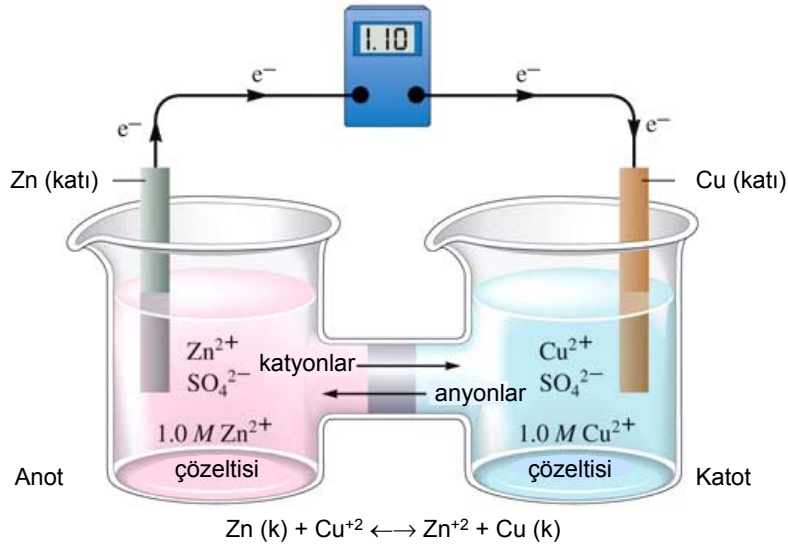


HÜCRE VE ELEKTROT POTANSİYELLERİ

Ref: Enstrümantal Analiz

HÜCRE POTANSİYELLERİ

Şekil-1'de görülen galvanik hücreye Daniell hücresi veya pili denir. Daniell hücrenin potansiyeli iki elektrolit çözeltisindeki katyonların konsantrasyonuna bağlıdır; bunlar birbirine eşitse 1.1 V luk bir voltaj oluşur. Akım alınırken bakır iyonu konsantrasyonu azalırken çinko iyonu konsantrasyonu eşdeğer miktarda artar. Hücre potansiyeli buna uygun derecelerde azalır ve sıfıra iner; bu noktada hücre reaksiyonu denge durumuna ulaşır.



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

Şekil-1: Daniell hücresi

Hücre potansiyeli ile bir hücre reaksiyonundaki maddelerin konsantrasyonları arasındaki ilişki termodinamik kavramlardan yararlanılarak çıkarılır. Tüm termodinamik hesaplamalarda olduğu gibi, hesaplanan ve deneysel verilerden elde edi-

len potansiyellerin saptanmasında molar konsantrasyonlar yerine aktivite değerleri kullanılır.

1. Aktivite ve Aktivite Katsayısı

Bir maddenin aktivitesi (a_M) ve molar konsantrasyonu ($[M]$) arasındaki ilişki,

$$a_M = f_M [M]$$

eşitliği ile tarif edilir. Burada f_M aktivite katsayısıdır ve birimsizdir. M'nin aktivite katsayısı (ve tabii aktivitesi), çözeltinin iyonik şiddeti ile değişir, böylece elektrot potansiyeli hesaplarında $[M]$ yerine a_M kullanılması halinde iyonik şiddet hesaplarına gerek kalmaz. İyonik şiddet (μ) aşağıdaki denklemle verilir.

$$\mu = \frac{1}{2} (M_1 Z_1^2 + M_2 Z_2^2 + M_3 Z_3^2 + \dots)$$

M_1, M_2, M_3, \dots çözültideki çeşitli iyonların molar konsantrasyonları, Z_1, Z_2, Z_3, \dots bunların yükleridir. Bir iyonik şiddetin hesaplanmasında sadece reaksiyona giren iyonlar dikkate alınmalıdır.

Aktivite Katsayılarının Özellikleri

Aktivite katsayıları aşağıdaki özellikleri içerirler :

a. Bir iyonun veya grubun aktivite katsayısı onun da bulunduğu bir denge olayındaki etkisini gösterir. Çok seyreltik çözültelerde (iyonik şiddet en düşük düzeydedir), bu etki sabit olur ve aktivite katsayısı 1'e yaklaşır; bu durumda aktivite ve molar konsantrasyon sayısal olarak eşitlenir. İyonik şiddet arttıkça, iyon etkinliğinin bir kısmını kaybeder ve aktivite katsayısı azalır. Bu davranışı,

$$a_M = f_M [M]$$

denklemleriyle açıklayabiliriz.. Orta derecelerdeki iyonik şiddetlerde,

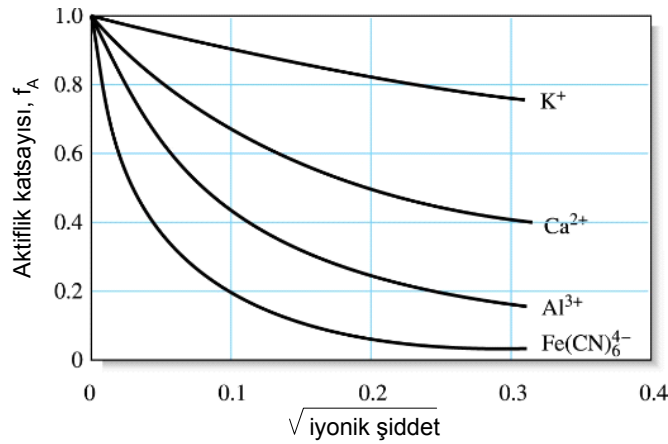
$$f_M < 1$$

çözelti sonsuz seyrelmeye yaklaştığında ise,

$$f_M \longrightarrow 1 \quad a_M \longrightarrow [M]$$

Yüksek iyonik şiddetlerde, bazı maddelerin aktivite katsayıları artar ve hatta 1'den büyük değerlere kadar çıkabilir. Bazı tipik aktivite katsayıları değerlerinin iyonik şiddet ile değişimleri Şekil-2'de verilmiştir.

- b. Seyreltik çözeltilerde; bir maddenin aktivite katsayısı elektrolitin özel yapısına bağlı olmayıp sadece iyonik şiddetine bağlıdır.
- c. Belirli bir iyonik şiddette, bir iyonun taşıdığı yük arttıkça aktivite katsayısının 1 den sapması da artar. Bu etki Şekil-2'de görülmektedir. Yüksüz bir molekülün aktivite katsayısı iyonik şiddete bağlı olmaksızın, yaklaşık 1'dir.
- d. Aynı yüklü iyonların aktivite katsayıları aynı iyonik şiddetler için yaklaşık aynıdır. Farklılıklar hidratlı iyonların etkin çapları ile ilişkili olabilir.
- e. Bir iyonun aktivite katsayısı ve molar konsantrasyonu çarpımı, bu iyonun bulunduğu denge olaylarındaki etkinliğini gösterir.



<http://faculty.am.edu/abhuiyan/Course/Chem%203245/Chapter%2010.ppt#15>

Şekil-2: İyonik şiddetin aktivite katsayılarına etkisi

Aktivite Katsayılarının Değerlendirilmesi

P.Debye ve E.Hückel (1923), iyonların aktivite katsayılarını hesaplamak için aşağıdaki ifadeyi vermişlerdir.

$$-\log f_A = \frac{0.5085 \times Z_A^2 \times \sqrt{\mu}}{1 + 0.3281 \times \alpha_A \sqrt{\mu}}$$

Burada f_A A'nın aktivite katsayısı, Z_A A'nın yükü; μ çözeltinin iyonik şiddeti, ve α_A hidratize iyonun etkin çapı (angstrom) dir. 0.5085 ve 0.3281 sabitleri 25 °C' deki çözeltiler için kullanılabilir; sıcaklığın farklı olması halinde başka değerler gerekir.

Tablo-1'de çeşitli deneysel çalışmalarla, çeşitli iyonlar için hesaplanmış α_A ve yukarıdaki denklemden bulunan aktivite katsayıları verilmiştir.

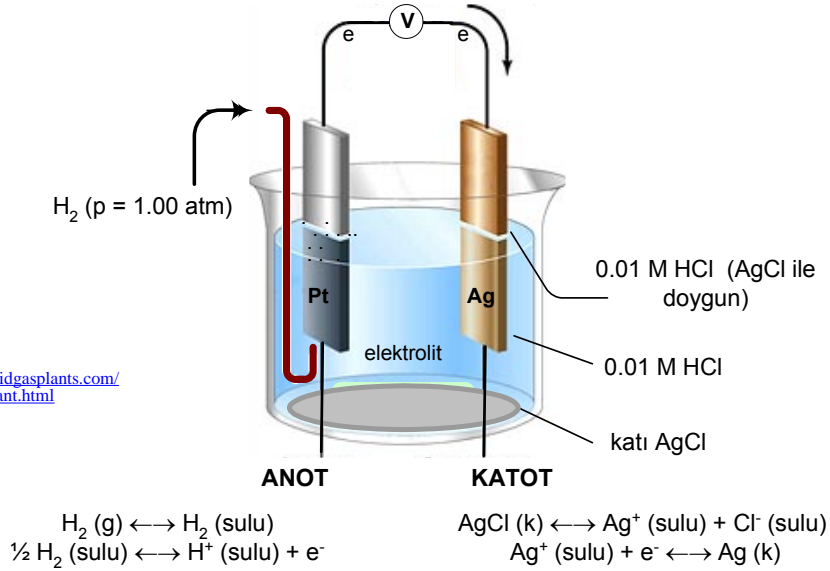
Debye-Hückel bağıntısı ve Tablo-1'deki veriler iyonik şiddetin 0.1'e kadar olduğu değerler için tatmin edici aktivite katsayıları elde edildiğini gösterir; 0.1'den büyük değerlerde denklem yetersiz kalır. Böyle durumlarda deneysel olarak saptanan ortalama aktivite katsayıları değerleri kullanılmalıdır. Elektrokimyasal hesapların çoğu, deneysel olarak aktivite katsayısı tayinleri yapılamayan yüksek iyonik şiddeti çözeltilerle yapılmak zorunluluğundadır. Bu gibi hallerde zorunlu olarak aktivite yerine konsantrasyon değerleri kullanılır. Hesaplarda yüzde bir kaç seviyesinde şüpheli sonuçlar alınır.

Tablo-1: İyonların Aktivite Katsayıları, 25 °C'de

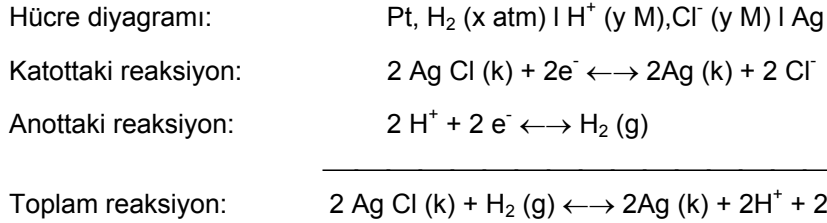
İyon	Etkin çap, α_A, A^0	Belirtilen iyonik şiddetlerdeki aktivite katsayıları, f_A				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H ₃ O ⁺	9	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li ⁺ , CH ₃ COO ⁻	6	0.965	0.929	0.907	0.84	0.80
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , OAc ⁻	4-4.5	0.964	0.928	0.902	0.82	0.78
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻	3.5	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	3	0.964	0.925	0.899	0.80	0.76
Rb ⁺ , Cs ⁺ , TI ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	2.5	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75
Mg ⁺² , Be ⁺²	8	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
Ca ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Sn ⁺² , Mn ⁺² , Fe ⁺² , Ni ⁺² , Co ⁺² , ftalat ⁻²	6	0.870	0.749	0.675	0.48	0.40
Sr ⁺² , Ba ⁺² , Cd ⁺² , Hg ⁺² , S ⁻²	5.0	0.868	0.744	0.67	0.46	0.38
Pb ⁺² , CO ₃ ⁻² , SO ₃ ⁻² , C ₂ O ₄ ⁻²	4.5	0.868	0.742	0.665	0.46	0.37
Hg ₂ ⁺² , SO ₄ ⁻² , S ₂ O ₃ ⁻² , CrO ₄ ⁻² , HPO ₄ ⁻²	4.0	0.867	0.740	0.660	0.44	0.36
Al ⁺³ , Fe ⁺³ , Cr ⁺³ , La ⁺³ , Ce ⁺³	9	0.738	0.54	0.44	0.24	0.18
PO ₄ ⁻³ , Fe(CN) ₆ ⁻³	4	0.725	0.50	0.40	0.16	0.095
Th ⁺⁴ , Zr ⁺⁴ , Ce ⁺⁴ , Sn ⁺⁴	11	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065
Fe(CN) ₆ ⁻⁴	5	0.57	0.31	0.20	0.048	0.021

2. Hücre Potansiyellerine Konsantrasyonun Etkisi

Hücre potansiyellerine konsantrasyonun (veya aktivite) etkisi Şekil-3'deki hücre ile açıklanabilir.



Şekil-3: Sıvı bağlantısı bulunmayan bir galvanik hücre



Hücre reaksiyonu, anodik reaksiyonun katodik reaksiyondan çıkarılmasıyla bulunur. Buna göre, reaksiyon ve bu reaksiyonun denge sabiti:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$[H^+]$ ve $[Cl^-]$, hidrojen ve klorür iyonlarının konsantrasyonları, p_{H_2} hidrojenin atmosferdeki kısmi basıncıdır. Burada gümüş ve gümüş klorür katı haldedir ve konsantrasyonları sabittir. Bu nedenle değerleri K sabiti içinde bulunur.

İkinci bir tanımlama Q ifadesi ile yapılabilir.

$$Q = \frac{[H^+]_a^2 [Cl^-]_a^2}{(p_{H_2})_a}$$

Buradaki a terimi konsantrasyonların denge konsantrasyonları değil herhangi bir andaki konsantrasyonlar olduğunu gösterir. Bu nedenle Q bir sabit değildir, denge konumuna ulaşıncaya kadar sürekli olarak değişir; denge noktasında $Q = K$ olur ve a alt terimi çıkarılır.

Termodinamik bakımdan, bir hücre reaksiyonundaki serbest enerji değişimi ΔG (sabit sıcaklık ve sabit basınçta elde edilebilen maksimum iş)

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K$$

denklemlerle verilir. R, gaz sabiti (8.376 J/mol K), T sıcaklıktır (K); ln, e tabanına göre logaritmayı gösterir. Aynı zamanda hücre potansiyelinin ($E_{hücre}$), reaksiyonunun serbest enerjisi ile ilişkisi de aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$\Delta G = -n F E_{hücre}$$

F(96491 coulomb/mol) faraday, n yükseltgenme-indirgenme reaksiyonundaki alıp verilen elektron sayısı (veya mol elektron) dir. (Bu örnekte $n = 2$ 'dir).

