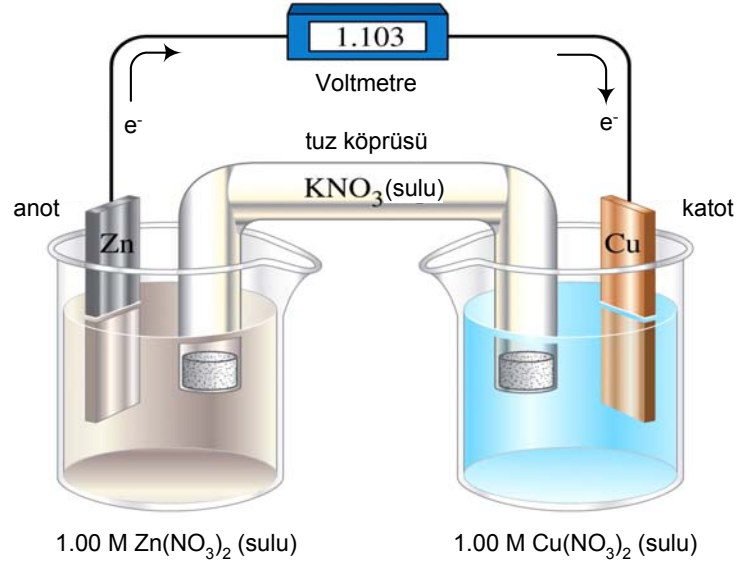


REDOKS REAKSİYONLARI UYGULAMALARI

Ref: Enstrümantal Analiz

1. BATARYALAR

Bataryalar, galvanik (veya voltaik) hücrelerin çok önemli bir uygulanma alanıdır. Elektrik, bir galvanik hücrenin çeşitli kısımlarında gerçekleşen üç ayrı işlem sonunda iletilir.



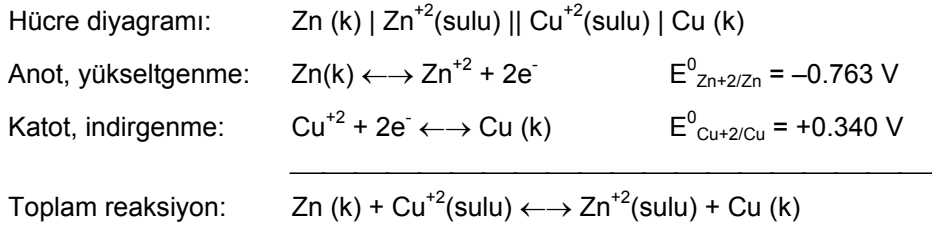
http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29eeec5_chapter%2020-2_pp#1

Bir galvanik hücrenin şematik görünümü

Yukarıdaki galvanik hücre için:

1. Birinci işlem elektronların hareketidir; elektronlar çinko, çinko-bakır iletken bağlantı maddesi ve bakır metali yönünde hareket ederek bakır elektrotuna doğru akım halindedirler.
2. İkinci işlem iki çözelti arasındaki iyon göçüdür; katyonlar çinko elektrotundan bakıra, anyonlar da bakır elektrotundan çinkoya doğru göç ederler. Bu işlemde, iki çözeltideki tüm iyonların katkısı vardır.
3. Üçüncü işlem iki elektrotun yüzeylerinde oluşan bir yükseltgenme veya bir indirgenme reaksiyonudur.

