Kapasitans akımı frekans ve elektrotun büyüklüğü ile artar; bu değişkenler kontrol altında tutularak bir hücreden akan tüm, değişken akım faradaik olmayan bu işlemle elektrot yüzeyine taşınabilir.



Şekil-5: Potansiyel uygulamasıyla elektrot yüzeyinde oluşan elektriksel çift faz

## 2. Bir Elektrolit Çözeltisinde Değişken Akım

Bir kaç bin devir/saniyeye kadar olan frekanslar için oluşan değişken akım iyon hareketlerinden bağımsızdır. Hareketin yönü her yarım-devirde bir değişir. Frekansların çok yüksek olması durumunda ise elektriğin önemli bir kısmı ikinci bir mekanizma ile taşınır; bu mekanizma dielektrik ortamın elektriksel polarizasyonundan meydana gelir. Burada voltaj değişikliği, ortamdaki moleküllerin "tesirle polarizasyonuna" ve "yönlendirme polarizasyonuna" neden olur. Birinci durumda, bir molekül çekirdeğinin etrafını saran elektron bulutunun bozulması geçici bir polarizasyona neden olur; ikinci durumda ise kararlı bir dipol momenti bulunan moleküller elektrik alanı ile düzenli bir şekilde girerler. İki mekanizmada da akım, değişken voltaj sonucu oluşan işlemlerdeki periyodik değişimlerden meydana gelir. Dielektrik akım ortamın dielektrik sabitlerine bağlıdır ve frekansla doğru orantılıdır; bu tür akım sadece radyo frekanslarında (10<sup>6</sup> Hz) önemlidir.

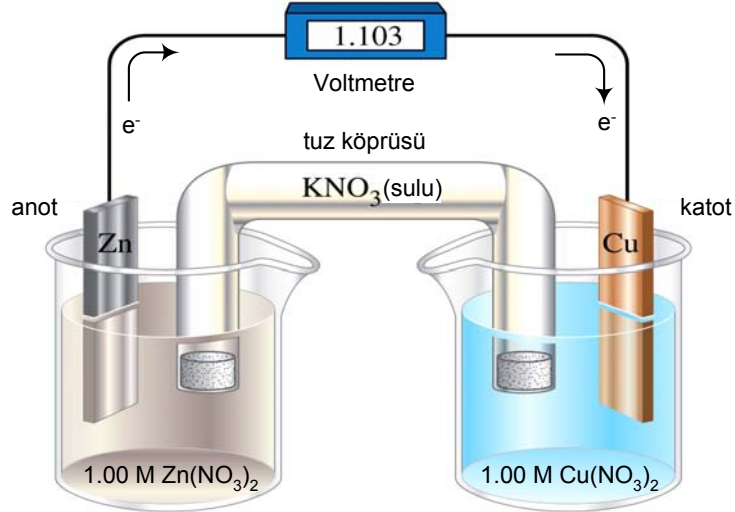
## Elektrokimyasal Hücreler

### 1. Galvanik Hücreler

Elektrik, bir galvanik hücrenin çeşitli kısımlarında gerçekleşen üç ayrı işlem sonunda iletilir.

1. Elektronların hareketi; elektronlar çinko, çinko-bakır iletken bağlantı maddesi ve bakır metali yönünde hareket ederek bakır elektrotuna doğru akım halindedirler.
2. İki çözelti arasındaki iyon göçü; katyonlar çinko elektrotundan bakıra, anyonlar da bakır elektrotundan çinkoya doğru göç ederler. Bu işlemde, iki çözeltideki tüm iyonların katkısı vardır.
3. İki elektrotun yüzeyinde oluşan yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonu.

Böylece hazırlanan ortamla, elektrotun elektron akımı ile çözeltinin iyonik gücü arasında bağlantı kurularak bir akım elde edilmesi için gerekli devre tamamlanır.