Yukarıdaki üç eşitlikten aşağıdaki ifade çıkarılır.

$$-n F E_{hücre} = RT \ln \frac{[H^+]_a^2 [Cl^-]_a^2}{(p_{H_2})_a} - RT \ln K$$

Hücrenin standart potansiyeli $E_{hücre}^0$,

$$E_{hücre}^0 = \frac{RT}{n F} \ln K$$

olduğundan,

$$E_{hücre} = E_{hücre}^0 - \frac{RT}{n F} \ln \frac{[H^+]_a^2 [Cl^-]_a^2}{(p_{H_2})_a}$$

şekilde düzenlenebilir.

Standart potansiyel sabittir ve reaksiyona giren ve reaksiyon sonunda elde edilen maddelerin konsantrasyonları (daha doğru olarak aktiviteleri) ve basınç 1 olduğunda, hücre potansiyeline eşit olur.

Nernst eşitliği:

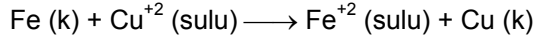
$$E_{\text{hücre}} = E^0_{\text{hücre}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

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

Nernst eşitliği ile konsantrasyonun hücre potansiyeli üzerindeki etkisi saptanabilir.

ÖRNEK

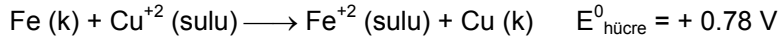
Aşağıdaki reaksiyon için:



- a. $[\text{Cu}^{+2}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 0.1 \text{ M}$ olduğunda hücre potansiyeli nedir?
- b. Aynı hücre, $[\text{Cu}^{+2}] = 0.3 \text{ M}$ olduğunda, $E_{\text{hücre}} = + 0.76 \text{ V}$ değerini gösteriyorsa, $[\text{Fe}^{+2}]$ ne kadardır?.

Çözüm:

Öncelikle, yarım-hücre reaksiyonları yazılarak $E^0_{\text{hücre}}$ değeri bulunur.



- a. $[\text{Cu}^{+2}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{+2}] = 0.1 \text{ M}$ değerleri veriliyor.

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]} = \frac{0.1}{0.3} = 0.33$$

Nernst eşitliğinden $E_{\text{hücre}}$ hesaplanır.

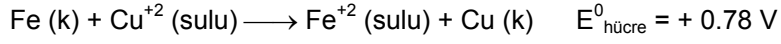
$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log Q$$

$$E_{\text{hücre}} = 0.78 - \frac{0.0591}{2} \log 0.33$$

$$E_{\text{hücre}} = 0.78 - (-0.014) = 0.794 \text{ V}$$

b. $[\text{Cu}^{+2}] = 0.3 \text{ M}$ olduğunda,

$$E_{\text{hücre}} = +0.76 \text{ V değerini gösteriyorsa} \quad [\text{Fe}^{+2}] = ?$$



$$0.76 = 0.78 - \frac{0.0591}{2} \log Q$$

$$0.02 = \frac{0.0591}{2} \log Q$$

$$0.676 = \log Q \quad Q = 4.7$$

$$4.7 = \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]} = \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{0.3} \quad [\text{Fe}^{+2}] = 1.4 \text{ M}$$

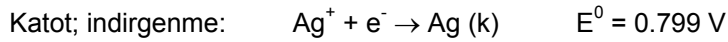
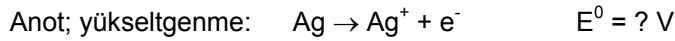
ÖRNEK

Gümüş elektrotlu, anot bölgesinde 0.1 M AgNO_3 , katot bölgesinde 1 M AgNO_3 çözeltisi bulunan bir hücrenin $E_{\text{hücre}} = ? \text{ V}$

Çözüm:



Her iki bölmedeki gümüş iyonu konsantrasyonu (Ag^+) 1 M olsaydı, $E_{1/2}^0$ değerleri aynıdır; dolayısıyla, $E_{\text{hücre}}^0 = 0 \text{ V}$ 'tur.



$$Q = \frac{[Ag^+]_{anot}}{[Ag^+]_{katot}} = \frac{0.1}{1} = 0.1$$

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

$$E_{hücre}^0 = 0 \quad n = 1 \quad Q = 0.1$$

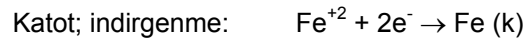
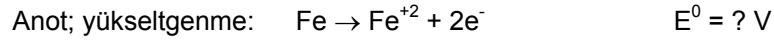
$$E_{hücre} = -0.0591 \log (0.1)$$

$$E_{hücre} = 0.0591 \text{ V}$$

ÖRNEK

Demir elektrotlu, anot bölgesinde 0.01 M ve katot bölgesinde 0.1 M Fe^{+2} çözeltisi bulunan bir hücrenin $E_{hücre} = ? \text{ V}$

Çözüm:



$$Q = \frac{[Fe^{+2}]_{anot}}{[Fe^{+2}]_{katot}} = \frac{0.01}{0.1} = 0.1$$

$$E_{hücre} = E_{hücre}^0 - \frac{0.0591}{2} \log Q$$

$$E_{hücre}^0 = 0 \text{ V} \quad n = 2 \quad Q = 0.1$$

$$E_{hücre} = -0.0296 \log (0.1)$$

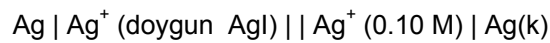
$$E_{hücre} = 0.0296 \text{ V}$$

ÖRNEK

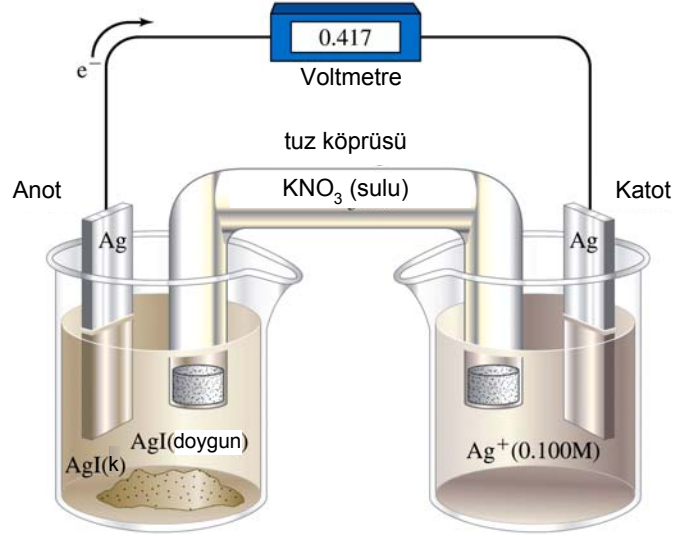
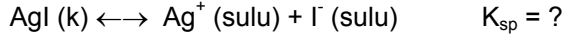
Şekil-4'de görülen galvanik hücrede gümüş iyodürün K_{sp} değerinin ölçülmesi.

Çözünürlüğü az bir bileşiğin K_{sp} değerinin bulunması

Hücre diyagramı:



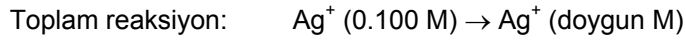
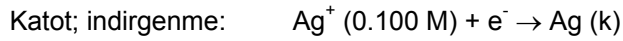
olan bir hücre ile AgI bileşiğinin K_{sp} değerinin bulunması; reaksiyon:



Şekil-4: Bir galvanik konsantrasyon hücresi

Çözüm:

AgI bileşiğinin K_{sp} değerinin bulunması.



Hücre için Nernst denkleminde Ag^+ iyonlarının konsantrasyonu bulunur, ve çözünürlük ürünleri eşitliğinden denge sabiti hesaplanır.

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

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

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

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

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

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

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

Doyun AgI çözeltisinde Ag^+ ve I^- konsantrasyonları eşit olduğundan,

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

$$K_{\text{sp}} = 8.3 \times 10^{-17}$$

3. Hücre Potansiyelini Ölçmede Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçüm esaslarına göre çalışan bir cihaz ölçümün yapıldığı galvanik hücreden hiç elektrik çekmemelidir. Bunun bir nedeni böyle bir akımın potansiyel değişmesine neden olmasıdır. Daha da önemlisi hücre potansiyellerinin IR düşmesi ve polarizasyon etkileri nedeniyle oluşan akıma bağımlı olmasıdır. IR düşmesinin etkisi, direnci $100 \text{ M}\Omega$ ve daha fazla olan özel iyon elektrotlarında oldukça önemlidir. Bu nedenle akım 10^{-12} A veya daha düşük değerlerde olacak şekilde sınırlandırılmalıdır; bu sınırlandırma potansiyel ölçme aletinin iç direncinin $10^{11} \Omega$ veya daha yüksek olmasıyla sağlanabilir.

Potansiyometrik voltaj ölçümünde iki tip cihaz kullanılır:

1. Potansiyometre
2. Elektronik voltmetre

(Her iki cihaz da (iç dirençleri yeteri kadar yüksek olmak koşuluyla), cam ve diğer membran elektrotlarla biraraya getirilerek pH metre olarak, özel iyon elektrotları ile biraraya getirilerek de "iyonmetre" olarak kullanılabilirler.)

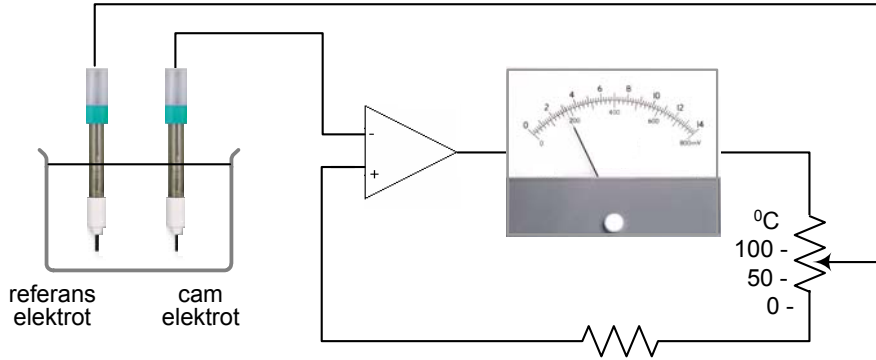
Potansiyometreler

Potansiyometre potansiyel ölçümünde kullanılan klasik bir cihazdır. Membran elektrotların bulunduğu ölçümlerde iyi sonuçlar vermez. Böyle durumlarda düşük dirençli galvanometre, yüksek-giriş dirençli bir akım dedektörü ile değiştirilir. Geçmişte bu amaçla vakum tüplü elektrometreler kullanılmıştır. Alternatif olarak, potansiyometrenin denge dışında kalan akımı yüksek-dirençli voltaj-izleyici bir amplifiere beslenerek yükseltilir. Bu tip bir cihaz ± 0.002 pH'a karşılık olan ± 0.1 mV'a kadar duyarlıdır.

Laboratuvarlarda potansiyometrik pH metreler yerine, çok daha hızlı ve doğrudan-okunmalı elektronik voltmetreler veya pH metreler kullanılmaktadır.

Doğrudan - Okunmalı Cihazlar

Doğrudan-okunmalı çok sayıda ticari pH metre vardır. Bunlar çoğunlukla, gerekli yüksek iç direncin bir voltaj izleyicisi veya bir alan etki tranzistörü ile sağlandığı kuru sistemlerdir. Şekil-5'de görüldüğü gibi devre oldukça basittir. Burada iyon seçici elektrotun çıkışı, amplifiyerin ters çevirici terminaline bağlanır. Böylece iç direnci yükselten bir alan etki tranzistörü oluşur. Amplifiyer akımı, önceden pH ve milivolta göre kalibre edilmiş bir ölçü aletine gider. Değişken direnç RT sıcaklığa göre kalibre edilirse sıcaklık değişiklikleri için düzeltme yapılabilir.



Şekil-5: Doğrudan okunmalı bir pH metrenin basitleştirilmiş devre diyagramı

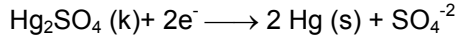
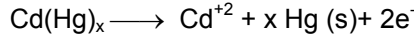
Ticari bir pH metrenin okunması digital olabilir veya 0-14 pH'ı kapsayacak şekilde 5-10 inc. skala üzerinde bir göstere ile izlenebilir. Son yapılan pH metrelerde skala genişletme olanağı da bulunmaktadır. Böylece tüm skala 0.5-2 pH'a çevrilebilmekte ve pH okumadaki hassasiyet amplifier gürültü seviyesine bağlı olarak $\pm 0.001-0.005$ birime kadar düşürülebilmektedir. Genelde ise pH $\pm 0.02-0.03$ birim duyarlılıkla okunabilir.

Standart Weston Hücreleri

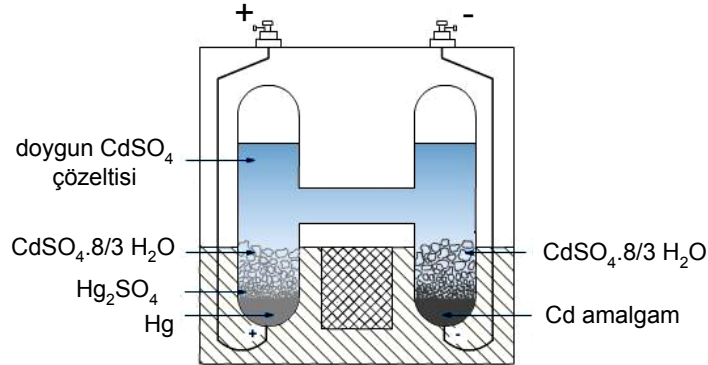
Elektrokimyasal çalışmalarda potansiyellerin doğru olarak ölçülmesi, için, elektromotor kuvveti hassas olarak bilinen bir hücre kullanılır. " Weston hücresi " bu amaçla kullanılan ve çok iyi bilinen bir hücredir. Weston hücresi



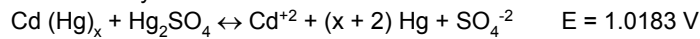
şeklinde gösterilir. Hücrede oluşan yarı- reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil-6'da tipik bir Weston hücresi görülmektedir. Teorik potansiyeli, 25 °C'de 1.0183 V'dur.



hücre reaksiyonu



Şekil-6: Bir Weston standart hücresi (doymamış)

Bir Weston hücrenin elektromotor kuvveti çözültideki kadmiyum ve civa(1) iyonlarının aktivitelere bağlıdır. Verilen herhangi bir sıcaklıkta bu değerler sabittir; kadmiyum sülfat ve civa(1) sülfatın o sıcaklıktaki çözünürlükleri ile sınırlandırılmışlardır. Sonuç olarak Weston hücrelerinin voltajı, büyük miktarlarda akım çekilmediği durumlarda uzun süre sabit kalır.

Kadmiyum(2) ve civa(1) tuzlarının sıcaklıkla çözünürlüklerindeki değişiklik nedeniyle Weston hücrenin sıcaklık katsayısı $- 0.04 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ 'dir. Sıcaklık katsayısı bu değer dördte biri kadar olan bir hücre, katı $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$ içermeyen ve 4°C 'de doygun olan bir kadmiyum sülfat çözültisi kullanılarak elde edilebilir. Bu tip ticari hücrelere " doymamış Weston hücreleri " denir; potansiyelleri 1.0185 ve 1.0195 V arasındadır.