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



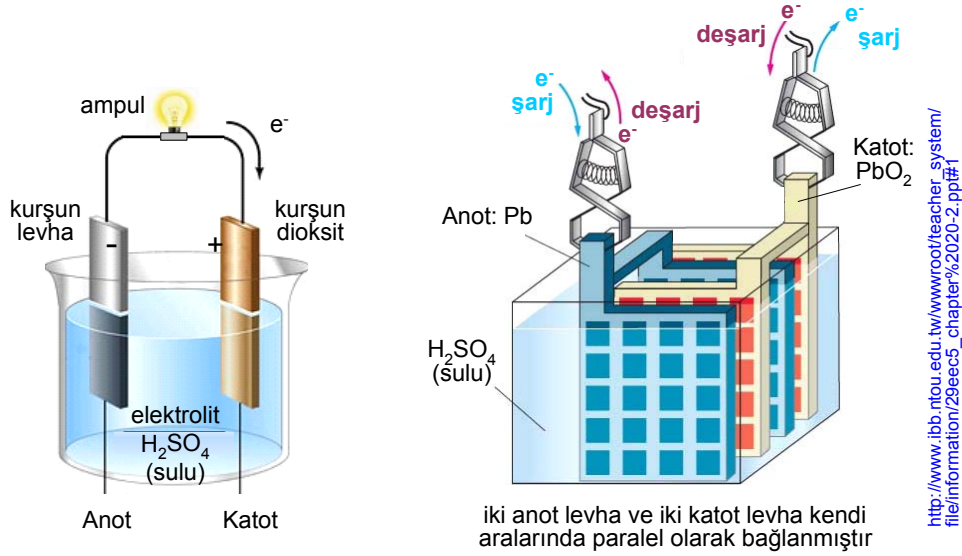
$$E_{\text{hücre}}^0 = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{hücre}}^0 = +0.340 - (-0.763) = +1.103 \text{ V} \quad E_{\text{hücre}} = +1.103 \text{ V}$$

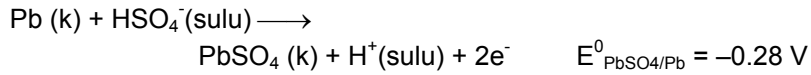
Tek hücreli bataryalar bir galvanik hücre ile, çok hücreli bataryalar ise birkaç galvanik hücrenin seri olarak bağlanmasıyla hazırlanır. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

Kurşun Bataryalar

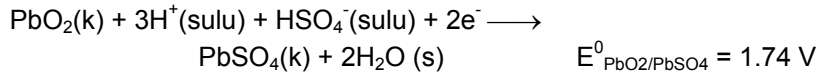
Kurşun bataryalar şarj edilebilir depolardır. Bataryanın şarj işleminde, deşarj olurken meydana gelen kimyasal reaksiyondaki deşarj akımı ters yöne döner.



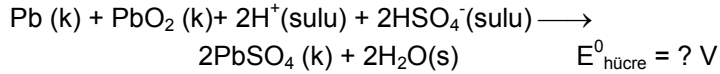
Anot, yükseltgenme; deşarj:



Katot, indirgenme; deşarj:



Toplam reaksiyon, deşarj:



$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1.74 - (-0.28) = 2.02 \text{ V}$$

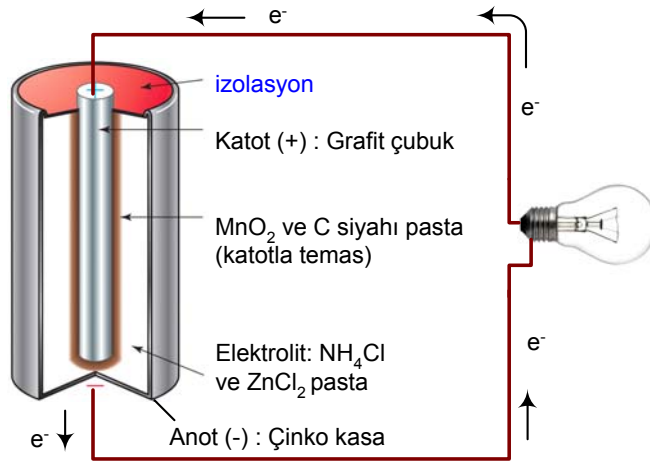
Elektrolit: %38'lik (ağ.)% sülfürik asit

Hücre potansiyeli: 2.02 V

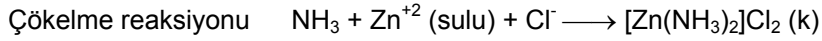
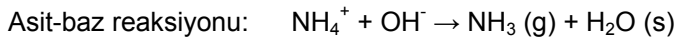
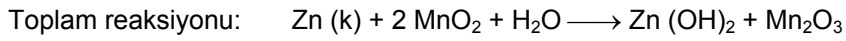
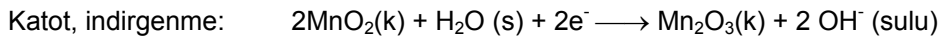
Leclanché Kuru Hücre (Çinko/C)

Leclanché hücrelere kuru çinko/C hücre de denir; farklılık sıvı çözelti yerine bir viskoz pasta kullanılmasıdır. Bu tür piller şarj edilemez.