Şekil-6: Galvanik (voltaik) bir hücrenin şemataik görünümü

Hücre diyagramı:  $\text{Zn (k) | Zn}^{+2}\text{(sulu) || Cu}^{+2}\text{(sulu) | Cu (k)}$

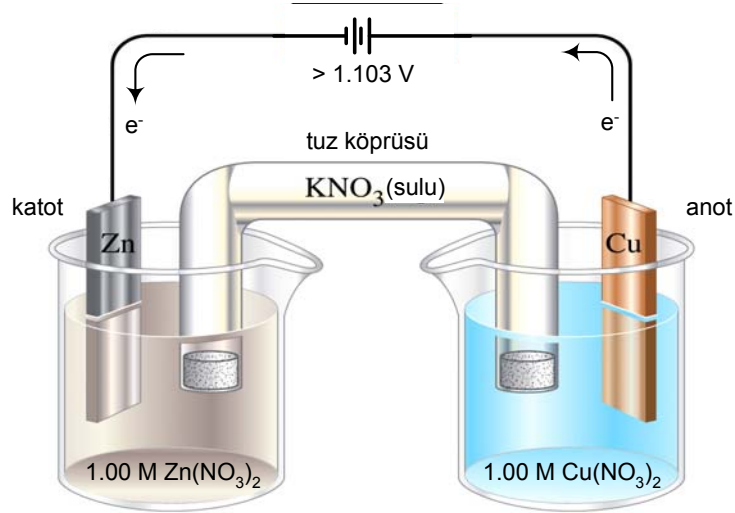
Anottaki reaksiyon:  $\text{Zn(k)} \leftrightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$

Katottaki reaksiyon:  $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Cu (k)}$

Toplam reaksiyon:  $\text{Zn (k) + Cu}^{+2}\text{(sulu)} \leftrightarrow \text{Zn}^{+2}\text{(sulu) + Cu (k)}$   $E_{\text{hücre}} = 1.103 \text{ V}$

## 2. Elektrolitik Hücreler

Galvanik hücrede bakır elektrotu katot, çinko elektrotu anottur. Bu hücreye, bir dış kaynaktan yeterli miktarda potansiyel uygulaması halinde hücre, elektrolitik hücre şeklinde çalışır. Burada elektrotların rolü tersine dönmüştür; bakır elektrotu anot, çinko elektrotu katot olmuştur.



Şekil-7: Elektrolitik bir hücrenin şematik görünümü

Hücre diyagramı:  $\text{Cu (k) | Cu}^{+2}\text{(sulu) || Zn}^{+2}\text{(sulu) | Zn (k)}$

Katottaki reaksiyon:  $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Zn (k)}$

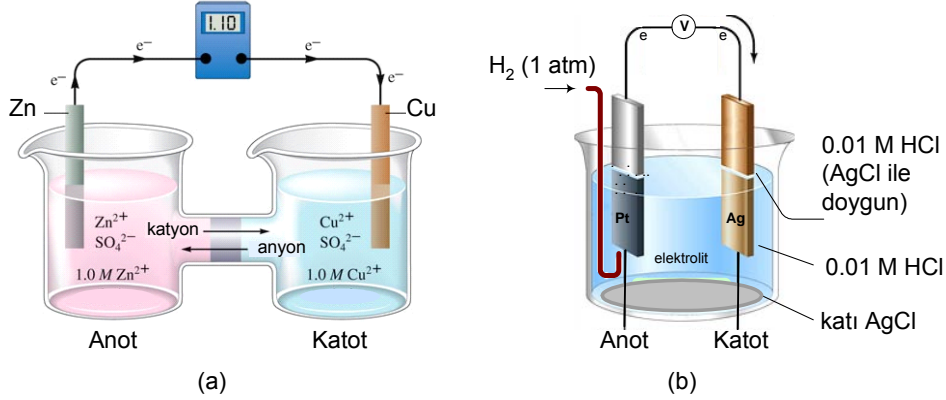
Anottaki reaksiyon:  $\text{Cu (k)} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-}$

Toplam reaksiyon:  $\text{Zn}^{+2}\text{(sulu) + Cu (k)} \leftrightarrow \text{Zn (k) + Cu}^{+2}\text{(sulu)}$   $E_{\text{hücre}} = -1.103 \text{ V}$

### 3. Tersinir ve Tersinmez Hücreler

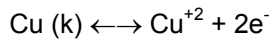
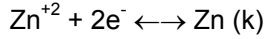
Termodinamik tersinir (reversible) reaksiyon, şarjdan deşarja geçerken elektrot reaksiyonunun tersine dönüşmesidir. Tersinir işlemdedir:

$$I \rightarrow 0 \quad dG = SdT + V dP + \delta W$$



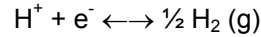
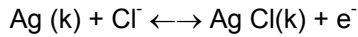
Şekil-8: Tersinir çalışabilen iki hücre tipi