Weston hücreleri kalibrasyon ve sertifikası için National Bureau of Standards'dan alınır.

ELEKTROT POTANSİYELLERİ

Elektroanalitik çalışmalarda bir hücre potansiyelinin iki yarı-hücre veya elektrot potansiyellerinden oluştuğu kabul edilir. Bunlardan biri katot diğeri anotun elektrot potansiyelleridir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{AgCl}} - E_{\text{H}_2}$$

E_{AgCl} , hücrenin katodu olan gümüş/gümüş klorür elektrotunun elektrot potansiyeli, E_{H_2} de anot olan hidrojen gaz elektrotunun elektrot potansiyelidir.

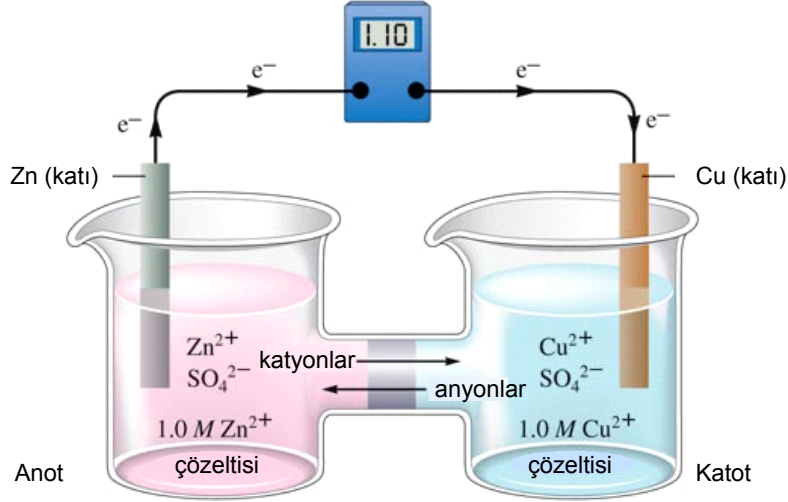
Şekil-7'deki Daniell hücre için de benzer yorumla,

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \quad \text{yazılır. İfade genelleştirilirse,}$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} = E_{\text{anot}}$$

denklemini elde edilir.

Burada E_{katot} katot olarak, E_{anot} 'da anot olarak hareket eden elektrotların elektrot potansiyelleridir.



Şekil-7: Daniel hücresi

1. Elektrot Potansiyellerinin Yapısı

Öncelikle, tüm voltaj ölçme aletlerinin sadece potansiyeller arasındaki farkı ölçmeleri nedeniyle tek bir elektrotun mutlak potansiyel değerinin saptanmasının mümkün olmadığını belirtmek gerekir. Voltaj ölçme aletinin bir ucu, yarı- hücredeki elektrot potansiyeli ölçülecek elektrota bağlanır. İkinci uç aynı yarı-hücredeki çözeltiliye daldırılır; burada kaçınılmaz olarak katı-çözelti yüzeyler arası bir bölge oluşur ve yeni bir kimyasal reaksiyon bulunduğu (eğer elektrik akıyorsa) ikinci bir yarı-hücre doğar. Bu ikinci reaksiyon nedeniyle bir potansiyel oluşur. Böylece aletle ölçülen değer ölçülmek istenen yarı-hücre potansiyeli mutlak değeri değil bununla, voltmetrenin ikinci ucunun çözeltiliye daldırılmasıyla oluşan ikinci yarı-hücre potansiyelinin toplamı, yani "bağıl (relatif) yarı-hücre" potansiyelidir.

Mutlak potansiyellerin ölçülememesi, relatif yarı-hücre potansiyel değerlerinin gerekli hesaplamalarda kullanılabilir olması nedeniyle önemli bir sorun değildir. Bu değerlerden hücre potansiyelleri hesaplanabilir ve ayrıca yükseltgenme - indirgenme reaksiyonlarının denge sabitleri bulunabilir.

2. Elektrot Potansiyellerini İşaretleme Sistemi

İşaretlemenin isteğe göre yapılabilmesi keyfiyeti elektrokimyanın gelişiminde çeşitli tartışma ve karşıt görüşlere neden olmuştur. 1953 yılında IUPAC organizasyonu bu kargaşayı temelinde çözmek amacıyla sabit bir işaretleme sistemine karar vermiştir. Bu sisteme IUPAC veya Stockholm kuralı denir.

Yarı-hücre reaksiyonu ister yükseltgenme ister indirgenme reaksiyonu olsun tek bir yöntemle yazılır. Bu yöntem yarı-hücre reaksiyonunun indirgenme reaksiyonu olarak yazılmasıdır. IUPAC'a göre "elektrot potansiyeli" (veya, olarak bağlı elektrot potansiyeli) sadece indirgenme olarak yazılan yarı- hücre reaksiyonları için kullanılır. Ters yönde yazılan bir elektrot reaksiyonu "yükseltgenme potansiyeli" terimi ile tarif edilemez; ve yükseltgenme potansiyeline elektrot potansiyeli demek de yanlış bir ifadedir. Bir yükseltgenme potansiyelinin işareti, karşılığı olan indirgenme potansiyelinin daima tersidir.

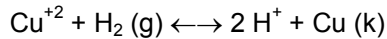
Elektrot potansiyelinin işareti, incelenen elektrotun bir galvanik hücrede standart hidrojen elektrotu ile birarada bulunması durumundaki davranışına göre, göstereceği gerçek işareti ile saptanır. Bir çinko veya kadmiyum elektrotu, elektronlar dış devreden hidrojen elektrotuna doğru aktığından anot görevi yapar. Bu metaller böyle bir galvanik hücrenin negatif uçlardır ve elektrot potansiyelleri de bu nedenle negatif değerlidir. Yani,



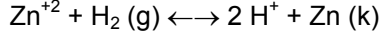
Diğer taraftan bakır elektrotunun potansiyeli, bu elektrot ile standart hidrojen elektrotu çifti ile hazırlanan galvanik hücrede bakırın katot davranışında olması nedeniyle pozitif işaretlidir; elektrotlar, dış devreden bakıra doğru akarlar. Bakır elektrot galvanik hücrenin pozitif ucunu oluşturur.



Elektrot potansiyelleri ve işaretlerinin, indirgenme reaksiyonu olarak yazılan yarı-hücre reaksiyonlarına uygulanabilmesi önemli bir husustur. Çinko ve kadmiyum, hidrojen iyonu ile yükseltgenirler; böylece olan reaksiyon bir yükseltgenme reaksiyonudur. Burada elektrot potansiyelinin işareti, indirgenmenin standart hidrojen elektrotuna karşı kendiliğinden olup olmadığını belirtir. Bakır elektrotunun pozitif işareti



reaksiyonunun, tabii koşullar altında sağ tarafa doğru olduğunu belirtir. Diğer taraftan çinko için verilen negatif elektrot potansiyeli yukarıdakine benzer,



reaksiyonunun tabii olarak sağ tarafa doğru olmadığını, dengenin sol tarafa doğru yatkın olduğunu gösterir.

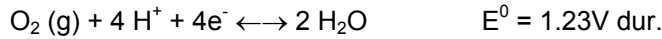
IUPAC kuralı 1953'de kabul edilmiştir; birçok kitap ve referans çalışmalarında karşılaşılan veriler bu kurala uygun değildir. Örneğin Latimer (1952) tarafından verilen yükseltgenme potansiyeli verilerinde çinko ve bakır için,



bilgileri bulunur. Bu yükseltgenme potansiyellerini IUPAC kuralına göre elektrot potansiyeline çevirmek için:

- Yarı-hücre reaksiyonu indirgenme reaksiyonu olarak yazılır.
- Potansiyel değerlerinin işareti değiştirilir.

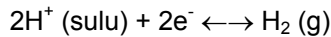
Standart potansiyeller tablosunda kullanılan işaretleme kuralı açık bir şekilde belirtilmemiş olabilir. Bu durum, kişinin bildiği bir yarı- hücre reaksiyonunun yönü ve potansiyelin işareti ile açıklığa kavuşturulabilir. Bundan sonra gerekiyorsa IUPAC kuralı uygulanabilir. Örneğin herkesin oksijen gibi kuvvetli yükseltgeyici bir maddenin IUPAC kuralına göre büyük bir pozitif elektrot potansiyeli olduğunu hatırlaması gerekir. Buradaki reaksiyon ve elektrot potansiyeli aşağıdaki gibidir.



Reaksiyon, standard hidrojen elektrotuna karşı kendiliğinden (sağ tarafa) olur. Bu reaksiyonun yönü ve işareti, herhangi bir tabloda kontrol edilerek tablodaki verilerin IUPAC sistemine uygun olup olmadığı anlaşılabilir; uygun değilse gerekli değişiklikler yapılabilir.

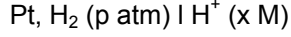
3. Standard Hidrojen Elektrotu

Standart hidrojen elektrotu (SHE) bağlı yarı-hücre potansiyelleri hakkında bilgi veren genel bir referanstır ve bir gaz elektrotur; kolay monte edilebilir, reversibledir ve elde edilen sonuçlar kararlıdır. Yarı-reaksiyon,



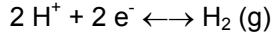
SHE potansiyelinin her sıcaklıkta 0.000 V olduğu kabul edilir.

Elektrokimyasal çalışmalarda pH ölçmelerinde hidrojen elektrotu hem referans hem de indikatör elektrot olarak kullanılabilir, bileşimi aşağıdaki şekilde yazılır

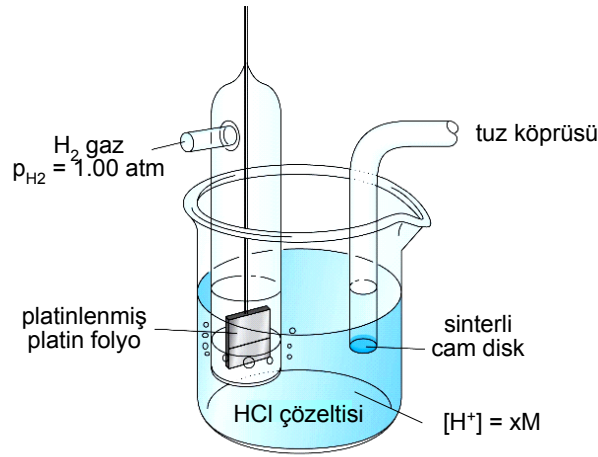


Parantez içindeki terimlerden anlaşıldığı gibi platin yüzeyde oluşan potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonuna ve çözeltiyi doymun hale getirmek için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır.

Şekil-8'de bir hidrojen elektrotunun kısımları görülmektedir. İletken kısım, platin levhadan hazırlanmış ve çok ince platin tozlardan oluşan bir tabaka ile kaplanmış- tır. Kaplama işlemi kloroplatinik asitten (H_2PtCl_4) elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu ile platinin (platin siyahı) ayrılmasıyla yapılır. Platin siyahının yüzey alanı çok büyüktür ve elektrot yüzeyinde çift yönlü



reaksiyonun hızla cereyan etmesini sağlar. Daha önce de değinildiği gibi, hidrojen akımı ile elektrot çevresindeki çözelti gaz ile doymun halde tutulur.



Şekil-8: Hidrojen elektrodu

Hidrojen elektrotu, bulunduğu yarı-hücrenin özelliğine göre anot veya katot gibi hareket edebilir. Hidrojen, anotta hidrojen iyonuna yükseltgenir, katotta ise bunun tersi reaksiyon olur. Özel koşullar altında hidrojen elektrotu elektrokimyasal olarak çift yönlü, yani dönüşümlüdür.

Bir hidrojen elektrotunun potansiyeli sıcaklık, çözeltildeki hidrojen iyonu konsantrasyonu (daha doğru olarak aktivite) ve elektrot yüzeyindeki hidrojenin basıncına bağlıdır. Yarı- hücre reaksiyonunun referans konumunda olması için bu parametrelerin çok dikkatli seçilmesi gerekir.

Standart hidrojen elektrotu şartnameleri, bu elektrotu: hidrojen iyonu aktivitesi 1 ve hidrojen gazının kısmi basıncını 1 atm. olan; veya, potansiyeli her sıcaklıkta tam olarak sıfır olan elektrot, şeklinde tarif eder.

Bir elektrot ile standart hidrojen elektrotunun bulunduğu bir hücrenin elektrot potansiyellerine "hücre potansiyelleri" denir. Elektrot potansiyellerinin relatif değerler olduğu daima bilinmelidir.

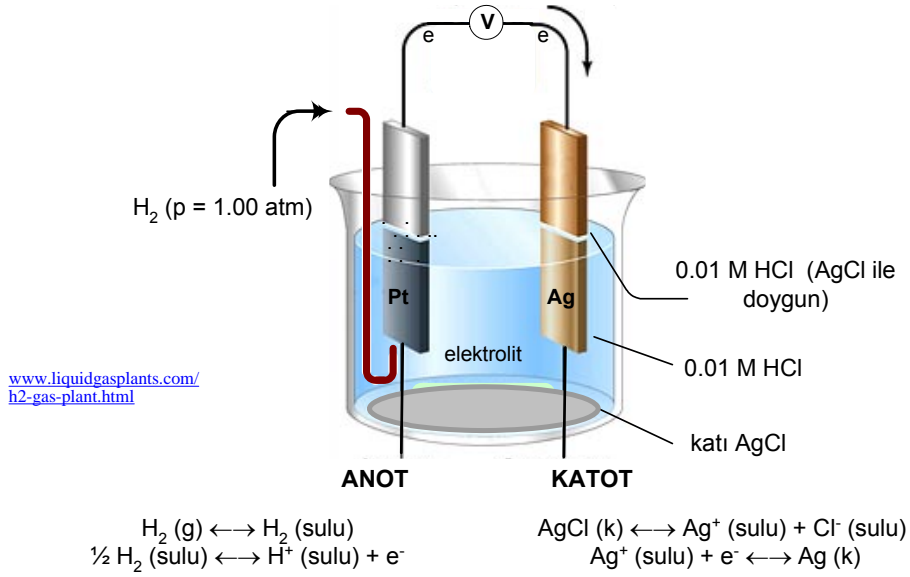
Rutin işlemlerde yaygın olarak kullanılan ikincil grup referans elektrotlar daha uygundur.

4. Elektrot Potansiyellerinin Ölçülmesi

Standart hidrojen elektrotu, genel bir referans standardı olarak kabul edilmiş olmasına rağmen, laboratuvarında gerçekleştirme olanağı yoktur; yani nazari bir elektrottur. Çünkü hidrojen iyonu aktivitesi tam 1 olan bir çözelti hazırlamak mümkün değildir; ayrıca çözeltildeki iyonik şiddeti 1 gibi büyük bir değerdeki hidrojen iyonunun aktivite katsayısını hesaplayacak herhangi uygulanabilir bir teori de yoktur. Bu nedenle aktivitesi 1 olacak gerekli HCl (veya başka bir asit) konsantrasyonunu hesaplamak olanaksızdır.