Negatif elektrot ve hücrenin dış tarafı çinkodur. Pozitif elektrot, karbon ve mangan dioksit karışımıyla sarılmış bir karbon çubuktur.



http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29eec5_chapter%2020-2.ppt#1



Elektrolit: $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{ZnCl}_2 / \text{MnO}_2 / \text{C}$ toz

Hücre potansiyeli: 1.5 V

Kuru Alkali Hücre

Alkali kuru hücre, modifiye edilmiş Leclanché (Kuru Çinko/C Hücre) hücresidir; bunlarda NH_4Cl yerine NaOH veya KOH kullanılır. Raf ömrü uzundur

Anot, yükseltgenme: $\text{Zn (k)} \longrightarrow \text{Zn}^{+2} \text{ (sulu)} + 2\text{e}^-$

$\text{Zn}^{+2} \text{ (sulu)} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn (OH)}_2 \text{ (k)}$

$\text{Zn (k)} + 2\text{OH}^- \text{ (sulu)} \longrightarrow \text{Zn (OH)}_2 \text{ (k)} + 2\text{e}^-$

Katod, indirgenme: $2\text{MnO}_2 \text{ (k)} + \text{H}_2\text{O (s)} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ (k)} + 2 \text{OH}^- \text{ (sulu)}$

Toplam reaksiyonu: $\text{Zn (k)} + 2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn (OH)}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$

Elektrolit: NaOH veya KOH , ve Zn(OH)_2 pasta

Hücre potansiyeli 1.5 V

Nickel–Kadmiyum Bataryası

Nikel/kadmiyum hücre, modifiye edilmiş Leclanché (Kuru Zinko/C Hücre) hücresidir; bunlar şarj edilebilir özelliklerdedir. Pozitif elektrot (katot) NiO(OH) , negatif elektrot (anot) kadmiyum, elektrolit alkali KOH dir.

Anot, yükseltgenme: $\text{Cd (k)} + 2\text{OH}^- \text{ (sulu)} \longrightarrow \text{Cd (OH)}_2 \text{ (k)} + 2\text{e}^-$

Katod, indirgenme: $2\text{NiO(OH)} \text{ (k)} + 2\text{H}_2\text{O (s)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 \text{ (k)} + 2\text{OH}^- \text{ (sulu)}$

Toplam reaksiyon: $2\text{NiO(OH)} \text{ (k)} + \text{Cd (k)} + 2\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 \text{ (k)} + \text{Cd(OH)}_2 \text{ (k)}$

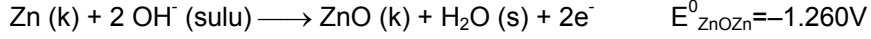
Elektrolit: Nikel oksihidroksit, NiO(OH) .

Hücre potansiyeli: 1.30 V

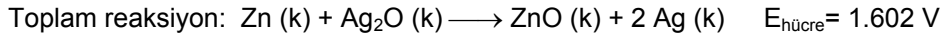
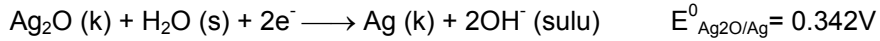
Gümüş-Çinko Hücre: Düğme Batarya (Şekil-a)

Hücre diyagramı: Zn (k), ZnO (k) | KOH (doymun) | Ag₂O (k), Ag (k)

Anot, yükseltgenme:



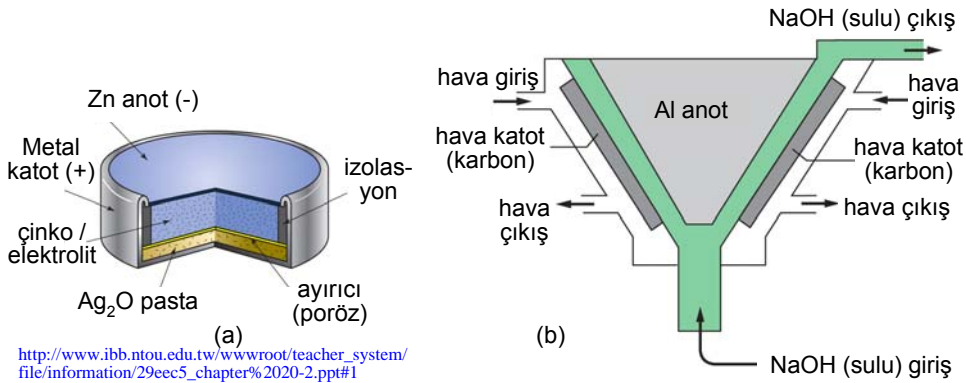
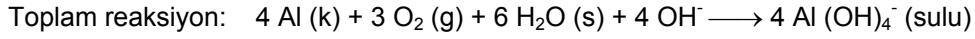
Katot, indirgenme:



Hava Bataryaları; Alüminyum Hava Bataryası (Şekil-b)

Anot, yükseltgenme: $4 \text{Al (k)} + 16 \text{OH}^- (\text{sulu}) \longrightarrow 4 \text{Al (OH)}_4^- (\text{sulu}) + 12 \text{e}^-$

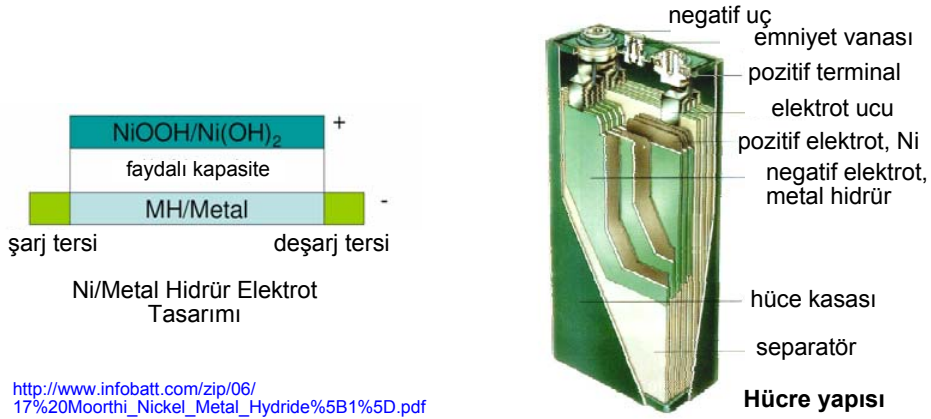
Katot, indirgenme: $3 \text{O}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O (s)} + 12\text{e}^- \longrightarrow 12 \text{OH}^-$



(a) Bir gümüş-çinko, ve (b) bir alüminyum hava bataryası şematik diyagramları

Nikel-Metal-Hidrür (NiMH) Hücre

NiMH bataryalar, şarj edilebilir Ni/Cd (nikel kadmiyum) bataryalara benzer; farklılık, NiMH bataryada negatif elektrotta kadmiyum yerine, hidrojen-absorblayan bir alaşım kullanılmasıdır. Bu tür hücrelerin kapasitesi, Ni/Cd bataryanın 2-3 kat üstündedir.



http://www.infobatt.com/zip/06/17%20Moorthi_Nickel_Metal_Hydride%5B1%5D.pdf

Anot, yükseltgenme; şarj: $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Katot, indirgenme; şarj: $\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{MH} + \text{OH}^-$

Toplam reaksiyon: $\text{Ni(OH)}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{NiOOH} + \text{MH}$

(deşarjda reaksiyonlar tersine döner)