Şekil-8(a)'da görülen galvanik hücrede bakır elektrotu katot, çinko elektrotu anottur. Bu hücreye, bir dış kaynaktan yeterli miktarda (1.1 volttan daha yüksek) potansiyel uygulaması halinde hücre, elektrolitik hücre şeklinde çalışır; elektron akımı ters yöne döner. Bu koşullarda elektrotlardaki reaksiyonlar aşağıdaki şekilde olur.



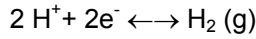
Burada elektrotların rolü tersine dönmüştür; bakır elektrotu anot, çinko elektrotu katot olmuştur.

Şekil-8(b)'de görülen galvanik hücre 0.46 V kadar potansiyel üretir. 0.46 V'dan daha yüksek potansiyel üreten bir batarya, negatif ucu hücrenin platin elektrotuna bağlanarak devreye konulursa, elektron akımı ters yöne döner; böylece iki elektrottaki reaksiyonlar aşağıdaki şekilde olur.



Bu durumda gümüş elektrot anot, platin elektrot katot olmuştur. Akım yönü değişikliği ile elektrokimyasal reaksiyonun ters yöne çevrildiği hücreye (veya elektrota) "tersinir" hücre denir.

Şekil-8(a)'daki hücrede çinko elektrotunun bulunduğu bölme az miktarda seyreltik asit ilave edilirse, reaksiyon tersinmez olmaya yatkınlaşır. Bu durumda potansiyel uygulamasıyla katotta metalik çinko toplanmaz, bunun yerine aşağıdaki reaksiyona göre hidrojen gazı çıkar:

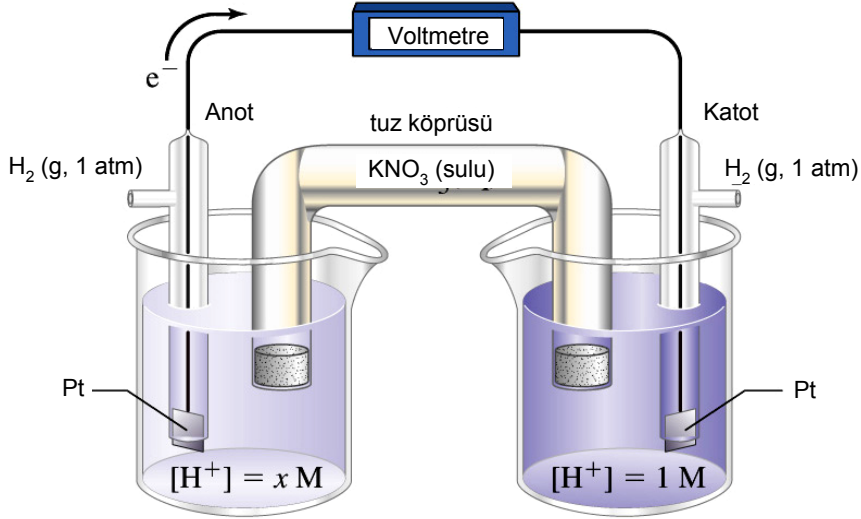


Aşağıda tuz köprülü bazı tersinir hücre örnekleri verilmiştir.