Aktivite katsayılarının bilindiği çok seyreltik çözeltiler için elde edilen bilgilerden aktivitenin 1 olduğu haldeki potansiyeller bulunabilir.

Örneğin, Şekil-9'daki hücrede hidrojen ve klorür iyonlarının aktiviteleri Debye-Hückel bağıntısından hesaplanabilir; ölçmeler düşük asit konsantrasyonlarında yapılmış olmalıdır.



Şekil-9: Sıvı bağlantısı bulunmayan bir galvanik hücre

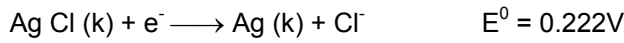
Bu bilgiler kullanılarak ekstrapolasyon yöntemiyle, hidrojen ve klorür iyonları aktivitelerinin 1 olduğu nazari bir hücrenin potansiyeli hakkında bilgi edinilebilir. Şekil-9'daki hücre için,

$$E_{hücre} = E_{hücre}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]_a^2 [Cl^-]_a^2}{(p_{H_2})_a}$$

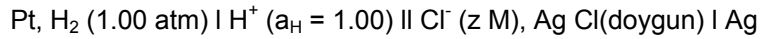
denklemini aşağıdaki duruma indirgenir.

$$E_{hücre} = E_{AgCl}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(1.00)^2 (1.00)^2}{1.00}$$

E_{AgCl}^0 , aşağıdaki yarı-hücre reaksiyonunun standard elektrot potansiyelidir.



Bir sıvı-bağlantısı veya tuz köprüsünün bulunduğu, hidrojen ve klorür iyonlarının bağımsız olarak değişebildiği bir hücre düşünelim. Bu hücre, örneğin



hücresi olsun. Bu hücrenin sol yarım kısmı deneysel olarak gerçekleştirilemez.

Fakat potansiyeli, a_{H^+} ın 1'den epeyce küçük olduğu bir hücre için saptanan verilerden hesaplanabilir. Bağlantı potansiyelleri ihmal edildiğinde bu hücrenin potansiyeli, veriler,

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{hücre}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]_a^2 [Cl^-]_a^2}{(p_{H_2})_a}$$

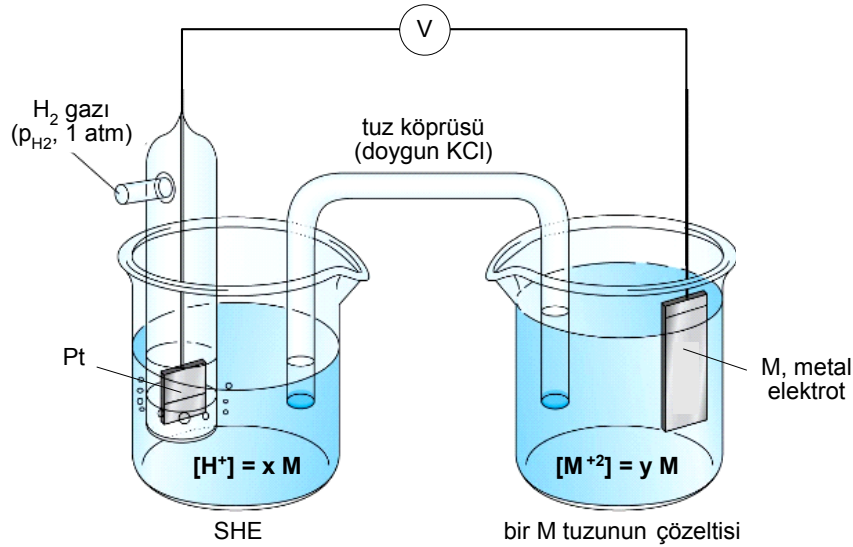
denkleminde yerine konularak elde edilebilir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(1.00)^2 [Cl^-]_a^2}{1.00}$$

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_a$$

Bu eşitlik gümüş/gümüş klorür elektrotu elektrot potansiyelinin (E_{AgCl}), klorür iyonu konsantrasyonu ile nasıl değiştiğini gösterir.

Şekil-10'da görüldüğü gibi tuz köprüsü bulunan bir hücre, elektrot metali ve bu metalin iyonlarının reaksiyona girdiği yarı reaksiyonun potansiyelini ölçmede kullanılabilir.



Şekil-10: Standart hidrojen elektroda karşı elektrot potansiyellerinin ölçülmesinde kullanılan bir hücrenin şematik görünümü

Burada görülen referans elektrot bir hidrojen elektrotu gibidir; asit konsantrasyonu, hidrojen iyonu aktivitesini Debye-Hückel denkleminde hesaplayacak kadar düşüktür. Veya referans elektrot olarak ikincil elektrotlardan herhangi biride kullanılabilir; bunun standard hidrojen elektrotu karşı olan potansiyeli önceden bilinmektedir. Metal iyonu aktivitesi değiştirilerek hücre potansiyeli ölçülür. Uygun bir ekstrapolasyon yapılır ve yarı-reaksiyonun E_M^0 potansiyeli hesaplanır.

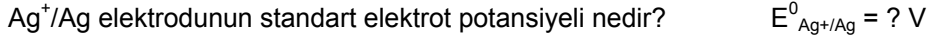
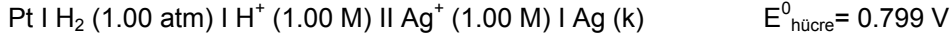


E_M^0 , M^{+2} ve H^+ aktiviteleri 1 olduğu zaman hücrenin potansiyelini gösterir. Bu ölçme sıvı-bağlantı bulunmayan bir hücrenin potansiyeline kıyasla daha az doğrudur; çünkü sıvı bağlantısının her iki ucunda bağlantı potansiyelleri vardır ve durum bir dereceye kadar düzensizlik yaratır.

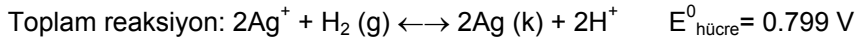
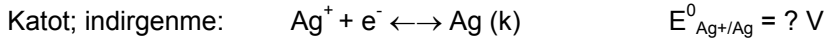
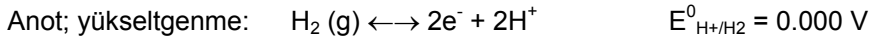
ÖRNEK

Anodun hidrojen elektrotu, katodun gümüş elektrotu olduğu bir hücrede gümüş elektrodunun elektrot potansiyelinin ölçülmesi örneğinde, gümüş iyonu aktivitesi 1.00 ise, hücre potansiyeli Ag^+/Ag yarı hücre reaksiyonunun standart elektrot potansiyelidir; hücrede 0.799 V bir potansiyel oluştuğu görülür.

Hücre diyagramı:



Çözüm:



Bu durumda $E_{Ag^+/Ag}^0$

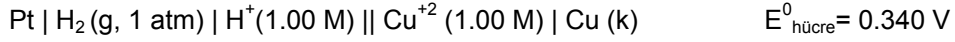
$$E_{\text{hücre}}^0 = E_{\text{(sağ)}}^0 - E_{\text{(sol)}}^0$$

$$0.799 = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{H^+/H_2}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0.000 \quad E_{Ag^+/Ag}^0 = 0.799 \text{ V}$$

ÖRNEK

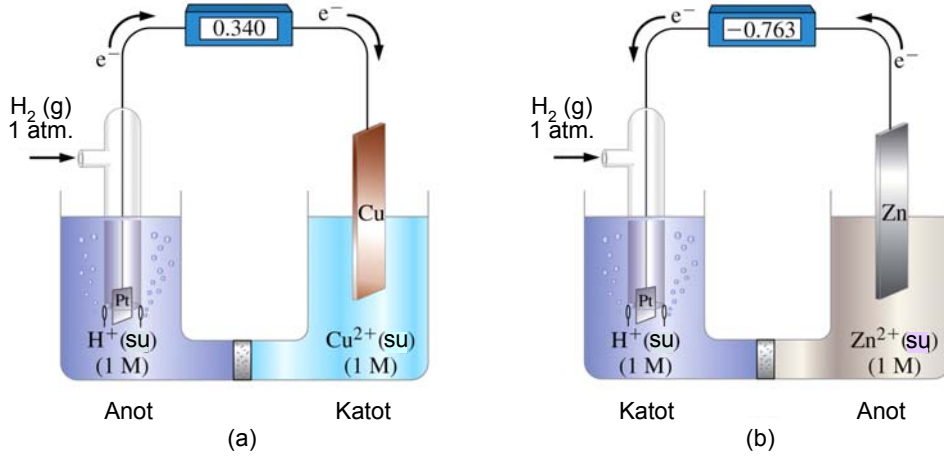
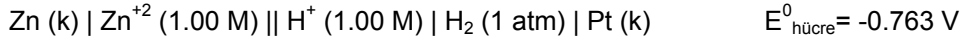
a. Anodun hidrojen elektrodu, katodun bakır elektrodu olduğu bir hücrede 0.340 V bir potansiyel oluştuğu görülür; standart elektrot potansiyeli $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ nedir?

Hücre diyagramı:



b. Anodun hidrojen elektrodu, katodun çinko elektrodu olduğu bir hücrede -0.763 V bir potansiyel oluştuğu görülür; standart elektrot potansiyeli $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ nedir?

Hücre diyagramı:

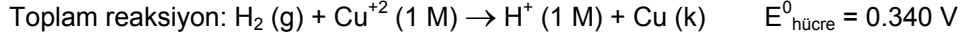
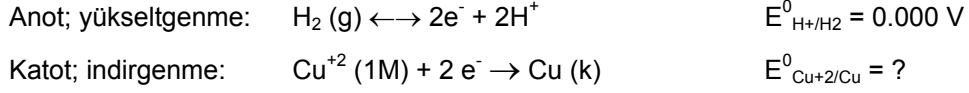


Çözüm:

Standart hücre potansiyeli, $E^0_{\text{hücre}}$: iki standart elektrottan oluşan bir hücrenin potansiyel farkıdır.

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

a.



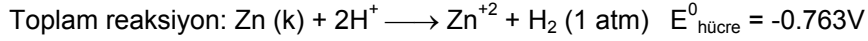
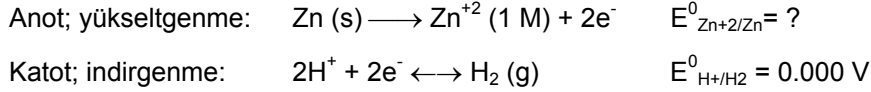
$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0.340 \text{ V} = E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - 0 \text{ V} \quad E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0.340 \text{ V}$$

Standart elektrot potansiyelinin işareti pozitiftir; aşağıdaki eşitlik yazılabilir.



b.

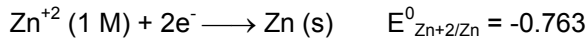


$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{anot}} - E^0_{\text{katot}}$$

$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$-0.763 \text{ V} = E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} - 0 \text{ V} \quad E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$$

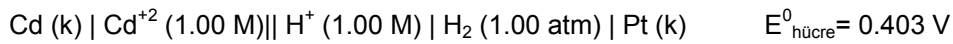
Standart elektrot potansiyelinin işareti negatiftir; aşağıdaki eşitlik yazılabilir.



ÖRNEK

Anodun kadmiyum elektrodu, katodun hidrojen elektrodu olduğu bir hücrede - 0.403 V potansiyel oluştuğu görülür, standart elektrot potansiyeli $E^0_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}}$ nedir?

Hücre diyagramı:

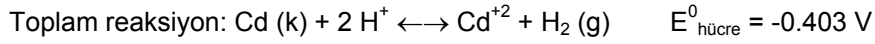
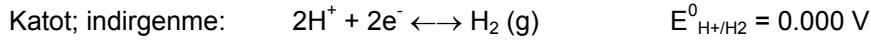
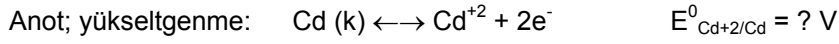


Çözüm:

Standart hücre potansiyeli, $E^0_{\text{hücre}}$: iki standart elektrottan oluşan bir hücrenin potansiyel farkıdır.

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

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



$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}}$$

$$0.403 \text{ V} = 0.000 - E^0_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}} \quad E^0_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}} = -0.403 \text{ V}$$

Standart elektrot potansiyelinin işareti negatiftir; aşağıdaki eşitlik yazılabilir.



5. Elektrot Potansiyeline Konsantrasyonun Etkisi

Gümüş/gümüş klorür elektrotu elektrot potansiyelinin klorür konsantrasyonu ile değişmesi,

$$E_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]_a \quad (14)$$

Nernst Eşitliği

Bir hücrenin elektrotları arasındaki potansiyel farkı, meydana gelecek hücre reaksiyonunu belirler; fark ne kadar pozitifse reaksiyonun sağ tarafa yönelmesi o kadar fazladır.

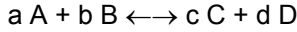
Standart serbest enerji değişimi ΔG^0 , herhangi bir reaksiyonun sabit basınç ve sabit sıcaklıkta eğilimini gösterir. Bu nedenle ΔG^0 ve ΔE^0 aynı şeyleri ölçer ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\Delta G^0 = -n F E^0$$

ΔG : serbest enerji değişimi, joule, n: elektron sayısı, mol elektron, F: Faraday sabiti, coulomb/mol elektron, E: potansiyel, volt, joule/coulomb

Serbest enerji değişimi ΔG , ΔG^0 'dan daha negatiftir, dolayısıyla E değeri de E^0 'dan daha pozitiftir.

Genel Nernst eřitlięinde, Gibb's serbest enerjisi ΔG ve bir kimyasal sistemdeki elektromotor kuvvet (EMF) ilişkisi verilir. Örneğin aşağıdaki reaksiyon için,



(büyük harfler yarı-hücre reaksiyonundaki reaksiyona giren yüklü veya yüksüz maddeleri, küçük harfler de her bir maddenin mol sayısını gösterir.)

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

Bu durumda,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \Delta G = -n F E$$

olduğundan,

$$-n F E = -n F E^0 + RT \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{n F} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{n F} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\frac{RT}{n F} = \frac{8.316 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 298 \text{ K}}{n \text{ eşdeğer/mol} \times 96491 \text{ C/eşdeğer}}$$

$$\frac{RT}{n F} = \frac{2.568 \times 10^{-2} \text{ J/C}}{n}$$

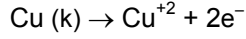
Logaritma e tabanından 2.303 ile çarpılarak on tabanına çevrilir ve eşitlik aşağıdaki şekle dönüştürülür.