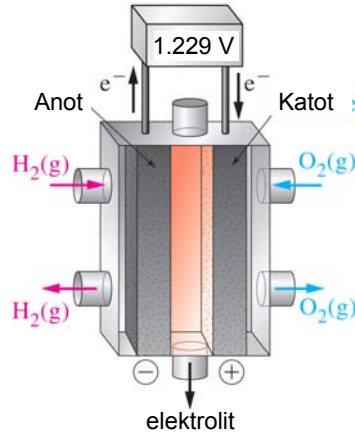
Elektrolit: KOH

Hücre potansiyeli: 1.20 V

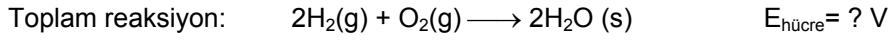
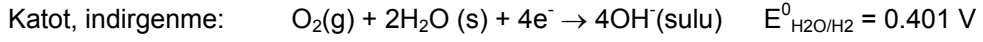
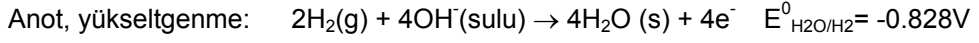
Yakıt Pili:

Bir yakıt pili hidrojen ve oksijeni birleştirerek elektrik, ısı ve su meydana getirir. Yakıt pilleri bataryalar ile kıyaslanabilir. Her ikisi de, kimyasal reaksiyonla meydana gelen enerjiyi kullanılabilir elektrik gücüne dönüştürürler.

Örneğin, hidrojen-oksijen yakıt pili için şematik diyagram ve reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29eec5_chapter%2020-2.ppt#1



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

$$E^0_{\text{hücre}} = +0.401 - (-0.828) = 1.229\text{V}$$

$$E^0_{\text{hücre}} = 1.229\text{V}$$

Verim: $\varepsilon = \Delta G^0 / \Delta H^0 = 0.83$

Elektrolit: KOH

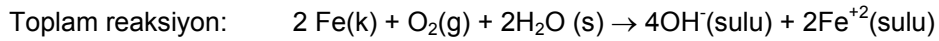
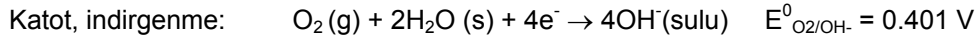
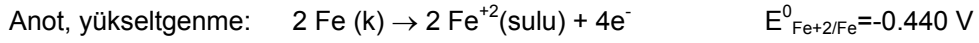
2. KOROZYON

Korozyon galvanik hücrelerin önemli uygulama alanlarından biridir. Burada demirin korozyonu ve korozyondan koruma konusunda tipik örnekler verilmiştir.

Demirin Korozyonu

Demirin oksitlenmesi için ortamda oksijen ve su bulunması gerekir. Su damlacıklarından oluşan ince galvanik hücreler paslanmaya neden olurlar.

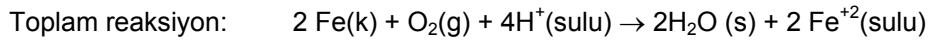
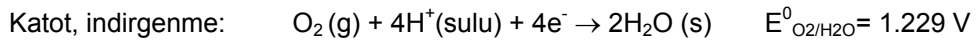
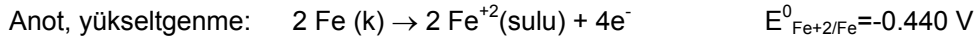
Nötral çözeltide:



$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - E^0_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}$$

$$E^0_{\text{hücre}} = 0.401 - (-0.440) \quad E^0_{\text{hücre}} = 0.841 \text{ V}$$

Asidik çözeltide



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

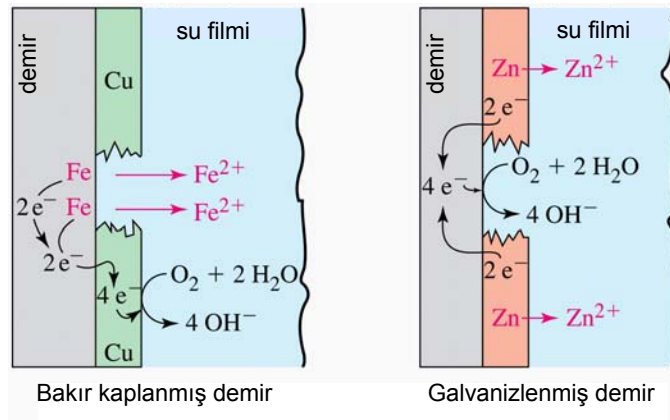
$$E^0_{\text{hücre}} = 1.229 - (-0.440) \quad E^0_{\text{hücre}} = 1.669 \text{ V}$$

Korozyonun önlenmesi için çeşitli uygulamalar vardır; örneğin galvanizleme ve katodik koruma gibi.