Hücre diyagramı	$\text{Zn (k)} \mid \text{ZnSO}_4 (\text{c}_1) \parallel \text{CuSO}_4 (\text{c}_2) \mid \text{Cu (k)}$
Anot: oksitlenme	$\text{Zn} - 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Zn}^{+2}$ tanımı: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{+2}$
Katot: indirgenme	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Cu}$ tanımı: $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{+2}$
Elektrolit	$\text{ZnSO}_4, \text{CuSO}_4, \text{tuz köprüsü}$
Hücre reaksiyonu	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \longleftrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$
Hücre diyagramı	$\text{Ag(s)} \mid \text{AgNO}_3 (\text{c}_1) \parallel \text{KCl} (\text{c}_2) \mid \text{AgCl (k)} \mid \text{Ag (k)}$
Anot: oksitlenme	$\text{Ag} - \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Ag}^+$ tanımı: $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$
Katot: indirgenme	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longleftrightarrow \text{AgCl}$ tanımı: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$
Elektrolit	$\text{AgNO}_3, \text{KCl}, \text{tuz köprüsü}$
Hücre reaksiyonu	$\text{AgCl} + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$
Hücre diyagramı	$\text{Pt (k)} \mid \text{H}_2 (\text{p}) \mid \text{HCl} (\text{c}_1) \parallel \text{NaOH} (\text{c}_2) \mid \text{H}_2 (\text{p}) \mid \text{Pt (k)}$
Anot: oksitlenme	$\text{H}_2 - 2\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{H}^+$ tanımı: $\text{Pt (k)} \mid \text{H}_2 (\text{p}) \mid \text{H}^+$
Katot: indirgenme	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ tanımı: $\text{Pt (k)} \mid \text{H}_2 (\text{p}) \mid \text{OH}^-$
Elektrolit	$\text{HCl}, \text{NaOH}, \text{KCl}, \text{tuz köprüsü}$
Hücre reaksiyonu	$\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

#### 4. Konsantrasyon Hücreleri

Yarım hücrelerinde aynı elektrotlar olan, fakat elektrolit konsantrasyonları farklı olan hücrelerdir.



Şekil-9: Bir konsantrasyon hücresinin şematik görünümü

Hücre diyagramı: Pt | H<sub>2</sub> (1 atm) | H<sup>+</sup> (x M) || H<sup>+</sup> (1.0 M) | H<sub>2</sub> (1 atm) | Pt (k)

Anottaki reaksiyon: H<sub>2</sub> (g, 1 atm) → 2 H<sup>+</sup> (x M) + 2 e<sup>-</sup>

Katottaki reaksiyon: 2 H<sup>+</sup> (1 M) + 2 e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub> (g, 1 atm)

Toplam reaksiyon: 2 H<sup>+</sup> (1 M) → 2 H<sup>+</sup> (x M)

$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$$

Bu hücrenin potansiyeli ( $E^0_{\text{hücre}}$ ) Nernst eşitliğiyle hesaplanır.

$$E_{\text{hücre}} = E^0_{\text{hücre}} - \frac{0.0591}{n} \log Q$$

$$E_{\text{hücre}} = E^0_{\text{hücre}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{x^2}{1^2}$$

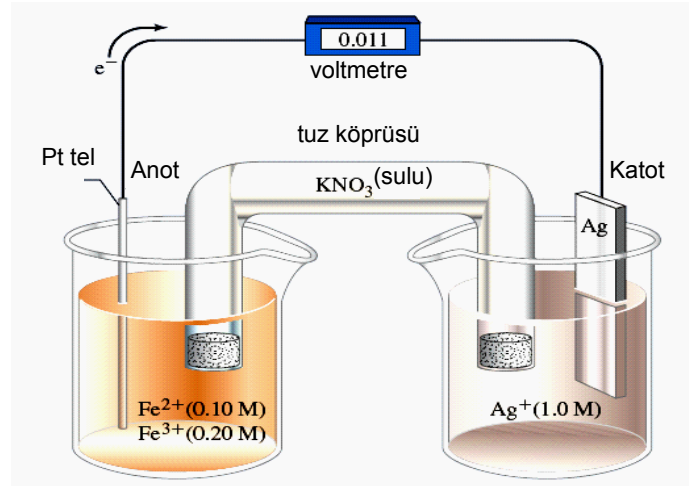
$$E_{\text{hücre}} = E^0_{\text{hücre}} - \frac{0.0591}{2} 2 \log x$$

$$E_{\text{hücre}} = 0 - 0.0591 \log x$$

$$E_{\text{hücre}} = 0.0591 \text{ pH}$$

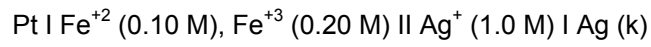
### ÖRNEK

Aşağıdaki voltaik hücre için Nernst eşitliğinden yararlanılarak  $E_{\text{hücre}}$  değerinin bulunması.