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log Q$$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Nernst eşitliğine göre, bir elektronun kullanıldığı oksitlenme veya indirgenme reaksiyonunda madde konsantrasyonundaki her 10-kat değişim için, yarı-hücre potansiyeli 59 milivolt değişir. İki elektronlu bir işlemde bu değişiklik 59/2 milivoltur.

Örneğin, metalik bakırın çözünmesi reaksiyonunda,

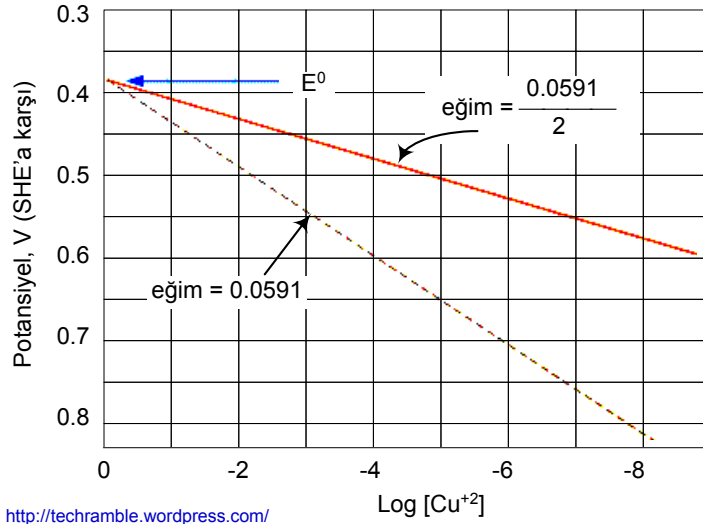


Potansiyel,

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{+2}]$$

$$E = (-0.340) - 0.0295 \log [\text{Cu}^{+2}]$$

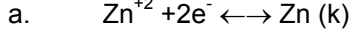
Bakır iyonu konsantrasyonu azaldıkça E değeri daha pozitif olacağından reaksiyonun gerçekleşme eğilimi artar; daha seyreltik çözeltilerde, reaksiyon daha fazla ilerler.



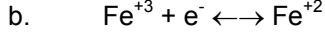
Nernst denklemi,

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

aşağıdaki örneklerle açıklanabilir.

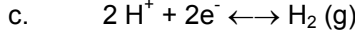


$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$



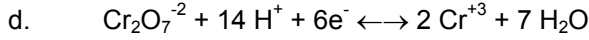
$$E = E^0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

Buradaki elektrot potansiyeli, demir(II) ve demir(III) içeren bir çözeltiye inert bir metal elektrot daldırılarak ölçülebilir. Potansiyel, iki iyonun molar konsantrasyonları arasındaki orana bağlıdır.



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[p_{H_2}]}{[H^+]}$$

Bu örnekte p_{H_2} , elektrot yüzeyindeki hidrojenin kısmi basıncıdır (atmosfer olarak). Tabii olarak p_{H_2} atmosfer basıncına çok yakın bir değerdir.



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Cr^{+3}]^2}{[Cr_2O_7^{-2}][H^+]^{14}}$$

Burada potansiyel sadece krom(III) ve dikromat (Cr_2O_7) iyonları konsantrasyonuna değil, aynı zamanda çözeltinin pH'ına da bağlıdır.

6. Standart Elektrot Potansiyeli

Nernst denkleminde,

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

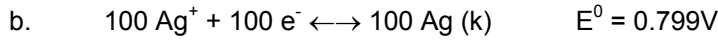
logaritmik terim sıfır olduğu zaman E yarı-hücre potansiyeline eşit olur. Bu durum, aktivite 1 olduğu zaman, yani tüm reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan maddelerin aktiviteleri 1 olduğunda gerçekleşir. Buna göre standart potansiyel, reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan ürünlerin aktivitelerinin 1 olması durumunda,

yarı-hücre reaksiyonunun (SHE'na karşı) elektrot potansiyelidir, şeklinde tarif edilir.

Standart elektrot potansiyeli önemli bir fiziksel sabittir; bir yarı-hücre reaksiyonunun bağıl ilerleme gücünün kantitatif bir ifadesidir. Bu sabitle ilgili bazı özellikler daima akılda tutulmalıdır:

- Standart elektrot potansiyeli sıcaklığa bağımlıdır; ölçümün yapıldığı sıcaklık belirtilmelidir.
- Standart elektrot potansiyeli bağıl bir değerdir; yani anot yerinde, potansiyeli sıfır olan standart hidrojen elektrotunun bulunduğu bir elektrokimyasal hücrenin potansiyelidir.
- Standart potansiyelin işareti, yarısında standart hidrojen elektrotu bulunan bir galvanik hücrenin diğer yarısındaki iletkenin işareti ile aynıdır
- Standart potansiyel, bir yarı-reaksiyonun yürütücü gücünün şiddetini belirtir.
- Yarı-hücre reaksiyonu yazılırken iyon, elektron ve yüksüz taneciklerin solundaki rakamlar aynı ise standart potansiyel değerini etkilemez.

Örneğin aşağıdaki işlemin standart potansiyeli (konsantrasyona bağlı olmasına rağmen), yarı-hücre reaksiyonunun (a) veya (b) şeklinde yazılmasından etkilenmez:



Nerst denklemini, yarı - hücre reaksiyonunun yazılış şekline göre düzenlenir; (a) ve (b) reaksiyonları için Nernst denklemleri aşağıdaki şekillerde yazılır.

(a) için:

$$E = 0.799 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

(b) için:

$$E = 0.799 - \frac{0.0591}{100} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^{100}}$$

Standart elektrot potansiyeli, pek çok yarı-hücre reaksiyonu için söz konusudur. E değeri hücrenin diğer yarısına hidrojen veya başka bir referans elektrot konularak hücre voltajının ölçülmesiyle saptanır. Başka bir hesaplama yönteminde ise yükseltgenme-indirgenme sistemlerinin denge halleri ve bu reaksiyonların termodinamik verilerinden yararlanılır. Literatürde hesaplama yöntemlerine göre çok sayıda değer bulunabilir.

Tablo-2'de fikir edinmek amacıyla bazı standart elektrot potansiyel değerleri verilmiştir. Tablodaki E^0 değerleri yukarıdan aşağı inildikçe azalmaktadır. Üst sol kısımdaki reaksiyonlar, E^0 değerleri yüksek olduğundan kolay oluşan indirgenme reaksiyonlarıdır; yani bu maddeler(Cl_2 , O_2 , Br_2) kuvvetli yükseltgendirler. Tabloda aşağı doğru inildikçe her bir madde, kendisine göre daha üstteki reaksiyonda bulunan maddeye göre daha zayıf elektron yakalayıcıdır. Tablonun alt kısmındaki yarı-hücre reaksiyonlarında ise reaksiyon yazılış yönünde değil ters yönde oluşur; yani bu reaksiyonlara giren maddeler etkin indirgeyicilerdir ve reaksiyonun sağında bulunan madde yükseltgenir.

Tablo-2: Standart Elektrot Potansiyelleri

Reaksiyon	E^0 , V, 25 °C'de	Reaksiyon	E^0 , V, 25 °C'de
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.379	$\text{AgCl} (\text{k}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k}) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229	$\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.010
$\text{Br}_2 (\text{sulu}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.087	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.000
$\text{Br}_2 (\text{sıvı}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.065	$\text{AgI} (\text{k}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k}) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{k})$	+0.799	$\text{PbSO}_4 (\text{k}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb} (\text{k}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$	+0.771	$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd} (\text{k})$	-0.403
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$	+0.536	$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn} (\text{k})$	-0.763
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{k}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} (\text{sıvı}) + 2\text{Cl}^-$	+0.268		

Standart potansiyellerin tablolarda toplanması, elektron transfer reaksiyonlarının yönü hakkında kalitatif bir yorum yapılmasına olanak verir. Örneğin, Tablo-2'den bakılarak çinkonun kadmiyuma kıyasla daha kolay yükseltgendiği ve bu nedenle kadmiyum iyonları bulunan bir çözeltiye metalik çinko daldırıldığında metalik kadmiyumun toplanacağı yorumu kolaylıkla yapılabilir. Veya tersine burada kadmiyumun çinko iyonlarını indirgeme gücünün çok zayıf olduğu söylenebilir. Başka bir örnek, demir(3) iyonlarının triiyodür iyonlarına kıyasla daha iyi oksitleyici olduğudur; buna göre, demir(III), iyodür, demir(II) ve triiyodür iyonlarının bulunduğu denge halindeki bir karışımda demir(2) ve triiyodür iyonlarının hakim olduğu söylenebilir.

7. E^0 Değerlerinden Yarı-Hücre Potansiyellerinin Hesaplanması

Aşağıda yarı-hücre potansiyellerinin hesaplanmasında Nernst denkleminin kullanılmasına tipik örnekler verilmiştir.

ÖRNEK

0.0100M Cd^{+2} çözeltisine daldırılmış kadmiyum elektrodu bulunan bir yarı-hücrenin potansiyeli nedir?

Çözüm:



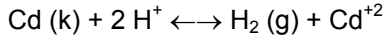
Buna göre Nernst denklemini yazılır ve $[Cd^{+2}]$ yerine 0.0100 M konsantrasyon değeri konularak yarı-hücrenin potansiyeli hesaplanır.

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[Cd^{+2}]}$$

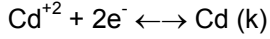
$$E = - 0.403 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.0100} = - 0.403 - \frac{0.0591}{2} (+2.0)$$

$$E = - 0.462 V$$

Potansiyel değerinin işareti, bu yarı-hücrenin standart hidrojen elektrodu ile birarada bulunması durumunda reaksiyonun yönünü belirtir. Burada işaret negatif olduğundan kendiliğinden reaksiyon ters yönde olur.



Hesaplanan potansiyelin, standart elektrotun potansiyeline göre daha büyük negatif bir değer olduğuna dikkat edilmelidir. Bu özellik, aşağıdaki reaksiyonun, Cd^{+2} konsantrasyonu azaltıcı yönde yürüme şansını çok düşürür.

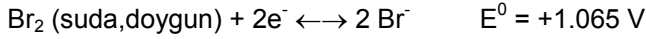
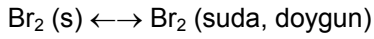


ÖRNEK

Br_2 ile doyurulmuş 0.0100M KBr çözeltisi içine daldırılmış platin bir elektrodun potansiyeli nedir?

Çözüm:

Buradaki yarı-hücre reaksiyonu:



Tüm işlem için Nerst denklemi :

$$E = 1.065 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{1.00}$$

Burada Br_2 un saf sıvı içindeki aktivitesi sabittir ve 1.00 e eşittir. Buna göre

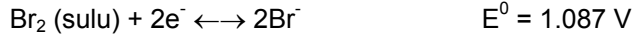
$$E = 1.065 - \frac{0.0591}{2} \log (0.0100)^2$$

$$E = 1.065 - \frac{0.0591}{2} (- 4.00) = 1.183 \text{ V}$$

ÖRNEK

0.0100N KBr ve 1.00×10^{-3} M Br_2 karışımı bir çözeltiliye daldırılan platin elektrotun potansiyeli nedir?

Burada, bir önceki örnekte görülen yarı-reaksiyon uygulanamaz, çünkü çözeltili Br_2 ile doymun halde değildir. Aşağıdaki yarı-reaksiyon yazılır (Tablo-2).



Parantez içindeki (sulu) terimi, Br_2 un tamamının çözeltide olduğunu belirtir; Yani Br^- ve Br_2 çözeltisinin aktiviteleri 1.00 mol/lit olduğu zaman yarı-hücrenin elektrot potansiyeli 1.087 V'dur. Oysa Br_2 un 25 °C'deki sudaki çözünürlüğü sadece 0.18 mol/lit dir. Bu nedenle $E^0 = 1.087 \text{ V}$ değeri, deneysel olarak gerçekleştirilmesi mümkün olmayan nazari bir sisteme göre bulunmuştur. Bu değer yine de önemlidir, çünkü doymamış sistemlerin potansiyellerinin hesaplanmasına olanak verir. Buna göre,

$$E = 1.087 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2]}$$

$$E = 1.087 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(1.00 \times 10^{-2})^2}{1.00 \times 10^{-3}}$$

$$E = 1.087 - \frac{0.0591}{2} \log 0.100 = 1.117 \text{ V}$$

Burada Br_2 aktivitesi doymun çözeltide olduğu gibi, 1.00 değil, 1.00×10^{-3} dür.

8. Çöktürücü ve Kompleks-Yapıcı Maddeler Bulunması Durumunda Elektrot Potansiyelleri

Aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi elektrot reaksiyonuna yardımcı olan maddelerin reaksiyonunun potansiyeline etkisi önemlidir.

ÖRNEK

Gümüş iyodür ile doymuş olan ve iyodür aktivitesi tam 1.00 olan bir çözeltiye daldırılmış gümüş elektrotun potansiyeli nedir (AgI 'ün çözünürlük çarpımı sabiti $K_{\text{çç}} = 8.3 \times 10^{-17}$ dir)?

$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag (k)} \quad E^0 = +0.799 \text{ V}$$

$$E = + 0.799 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$[\text{Ag}^+]$ değerini, çözünürlük çarpımı sabitinden hesaplayabiliriz.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{I}^-]}$$

Nernst denkleminde yerine konur :

$$E = + 0.799 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{çç}}}$$

$$E = + 0.799 + 0.0591 \log K_{\text{çç}} - 0.0591 \log [\text{I}^-]$$

Burada $[\text{I}^-]$ yerine 1.00, $K_{\text{çç}}$ yerine de 8.3×10^{-17} konularak E değeri bulunur.

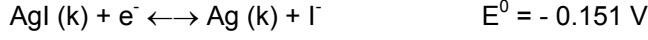
$$E = - 0.151 \text{ V}$$

Bu örnek, gümüş iyonunun indirgenmesindeki yarı-hücre potansiyelinin, iyodür iyonlarının bulunması halinde daha düşük olduğunu gösterir. Bu hal, gümüş iyonları konsantrasyonunun azalmasının, bu iyonların indirgenme yeteneğinin de azalmasına sebep olması bakımından beklenen bir durumdur.

$$E = + 0.799 + 0.0591 \log K_{\text{çç}} - 0.0591 \log [\text{I}^-]$$

denklemini, bir gümüş elektrot potansiyelinin gümüş iyodür ile doymuş bir çözeltideki iyodür iyonları konsantrasyonu ile ilişkisini göstermektedir.

İyodür iyonu aktivitesi 1 olduğu zaman potansiyel iki sabitin toplamı olur; böylece aşağıdaki yarı-hücre reaksiyonunun standard elektrot potansiyeli ile aynı olur.