Galvanizleme, demirin çinko ile kaplanmasıdır. Çinko, demirden daha kolay oksitlenebilen bir metal olduğundan demirin oksitlenmesi olayı çinkoya yönelir.

Katodik koruma uygulama alanı çok geniş bir elektrokimyasal korozyon kontrol tekniğidir. Katodik koruma akımı bir kurban anot malzemesiyle (bakır, çinko veya magnezyum gibi) veya etkileyici bir akım sistemiyle sağlanır. Kurban anot, korunacak malzemeden daha kolaylıkla oksitlenebilir. Sulu çevreyle temasta olan pek çok metal (~nötral pH'da) katodik olarak korunabilir.

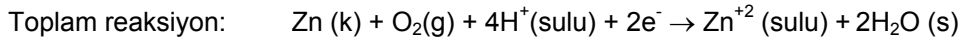
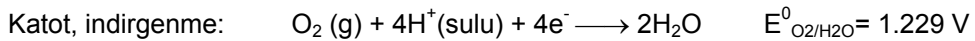
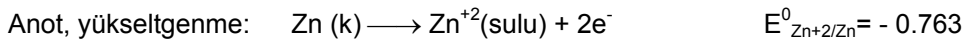
Demirin paslanmasının bakır, çinko ve magnezyum kurban anotlarla katodik olarak korunması örnekleri aşağıda gösterilmiştir.



http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29ecc5_chapter%2020-2.ppt#1

Demirin elektrolitik korozyona karşı bakır ve çinko anotlarla korunması

Demirin çinko anotlarla korunması



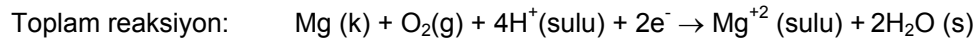
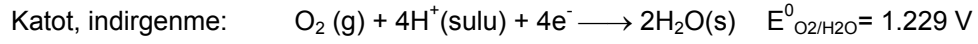
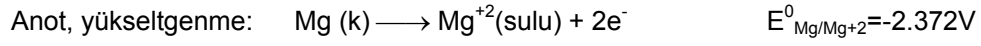
$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}$$

$$E^0_{\text{hücre}} = 1.229 - (- 0.763)$$

$$E^0_{\text{hücre}} = 1.992 \text{ V}$$

Asidik çözümlerde anodun demir olması halinde $E^0_{\text{hücre}} = 1.669 \text{ V}$ iken, çinko olması durumunda $E^0_{\text{hücre}} = 1.992 \text{ V}$ 'dur. Çinko anotla oluşan hücre değeri daha büyük olduğundan korozyon çinko tabaka üzerinde olurken, demir korunur.

Magnezyum metal ile katodik koruma



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

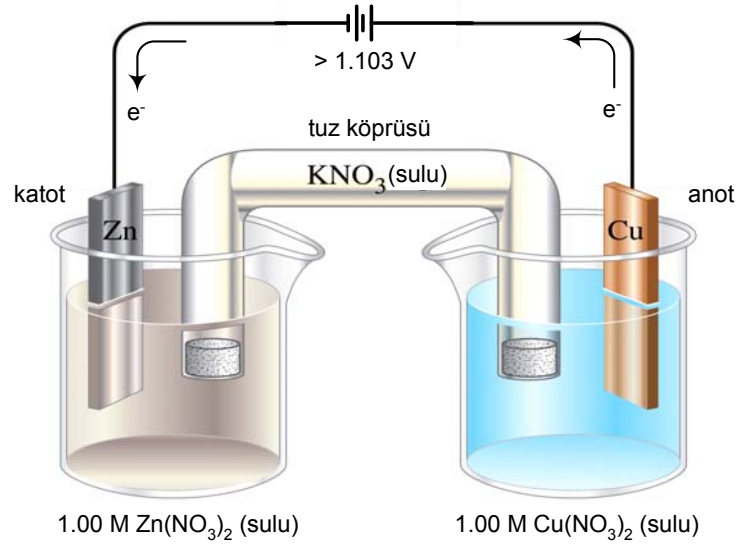
$$E^0_{\text{hücre}} = 1.229 - (-2.372)$$