Çözüm:

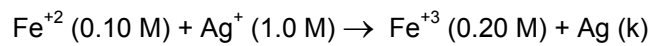
Hücre diyagramı:



$$E^0_{\text{hücre}} = E^0 (\text{katot}) - E^0 (\text{anot})$$

$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E^0_{\text{hücre}} = 0.800 \text{ V} - 0.771 \text{ V} = 0.029 \text{ V}$$



$$E^0 = ?$$

$$E_{\text{hücre}} = 0.029 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}] [\text{Ag}^+]}$$

Konsantrasyonlar:

$$[\text{Fe}^{+2}] = 0.10 \text{ M}, \quad [\text{Fe}^{+3}] = 0.20 \text{ M}, \quad [\text{Ag}^+] = 1.0 \text{ M}$$

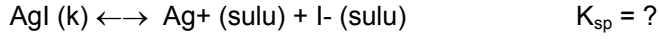
$$E_{\text{hücre}} = 0.029 - 0.0592 \log \frac{0.20}{0.10 \times 1.0}$$

$$E_{\text{hücre}} = 0.029 - 0.0592 \times \log 2 = 0.029 - 0.018$$

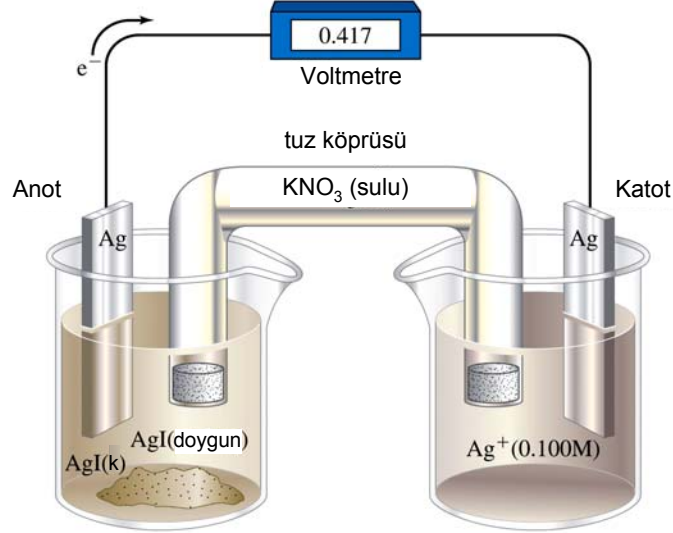
$$E_{\text{hücre}} = 0.011 \text{ V}$$

## ÖRNEK

Aşağıdaki voltaik hücreyle AgI bileşiğinin  $K_{\text{sp}}$  değerinin tayin edilmesi.



Hücre için Nernst eşitliğinden  $\text{Ag}^+$  iyonlarının konsantrasyonu bulunur, ve çözünürlük eşitliğinden denge sabiti hesaplanır.





Çözüm:

Hücre diyagramı:  $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (\text{doygun AgI}) || \text{Ag}^+ (0.10 \text{ M}) | \text{Ag}(k)$

Anot reaksiyonu:  $\text{Ag} (k) \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{doygun}) + e^-$

Katot reaksiyonu:  $\text{Ag}^+ (0.100 \text{ M}) + e^- \rightarrow \text{Ag} (k)$

Toplam reaksiyon:  $\text{Ag}^+ (0.100 \text{ M}) \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{doygun M})$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{doyg.Agl}}}{[\text{Ag}^+]_{0.100 \text{ M çöz.}}}$$

$x = \text{doygun gümüş iyodür çözeltisindeki } [\text{Ag}^+]$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{x}{0.100}$$

$$0.417 = 0 - 0.0592 (\log x - \log 0.100)$$

$$\frac{0.417}{0.0592} = -\log x + \log 0.100$$

$$\log x = \log 0.100 - \frac{0.417}{0.0592} = -1.00 - 7.04 = -8.04$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 10^{-8.04} = 9.1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Doyun AgI çözeltisinde  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{I}^-$  konsantrasyonları eşittir,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = (9.1 \times 10^{-9}) (9.1 \times 10^{-9}) = 8.3 \times 10^{-17}$$

### Yararlanılan Kaynaklar

D.A.Skoog, D.M.West 'Principles of Instrumental Analysis', (second ed), 1981

[http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher\\_system/file/information/29eec5\\_chapter%2020-2.ppt#1](http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29eec5_chapter%2020-2.ppt#1)