Bu reaksiyon için,

$$E^0 = + 0.799 + 0.0591 \log K_{\text{çç}}$$

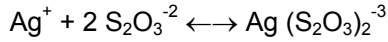
Gümüş iyodür ile doymuş bir çözeltideki gümüş elektrotun Nernst denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir

$$E = E^0 - 0.0591 \log [\text{I}^-]$$

$$E = - 0.151 - 0.0591 \log [\text{I}^-]$$

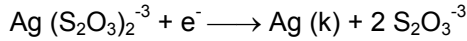
Böylece gümüş elektrotun potansiyeli ya gümüş iyonu veya iyodür iyonu konsantrasyonu ile tanımlanabilir. Son tanımlama şekli daha uygundur.

Gümüş iyonu ile çözünebilir bir kompleks oluşturan iyon içeren bir çözeltideki gümüş elektrotun potansiyeli de öncekine benzer bir durum gösterir. Örneğin, tiosülfat ve gümüş iyonlarının bulunduğu bir çözeltide kompleks reaksiyonu oluşur:



$$K_{\text{ol}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

Burada K_{ol} kompleks oluşum sabitidir (K_f ile de gösterilebilir). Böyle bir çözeltide gümüş elektrot için yarı-reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılır.



Bu yarı-reaksiyonun standard elektrot potansiyeli, hem kompleks ve hem de komplekse giren anyonun aktiviteleri 1 olduğu zamanki elektrot potansiyeli olacaktır. Bir önceki örnekteki yorumlar yapılarak,

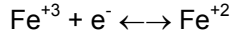
$$E^0 = +0.799 + 0.0591 \log \frac{1}{K_{\text{ol}}} \quad \text{yazılabilir.}$$

9. Standard Elektrot Potansiyelerinde Bazı Sınırlamalar

Elektroanalitik işlemlerin anlaşılmasında standart elektrot potansiyelleri büyük önem taşır. Bu değerler kullanılırken bazı sınırlamaların bilinmesi de zorunludur.

a. Aktivite Yerine Konsantrasyon Kullanılması

Nernst denkleminde reaksiyon ortamındaki maddelerin aktiviteleri yerine çoğunlukla molar konsantrasyon değerleri kullanılır. Oysa bu iki ifade ancak çok seyreltik çözeltiler durumunda eşit kabul edilebilir; elektrolit konsantrasyonu arttıkça molar konsantrasyona göre hesaplanan potansiyeller, deneysel yöntemlerle elde edilen değerlerden farklılıklar gösterir. Bu durum standart elektrot potansiyeli +0.771 V olan



yarı-reaksiyonunda görülebilir. Bu reaksiyonun anlamı aktiviteler dikkate alınmadığı durumda, 1M demir(2), demir(3) ve perklorik asit çözeltisine daldırılan bir platin elektrotun standart hidrojen elektrotuna karşı potansiyeli +0.771 V'dur. Gerçekte ise deneysel yöntemlerle elde edilen potansiyel +0.732 V olur. Bu farklılığın nedeni Nernst denkleminin aşağıdaki şekilde yazılmasıyla açıklanabilir.

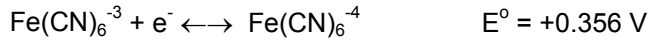
$$E = E_0 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}] f_{\text{Fe}^{+2}}}{[\text{Fe}^{+3}] f_{\text{Fe}^{+3}}}$$

Burada $f_{\text{Fe}^{+2}}$ ve $f_{\text{Fe}^{+3}}$, Fe(2) ve Fe(3) ün aktivite katsayılarıdır. Sistemdeki bu iki maddenin aktivite katsayıları, perklorik asit ve demir tuzlarının yüksek iyonik şiddetleri nedeniyle 1'den küçüktür. Daha da önemlisi iyonik şiddetlerin aktivite katsayılarına etkisi, iyonun yükü arttıkça artar; bu nedenle Fe(3) iyonunun aktivite katsayısı Fe(2) iyonunununkinden daha küçüktür. Nernst denklemindeki aktivite katsayılarının oranı bu durumda 1'den büyük olacağından yarı hücrenin potansiyeli de standart potansiyelden küçük olur.

İyon aktivite katsayıları değerleri çoğunlukla yükseltgenme-indirgenme titrasyonları için verilmiştir ve elektrokimyasal çalışmalar için uygun değildir; bu nedenle pek çok hesaplamalarda aktivite yerine molar konsantrasyon kullanılır ve tabii sonuçlar da bir miktar hatalı olur.

b. Diğer Denge Olaylarının Etkisi

Standart elektrot potansiyelleri, reaksiyon ortamındaki maddelerin hidroliz, ayrışma (disosiyasyon), birleşme (asosiyasyon) ve kompleks oluşumu gibi reaksiyonlara girmesi halinde karmaşık bir durum gösterir. Bu gibi yan reaksiyonların etkilerini düzeltmek için gerekli denge sabitleri çoğunlukla bilinemez. Böyle bir probleme iyi bir örnek ferrosiyanür/ferrisiyanür iyon çiftidir.



Bu yarı-reaksiyonda hidrojen iyonu bulunmamasına rağmen, deneysel olarak ölçülen potansiyel ortamın pH'ından önemli derecede etkilenir. Böylece beklenen +0.356 V değeri yerine, aynı konsantrasyonda ferrosiyanür ve ferrisiyanür iyonları için ortamda 0.1M ve 0.01M HCl asit bulunması halinde sırasıyla +0.71, +0.56 ve +0.48 V potansiyel bulunur (standard hidrojen elektrotuna karşı). Potansiyel farklılıkları ferrosiyanür ve ferrisiyanür iyonlarının hidrojen iyonu ile birleşmesinden (denge reaksiyonu) ileri gelir. Hidroferrosiyanik asitler hidroferrisiyanik asitlerden daha zayıftır; bu nedenle asit konsantrasyonu artırıldığında ferrosiyanür iyonlarının konsantrasyonu ferrisiyanür iyonlarından daha az kalır. Bu etki, yükseltgenme-indirgenme dengesini sağa kaydırır ve daha yüksek pozitif elektrot potansiyeli meydana gelir.

Demir(3)/demir(2) çiftinin potansiyelinde de benzer bir davranışla karşılaşılır. Eşdeğer normalitede demir(3) ve demir(2) iyonları ile 1N perklorik asit karışımının elektrot potansiyeli +0.73 V'dur. Perklorik asit yerine aynı konsantrasyonda hidroklorik asit konulması durumunda potansiyel +0.70 V'a, fosforik asit durumunda ise +0.6 V'a düşer. Bu farklılıklar demir(3) iyonunun klorür ve fosfat iyonları ile demir(2) iyonuna kıyasla çok daha kararlı kompleksler oluşturmasından dolayıdır. Sonuçta çözeltideki kompleks oluşturmamış demir(3) iyonlarının konsantrasyonu, kompleks oluşturmamış demir(2) iyonlarının konsantrasyonundan daha az olacağından gözlenen potansiyel de daha düşük olur.

Bu tip olaylar ve denge reaksiyonları ve sabitleri biliniyorsa düzeltmeler yapılabilir. Çoğu zaman gerekli bilgiler bulunamaz; kimyacı bu gibi etkileri ihmal eder ve elde edilen sonuçlarda önemli hatalar olmadığı kabul edilir.

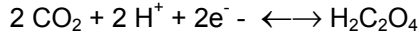
c. Oluşum Potansiyelleri

Aktivite etkilerinden ve yan reaksiyonlardan oluşan hataları dengeleyebilmek için yükseltgenme-indirgenme hesaplarında standart elektrot potansiyeli yerine "olu-

şum potansiyeli" olarak adlandırılan değer kullanılır. Bir sistemin oluşum potansiyeli, reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan maddelerin konsantrasyonlarının 1N olduğu ve çözeltideki diğer maddelerin konsantrasyonlarının da tam olarak belirtildiği durumda, yarı-hücrenin standart hidrojen elektrotuna karşı gösterdiği potansiyeldir. Örneğin, demir(3) ün indirgenmesinde 1N perklorik asit kullanılırsa oluşum potansiyel +0.732 V, 1N hidroklorik asit kullanılırsa +0.700 V'dur; benzer şekilde, ferrisiyanür iyonların indirgenmesinin oluşum potansiyeli 1N hidroklorik asit ile +0.71 V, 0.01M hidroklorik asit ile +0.48 V'dur. Nerst denkleminde standart elektrot potansiyeli yerine bu değerlerin kullanılmasıyla hesapla ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar birbiriyle daha uyumlu olur. Ancak elektrolit konsantrasyonu ve türü çok büyük farklılıklar gösteren sistemlerde oluşum potansiyeli uygulaması, standart potansiyel uygulamasına göre daha büyük hatalara neden olabilir. Hangi şartlarda hangi potansiyelin kullanılmasının uygun olacağı bilinmelidir.

d. Reaksiyon Hızları

Elektrot potansiyelleri tablolar halinde düzenlenmiştir. Bir yarı-reaksiyonun böyle bir tabloda bulunması, potansiyeli bu değerde olan gerçek bir elektrotun varlığı anlamına gelmez. Tablolardaki verilerin pek çoğu, bir elektrot sisteminin gerçek potansiyel ölçümlerinden değil denge konumları veya termal ölçmelere göre yapılan hesaplarla çıkarılmıştır. Bazıları için uygun bir elektrot yoktur; böyle hallerde aşağıdaki reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli dolaylı olarak bulunur.



$$E^0 = - 0.49 \text{ V}$$

Reaksiyon tersinir değildir ve karbon dioksitin oksalik asit oluşturmak için birleşme hızı ihmal edilir düzeydedir. Potansiyeli reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan maddelerin aktivite oranlarına göre değişen bir elektrot sistemi yoktur. Buradaki potansiyel sadece hesaplamalarda kullanılmak amacıyla verilmiştir.

ELEKTROT POTANSİYELLERİNDEN HÜCRE POTANSİYELLERİNİN HESAPLANMASI

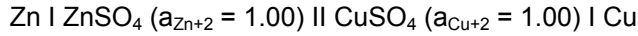
Standart elektrot potansiyelleri bir galvanik hücreden elde edilebilecek potansiyeli veya bir elektrolitik hücrenin çalıştırılması için gerekli potansiyeli hesaplamada kullanılır. Bu hesaplarda bulunan potansiyeller (bunlara bazen termodinamik potansiyeller de denir) teoriktir ve hücrelerde akım olmadığı durum için geçerlidir; akım olması halinde ilave bazı faktörlerin de hesaplamalara alınması gerekir.

1. Termodinamik Hücre Potansiyellerinin Hesaplanması

Bir hücrenin elektromotor kuvveti, yarı-hücre potansiyellerinin birleştirilmesiyle elde edilir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$$

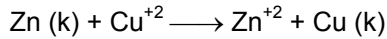
Burada E_{anot} ve E_{katot} hücreyi oluşturan iki yarı-reaksiyonun elektrot potansiyelleridir. Aşağıdaki hücrenin olduğu varsayalım



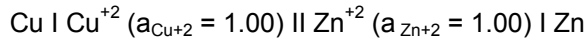
Toplam hücre reaksiyonu elementel çinkonun çinko(2) ye yükseltgenmesi ve bakır(2) nin elementel bakıra indirgenmesidir. Her iki iyonun aktivitesi de 1 olduğundan, standart potansiyeller aynı zamanda elektrot potansiyelleridir. Hücre diyagramı çinko elektrotunun anot olduğunu da göstermektedir. Böylece Tablo-2 den E değerleri bulunarak hücre potansiyeli hesaplanır.

$$E_{\text{hücre}} = +0.340 - (-0.763) = +1.103 \text{ V}$$

Hücre potansiyeli işaretinin pozitif olması aşağıdaki reaksiyonun kendiliğinden oluştuğunu ve bu nedenle de hücrenin bir galvanik hücre olduğunu gösterir.



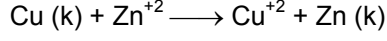
Bu hücre aşağıdaki şekilde,



yazılabilir. Bu durumda bakır elektrot anot olur. Buna göre hücre potansiyeli,

$$E_{\text{hücre}} = -0.763 - (+0.340) = -1.103 \text{ V dur.}$$

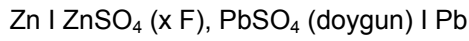
Negatif işaret aşağıdaki reaksiyonun kendiliğinden oluşamayacağını gösterir.



Bu reaksiyonun olması için dışardan 1.100 V'dan daha büyük bir potansiyel uygulamasına gereksinim vardır.

ÖRNEK

Hücre diyagramı:

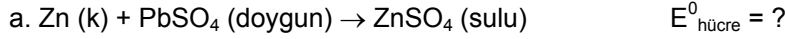


olarak verilen hücrenin,

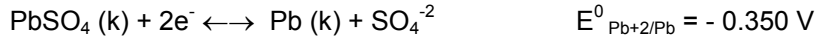
- Konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanan potansiyeli nedir?
- Aktivite değerleri kullanılarak hesaplanan potansiyeli nedir?

Verilenler: $x = 5.00 \times 10^{-4}$, 2.00×10^{-3} , 1.00×10^{-2} ve 5.00×10^{-2} M'dür.

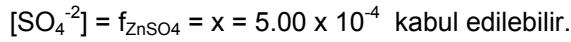
Çözüm:



Yarı-reaksiyonlar ve standart potansiyeller,



Nötral bir çözeltide az miktarda HSO_4^- oluşur; bu nedenle,



Kurşun elektrodun potansiyeli:

$$E_{\text{Pb}^{+2}} = - 0.350 - \frac{0.0591}{2} \log 5.00 \times 10^{-4} \quad E_{\text{Pb}^{+2}} = - 0.252 \text{ V}$$

Çinko yarı-reaksiyonu için:

$$[\text{Zn}^{+2}] = 5.00 \times 10^{-4}$$

$$E_{\text{Zn}^{+2}} = - 0.763 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{5.00 \times 10^{-4}} \quad E_{\text{Zn}^{+2}} = - 0.860 \text{ V}$$

Kurşun elektrot katot olduğundan

$$E_{\text{hücre}} = -0.252 - (-0.860) = 0.608 \text{ bulunur.}$$

Soruda verilen diğer konsantrasyonlar için de aynı şekilde hücre potansiyelleri hesaplanır. Sonuçlar aşağıdaki tabloda toplanmıştır.

b. Zn^{+2} ve SO_4^{-2} iyonlarının aktivite katsayılarını hesaplamak için, önce, aşağıdaki eşitlikten iyonik şiddetler hesaplanır.

$$\mu = \frac{1}{2} (M_1 Z_1^2 + M_2 Z_2^2 + M_3 Z_3^2 + \dots)$$

M_1, M_2, M_3, \dots çözeltildeki çeşitli iyonların molar konsantrasyonlar,

Z_1, Z_2, Z_3, \dots bunların yükleridir.

$$\mu = \frac{1}{2} (M_1 Z_1^2 + M_2 Z_2^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} [5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2 + 5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2] = 2.00 \times 10^{-3}$$

Tablo-1'den SO_4^{-2} için $\alpha_A = 4.0$, Zn^{+2} için de $\alpha_A = 6.0$ değerleri alınarak aktivite katsayıları hesaplanır. Sülfat için :

$$-\log f_A = \frac{0.5085 \times Z_{A2} \times \sqrt{\mu}}{1 + 0.3281 \times \alpha_A \sqrt{\mu}}$$

$$-\log f_{\text{SO}_4} = \frac{0.5085 \times 2^2 \times \sqrt{2.00 \times 10^{-3}}}{1 + 0.3281 \times 4.0 \sqrt{2.00 \times 10^{-3}}}$$

$$f_{\text{SO}_4} = 0.820$$

$\alpha_A = 6.0$ kullanılarak da çinko iyonunun (Zn^{+2}) aktivite katsayısı hesaplanır.

$$f_{\text{Zn}} = 0.825$$

Bu verilerle kurşun ve çinko elektrotları için Nernst denklemleri yazılarak elektrot potansiyelleri bulunur.

$$E_{\text{Pb}} = -0.350 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.820 \times 5.00 \times 10^{-4}} = -0.250$$

$$E_{\text{Zn}} = -0.763 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.825 \times 5.00 \times 10^{-4}} = -0.863$$

Bu değerlere göre hücre potansiyeli hesaplanır.

$$E_{\text{hücre}} = -0.250 - (-0.863) = 0.613 \text{ V}$$

Diğer konsantrasyonlar için de benzer hesaplamalarla bulunan hücre potansiyelleri aşağıdaki tabloda toplanmıştır.

x	μ	$E_{\text{hesap}}^{(a)}$	$E_{\text{hesap}}^{(b)}$	$E_{\text{deneysel}}^{\text{©}}$
5.00×10^{-4}	2.00×10^{-3}	0.608	0.613	0.611
2.00×10^{-3}	8.00×10^{-3}	0.572	0.582	0.583
1.00×10^{-2}	4.00×10^{-2}	0.531	0.549	0.553
2.00×10^{-2}	8.00×10^{-2}	0.513	0.537	0.542
5.00×10^{-2}	2.00×10^{-1}	0.490	0.521	0.529

(a) Konsantrasyon değerlerine göre hesaplanan hücre potansiyelleri

(b) Aktivite değerlerine göre hesaplanan hücre potansiyelleri

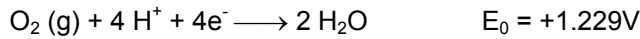
(c) Deneysel olarak saptanan hücre potansiyelleri

Yüksek iyonik şiddetlerde (b) kolonundaki değerler, yani aktiviteye göre hesaplanan hücre potansiyelleri deneysel sonuçlara daha fazla uygunluk gösterirler.

ÖRNEK

0.010M CuSO_4 çözeltisi ve 1.0×10^{-4} M hidrojen iyonu konsantrasyonu olabilecek kadar yeterli miktarda sülfürik asit içeren bir çözeltiden metalik bakır ayrılması için gerekli olan potansiyel nedir?

Bakır ayrılması katotda olur. Ortamda kolaylıkla yükseltgenen maddeler bulunmadığından anot reaksiyonu, H_2O 'nun O_2 'ye yükseltgenmesi reaksiyonu olacaktır. Standart potansiyeller tablosundan aşağıdaki veriler bulunur.



Buna göre bakır elektrot için,

$$E = +0.340 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.010} = +0.281V$$

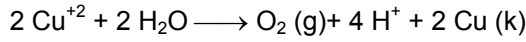
Oksijenin 1.00 atm'de çıktığı kabul edilerek oksijen elektrotunun potansiyeli bulunur.

$$E = +1.129 - \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{(1.00)(1.00 \times 10^{-4})^4} = +0.993V$$

Bu değerlerden hücre potansiyeli hesaplanır.

$$E_{\text{hücre}} = +0.278 - 0.993V = 0.715 V$$

Elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki reaksiyon, 0.715 V'dan daha büyük bir potansiyel uygulanması durumunda gerçekleşir.



2. Sıvı Bağlantı Potansiyeli

Değişik bileşimlerdeki iki elektrolit çözeltisi birbiriyle bağlantı ettirildiğinde, yüzeyler arasında bir potansiyel doğar. Bu "bağlantı potansiyeli" katyon ve anyonların çözeltilerin sınırı boyunca farklı hızlarda hareket etmeleri nedeniyle oluşan düzensiz dağılımlarından kaynaklanır.

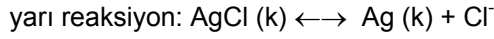
Aşağıdaki sistem sıvı bağlantılı bir sistemi gösterir.

Hücre diyagramı: HCl (1N) | HCl (0.01N)

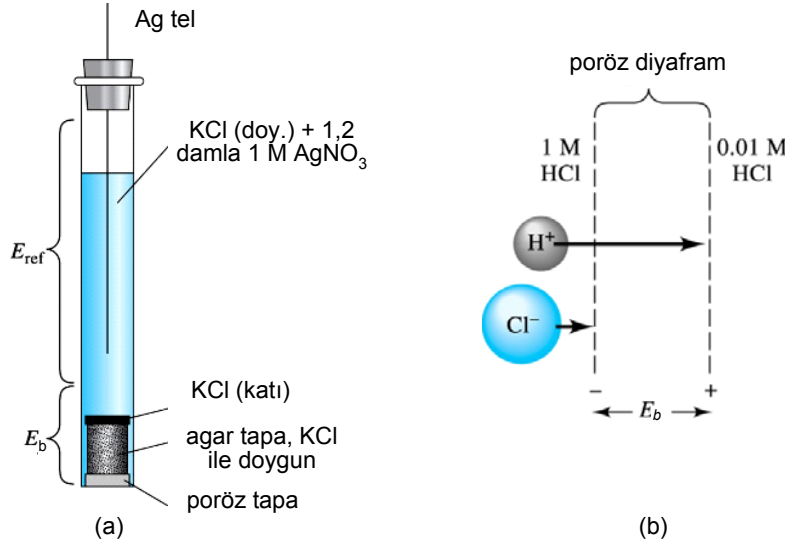
Hidrojen ve klorür iyonları daha derişik çözeltilerden daha seyreltik çözeltiliye geçme eğilimindedirler. Bu geçişteki yürütücü kuvvet konsantrasyonlar arasındaki farkla orantılıdır. İyonların sabit bir kuvvet altındaki hareket hızları (veya akışları) birbirinden farklıdır. Bu örnekteki hidrojen iyonunun akış hızı klorür iyonuna göre bir kaç kez daha yüksektir. Bunun bir sonucu olarak da difüzyon olayında hidrojen iyonu klorür iyonundan hızlı hareket eder ve onun önüne geçer; yük dağılır (Şekil-11-b). Birbiriyle bağlantıta olan iki çözeltilinin daha seyreltik olan tarafı hidrojen iyonunun bu hızlı hareketi nedeniyle pozitif olarak yüklenirken konsantre taraf klorür iyonunun daha yavaş hareketi sonucu negatif yük kazanır. Açığa çıkan yük iki iyonun hareketlilik farkına engel olmak ister ve bir süre sonra denge konumuna erişilir. Bu yük dağılımı nedeniyle oluşan bağlantı potansiyeli farkı 30 mV veya daha fazla olabilir.

Şekil-11(b)'de görüldüğü gibi basit bir sistemde bağlantı potansiyelinin büyüklüğü, ortamdaki iki iyonun akış hızlarından hesaplanabilir. Yine de bu hesaplar ancak çok basit hücreler için mümkün olabilmektedir. İki çözelti arasında konsantre bir elektrolit çözeltisi (tuz köprüsü) konması halinde sıvı bağlantı potansiyelinin önemli derecede azaldığı deneylerle saptanmıştır. Böyle bir köprüde tuzun konsantrasyonu yüksek ve tuzdaki iyonların akış hızları birbirine yakın olmalıdır. Doymuş potasyum klorür her iki yönden de uygun bir tuzdur; konsantrasyonu oda sıcaklığında 4M'in üstündedir ve potasyum ve klorür iyonlarının akış hızları birbirinden sadece %4 kadar farklıdır. Böyle bir köprü ile bağlantı potansiyeli birkaç milivolta kadar, pek çok durumlarda ihmal edilebilir düzeye kadar düşer.

Örneğin, Şekil-11(a)'da görülen gümüş/gümüş klorür elektrodunda,



iki tip potansiyel oluşumu söz konusudur; referans elektrot potansiyeli (E_{ref}) ve bağlantı potansiyeli (E_b). Sıvı bağlantısındaki bağlantı potansiyelinin kaynağı Şekil-11(b)'de şematik olarak gösterilmiştir; okların uzunluğu, iyonların relatif hareketliliğini gösterir.



http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_8_08_2/
F_AC_21_08_potentiometry.ppt

Şekil-11: (a) Ag/AgCl elektrodunda E_{ref} ve E_b potansiyellerinin oluştuğu kısımların ve, (b): E_b 'yi oluşturan sıvı bağlantısının şematik görünümü

HÜCRE POTANSİYELLERİNE AKIMIN ETKİSİ

Elektrokimyasal bir hücreye akım verildiğinde tüm potansiyel üç olaydan (toplam olarak) etkilenir: (

- Ohm'ik direnç
- Konsantrasyon polarizasyonu
- Kinetik polarizasyon

1. Ohm'ik Direnç (Potansiyel); IR Düşmesi

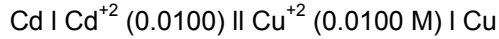
Bir galvanik veya elektrolitik hücrede akım doğması için anot veya katoda hareket eden iyonların direncini yenebilecek kadar bir kuvvete veya potansiyele gereksinim vardır. Metalik iletkenlerde olduğu gibi bu kuvvet ohm kanununa göre akım (amper) ve hücre direncinin (ohm) çarpımına eşittir. Bu kuvvete " ohm'ik direnç" veya " IR düşmesi " denir.

IR düşmesinin etkisi, bir elektrolitik hücrenin çalışması için gerekli potansiyeli artırıcı ve bir galvanik hücrenin ölçülen potansiyelini azaltıcı yöndedir. Bu nedenle IR düşmesi, teorik hücre potansiyelinden daima çıkarılır.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - IR$$

ÖRNEK

Hücre diyagramı:



Olan bir galvanik hücreden (hücre direnci 4 ohm kabul ediliyor),

- 0.100A akım çekildiği zamanki potansiyel nedir?
- Hücrenin ters yönde 0.100 A akım üretmesi için gerekli potansiyel nedir?

Çözüm:

Nernst denkleminde, 0.0100 M Cd^{+2} çözeltilisine daldırılmış kadmiyum elektrodun bulunduğu yarı-hücrenin potansiyeli hesaplanır:

$$E_{Cd} = E_{Cd}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.0100} \quad E_{Cd}^0 = -0.403 \text{ V}$$

$$E_{Cd} = -0.403 - 0.0591 = -0.462 \text{ V}$$

0.0100 M Cu^{+2} çözeltisine daldırılmış bakır elektrodun bulunduğu yarı-hücrenin potansiyeli:

$$E_{Cu} = E_{Cu}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.0100} \quad E_{Cu}^0 = 0.340 \text{ V}$$

$$E_{Cu} = 0.340 - 0.0591 = 0.281 \text{ V}$$

a. Nernst denklemi, Cd elektrotunun potansiyelinin -0.462 V, Cu elektrotunun da +0.281 V olduğunu gösterir. Buna göre hücre potansiyeli

$$E = E_{Cu} - E_{Cd} = 0.281 - (-0.462) = 0.743 \text{ V}$$

$$E_{hücre} = 0.743 - IR = 0.743 - (0.100 \times 4.00) = 0.343 \text{ V dur.}$$

Bu hücrenin elektromotor kuvveti (E) bir akım bulunması halinde düşer.

b. Örnekteki hücrenin ters yönde 0.100A akım üretmesi için gerekli potansiyel:

$$E = E_{Cd} - E_{Cu} = -0.462 - 0.281 = -0.743 \text{ V}$$

$$E_{hücre} = -0.743 - (0.100 \times 4.00) = -1.143$$

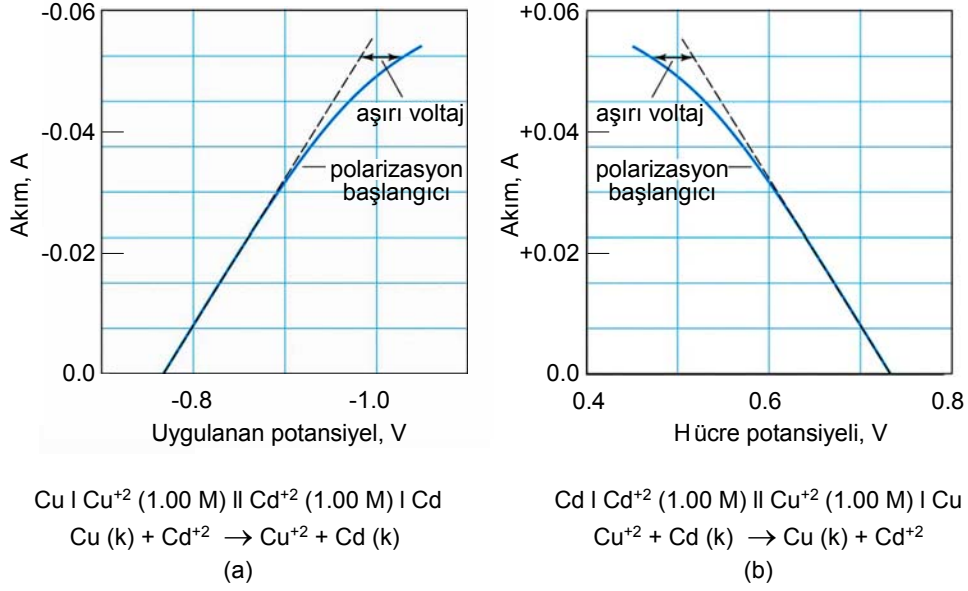
0.100A akım alınabilmesi için Cd^{+2} iyonlarından metalik kadmiyum ve metalik bakırdan da Cu^{+2} iyonlarının oluşmasını sağlayacak 1.143 V'dan daha büyük bir dış potansiyele gereksinim vardır.

2. Polarizasyon Etkileri

Bir hücredeki potansiyel ve ani akım arasındaki doğrusal ilişki,

$$E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot} - IR$$

eşitliğine göre, genellikle I değeri küçük olduğu zaman gözlenebilir, yüksek akımlarda ise doğrusallıktan önemli derecede sapmalar olur. Bu durumda hücre " polarize " olmuştur denir (Şekil-12).



Şekil-12: (a) elektrolitik hücre, (b) galvanik hücre

$E_{\text{uygulanan}}$, hücrenin termodinamik potansiyelinden $-IR$ volt daha negatiftir.

$$E_{\text{uygulanan}} = E_{\text{hcre}} - IR$$

$$I = \frac{-E_{\text{uygulanan}} + E_{\text{hcre}}}{R} = \frac{-E_{\text{uygulanan}}}{R} + \frac{E_{\text{hcre}}}{R}$$

$$-E_{\text{uygulanan}} = E_{\text{hcre}} \text{ olduğunda, } I = 0$$

I değerlerinin $E_{\text{uygulanan}}$ değerlerine karşı çizilen grafik, eğimi $-1/R$, kesim noktası E_{hcre}/R olan bir doğrudur.

$E_{\text{uygulanan}}$ daha fazla negatif olurken, akım (I) doğrusal olarak artar; bu artış hücre polarize oluncaya kadar devam eder, aşırı voltaj Π yükselir.

$$E_{\text{uygulanan}} = (E_{\text{katot}} - E_{\text{anor}}) - IR - \Pi$$

$E_{\text{uygulanan}}$ daha fazla yükseltildiğinde akım $E_{\text{uygulanan}}$ 'dan bağımsız hale gelir; bu durum bir sınır akımında son bulur.

Polarize olmuş elektrolitik hücrede belirli bir akım için teorik değerden daha büyük miktarda bir potansiyel uygulaması gerekir; benzer şekilde, polarize olmuş bir galvanik hücrede elde edilen potansiyel de beklenenden daha düşüktür. Bir hücrenin polarizasyonunun en uç noktada olduğu durumda akım artık voltaja bağımlılığını kaybeder; bu durumda polarizasyonun tam olduğu söylenir.

Polarizasyon bir elektrot olayıdır; bir hücredeki elektrotlardan biri veya her ikisi birden polarize olabilir. Polarizasyonun yayılmasına neden olan faktörler arasında elektrotların biçimi, büyüklüğü ve bileşimi; elektrolit çözeltinin bileşimi; sıcaklık ve karıştırma hızı; akımın büyüklüğü; ve hücre reaksiyonundaki maddelerin fiziksel halleri sayılabilir. Bu faktörlerden bazılarının hücre reaksiyonlarına etkileri yeteri kadar bilinmemektedir; bazıları ise sadece ampirik olarak dikkate alınır.

Polarizasyon olayı üç grupta yorumlanabilir:

- Konsantrasyon polarizasyonu
- Kinetik polarizasyon; buna aktivasyon polarizasyonu, aşırı voltaj veya aşırı potansiyel de denir
- Direnç polarizasyonu

a. Konsantrasyon Polarizasyonu

Bir elektrottaki reaksiyon çok hızlı ve dönüşümlü ise elektrotun en yakınındaki çözelti fazında, reaksiyona giren maddelere ait daima özel bir konsantrasyon oluşur; Bu durum Nernst denklemiyle gösterilebilir.

Örneğin kadmiyum elektrotunun yakınındaki kadmiyum iyonu konsantrasyonu C_0 daima aşağıdaki ifadeyle verilir ve değeri bu katyonun çözeltideki konsantrasyonundan bağımsızdır.

$$E = E_{Cd}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{C_0}$$

Kadmiyum iyonunun indirgenmesi hızlıdır ve dönüşümlüdür; bu sebepten iyonun, kadmiyum elektrotunu saran sıvı filmi içindeki herhangi bir andaki konsantrasyonu, kadmiyum elektrotunun o andaki potansiyeli ile belirlenir. Potansiyelin değiştirilmesi halinde kadmiyumun metalik hale geçmesi veya iyonlaşmasıyla elektrot yüzeyindeki sıvı filmi içindeki kadmiyum iyonu konsantrasyonu hızla Nernst denklemindeki değerine ulaşır.

Bu ani yüzey reaksiyonunun tersine, elektrot ile çözeltisi arasındaki denge reaksiyonunun hızı çözeltinin hacmi, konsantrasyonu ve akımın büyüklüğüne bağlı olarak çok düşük olabilir.

Bu elektrotta yeterli bir potansiyel uygulandığında kadmiyum iyonları indirgenir ve ani bir akım doğur.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - IR$$

denkleminde gösterilen seviyede bir akımı sürekli olarak alabilmek için elektrotta sızan yüzey filmi içine uygun bir hızla katyon takviyesi gerekir. Bu gereksinim karşılanamazsa konsantrasyon polarizasyonu olayı ortaya çıkar ve akım azalır. Bu tip polarizasyon, reaktif maddelerin çözelti ve elektrot yüzeyindeki transfer hızının, ohm kanununun gerektirdiği seviyede olmaması durumunda ortaya çıkar. Böylece akım ve potansiyel arasındaki doğrusal ilişki doğrusallıktan sapar (Şekil-12a). Madde transferinin yetersiz olması galvanik bir hücrede de konsantrasyon polarizasyonuna neden olur (Şekil-12b); burada akım bakır iyonlarının taşınmasıyla sınırlandırılmıştır.

Bir çözeltide iyon veya moleküllerin taşınması:

- Difüzyonla
- Elektrostatik çekme veya itme etkisiyle (migrasyon)
- Mekanik veya konveksiyon (dolaşım) kuvvetlerle olur

Elektrot reaksiyonlarına ilişkili olan bu kuvvetler bazı değişkenlerden etkilenir; bu değişkenler de bilinmeli ve dikkate alınmalıdır.

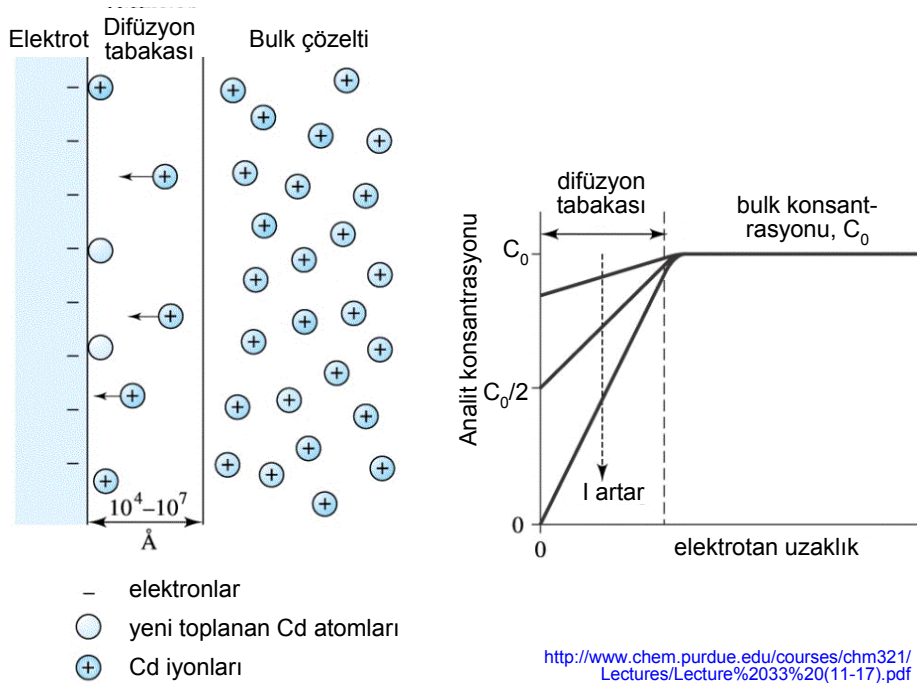
Bir çözeltide konsantrasyon farklılığı olduğunda moleküller veya iyonlar konsantrasyonun yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye doğru difüze edilirler. Transfer hızı, konsantrasyon hızı ile orantılıdır. Bir elektrolizde, katotun en yakınındaki çözelti filminden iyonların uzaklaşması ile bir konsantrasyon farkı oluşur ve aşağıdaki ifade ile gösterilen hızda katot yüzeyine madde difüze edilir.

$$\text{Katot yüzeyine difüzyon hızı} = k (C - C_0)$$

Burada C reaksiyona giren maddenin çözeltideki konsantrasyonu, C_0 bu maddenin katot yüzeyindeki denge konsantrasyonu, k ise orantı sabitidir. C_0 in değeri elektrotun potansiyeli ile sınırlandırılmış sabit bir değerdir ve Nernst denkleminde hesaplanır. Elektrotta daha yüksek potansiyeller uygulandığında C_0 küçülürken, difüzyon hızı büyür.

Elektrostatik kuvvetler de bir iyonik maddenin elektrot yüzeyine doğru hareketini veya elektrot yüzeyinden ayrılma hızını etkiler. Çözeltinin toplam elektrolit konsantrasyonu artırıldığında iyonik tanecikler ve elektrot arasındaki elektrostatik çekme (veya itme) kuvvetleri azalır. Reaktif taneciklerin toplam iyon konsantrasyonunun küçük bir fraksiyonu olması halinde ise sifıra yaklaşır.

Reaksiyondaki maddeler elektrota mekanik kuvvetlerle de taşınabilir. Böylece, karıştırma veya çalkalama ile konsantrasyon polarizasyonu azalabilir. Akım nakli de, sıcaklık ve yoğunluk farkı oluşturacağından konsantrasyon polarizasyonunu bozar.



Şekil-13: Bir çözeltide iyon veya moleküllerin taşınması

Özetlenirse, reaktif maddelerin teorik akımın gerektirdiği bir hızla elektrot yüzeyine taşınması veya uzaklaştırılması sırasındaki difüzyon hızı, elektrostatik çekme veya mekanik karıştırma yeterli değilse konsantrasyon polarizasyonu olur. Konsantrasyon polarizasyonu, bir galvanik hücrenin potansiyelinin (teorik potansiyel ve IR düşmesi arasındaki fark) daha küçük olmasına neden olur (Şekil-12b). Ben-

zer şekilde elektrolitik bir hücrede, verilen bir akımın devamlı olabilmesi için teorik değerden daha negatif bir potansiyele gereksinim olur.

Konsantrasyon polarizasyonu bazı elektroanalitik yöntemlerde önemlidir. Uygulamada bu etkiyi yok etmek için ilave önlemler alınır. Konsantrasyon polarizasyonunun derecesi, aşağıdaki faktörlere göre değişir:

- Reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu
- Toplam elektrolit konsantrasyonu
- Mekanik karıştırma
- Elektrotların büyüklüğü

Maddenin geldiği alan büyüdükçe polarizasyon etkisi küçülür.

b. Kinetik Polarizasyon

Bir elektrottaki (veya her iki elektrottaki) elektrokimyasal reaksiyon hızının düşük olması durumunda kinetik polarizasyon ortaya çıkar; burada, yarı-reaksiyonu zorlayan enerji engelini aşabilmek için ilave bir potansiyele (aşırı voltaj veya aşırı potansiyel) gereksinim olur. Konsantrasyon polarizasyonunun tersine, akım kütle transfer hızı ile değil elektron transfer hızıyla kontrol edilir.

Özel durumlar olmasına karşın aşırı gerilimin büyüklüğü ile ilgili bazı ampirik genel kavramlar vardır.

- Aşırı gerilim akım yoğunluğu ile artar; akım yoğunluğu amper/cm^2 (elektrot yüzeyi) olarak tarif edilir.
- Sıcaklık artıkça aşırı gerilim azalır.
- Aşırı gerilim elektrot bileşimine göre değişir (kalay, kurşun, çinko ve özellikle civa gibi yumuşak maddeler için).
- Aşırı gerilim, hidrojen veya oksijen gibi gaz ürünler veren elektrot reaksiyonlarında çok önemlidir; bir metalin açığa çıkması veya bir iyonun oksitlenmesinde ihmal edilebilecek seviyeye düşer.

Herhangi bir durum için aşırı gerilimin büyüklüğü önceden tam olarak bilinemez, çünkü büyüklük kontrol edilemeyen çok sayıda değişkene bağlıdır.

Hidrojen ve oksijen oluşumundaki aşırı gerilim kimyacılar için özel ve enteresan bir durum gösterir. Özel koşullar altında hidrojen ve oksijen oluşumundaki aşırı

gerilim verileri Tablo-3'de toplanmıştır. Bu gazların düz ve platinlenmiş platin yüzeyler üzerindeki aşırı gerilim değerleri arasındaki farklılık özellikle ilginçtir. Bu fark, platinlenmiş platin elektrotun yüzey alanının çok büyük olmasından ileri gelir; bu durumda oluşan "gerçek " akım yoğunluğu, elektrotun boyutlarına göre olması gerekenden daha küçüktür. Hidrojen referans elektrot hazırlanmasında daima platinlenmiş yüzey kullanılır; böylece akım yoğunluğu aşırı gerilimin ihmal edilebilir düzeyde olduğu noktaya kadar düşürülür.

Tablo-3: Değişik Elektrotlarda Hidrojen ve Oksijen Oluşumunda Aşırı Gerilim Değerleri; 25 °C'de

Elektrot bileşimi	Aşırı gerilim, V (akım yoğunluğu 0.001 A/cm)		Aşırı gerilim, V (akım yoğunluğu 0.01 A/cm)		Aşırı gerilim, V (akım yoğunluğu 1 A/cm)	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Düz platin	0.024	0.721	0.068	0.85	0.676	1.49
Platinlenmiş platin	0.015	0.348	0.030	0.521	0.048	0.76
Au	0.241	0.673	0.391	0.963	0.798	1.63
Cu	0.479	0.422	0.584	0.580	1.269	0.793
Ni	0.563	0.353	0.747	0.519	1.241	0.853
Hg	0.9 ^(a)		1.1 ^(b)		1.1 ^(c)	
Zn	0.716		0.746		1.229	
Sn	0.856		1.077		1.231	
Pb	0.52		1.090		1.262	
Bi	0.78		1.05		1.23	

(a) 0.556 V 0.000077 A/cm² de; 0.929 V 0.00154 A/cm² de
(b) 1.063 V 0.00769 A/cm² de
(c) 1.126 V, 1.153 A/cm² de

Katodik aktivasyon polarizasyon için.

$$\eta_{\text{akt}} = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} = 2.3 \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i}{i_0}$$

Anodik aktivasyon polarizasyon için.

$$\eta_{\text{akt}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} = 2.3 \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i}{i_0}$$

R: gaz sabiti, R = 8.3143 J/(mol.K);

T: sıcaklık (K); n: bir iyon tarafından transfer edilen elektrolerin sayısı; F: Faraday sabiti, F = 96500 C/mol (C-coulombs); α : elektron transfer katsayısı, (0 < α < 1); i: akım yoğunluğu; i_0 : akım değişme yoğunluğu

$$\beta = 2.3 \frac{RT}{\alpha n F} \quad \beta = \text{Tafel eğimi}$$

$$\eta_{\text{akt}} = \beta \log \frac{i}{i_0}$$

c. Direnç Polarizasyonu

Direnç Polarizasyonu, elektrodu saran elektrolitin direncinin yüksek olmasından dolayı, veya reaksiyon ürünleri nedeniyle elektrot yüzeyinde oluşan film tabakasının izolasyon etkisinden dolayı meydana gelen potansiyel düşmesidir.

Direnç polarizasyonu Ohm Kanunu ile ifade edilir.

$$\eta_{\text{res}} = i R$$

i: elektrik akımı, R: elektriksel dirençtir.

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