$$E^0_{\text{hücre}} = 3.601 \text{ V}$$

3. ELEKTROLİZ

Elektroliz, kendiliğinden meydana gelmeyen bir kimyasal reaksiyonun elektrik enerjisiyle gerçekleştirildiği bir işlemdir. İşlem, elektrolitik hücrelerde yapılır (galvanik hücrenin ters yönünde çalışır)

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.



http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29ecc5_chapter%2020-2.ppt#1

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

Anot, yükseltgenme: $\text{Cu (k)} \longleftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$ $E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = +0.340 \text{ V}$

Katot, indirgenme: $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Zn (k)}$ $E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$

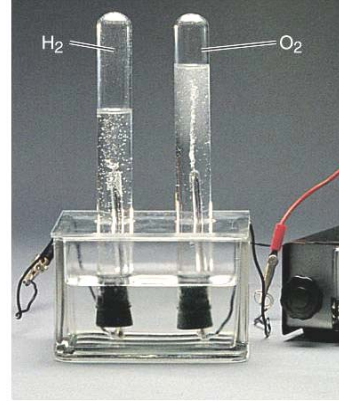
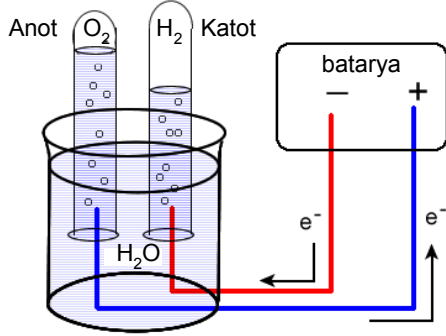
Toplam reaksiyon: $\text{Zn}^{+2} (\text{sulu}) + \text{Cu (k)} \longleftrightarrow \text{Zn (k)} + \text{Cu}^{+2} (\text{sulu})$

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

$$E^0_{\text{hücre}} = -0.763 - (+0.340) = -1.103 \text{ V} \quad E_{\text{hücre}} = -1.103 \text{ V}$$

Suyun Elektrolizi

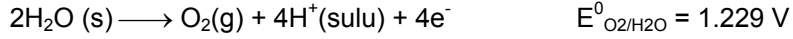
Suyun elektrolizinde akımı taşıyıcı, sudan daha kolay oksitlenebilen ve indirgenen bir elektrolit kullanılır.



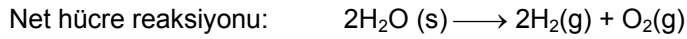
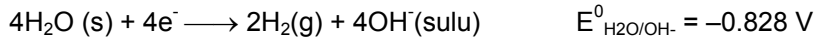
http://www.saskschools.ca/~chem30_dev/6_redox/redox3_3.htm#water

Asidik çözeltideki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

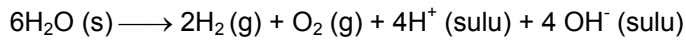
Anot, yükseltgenme:



Katot, indirgenme:



Toplam reaksiyon:



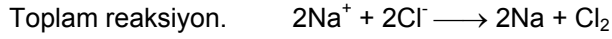
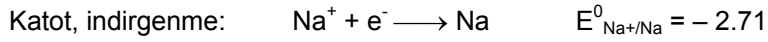
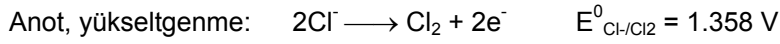
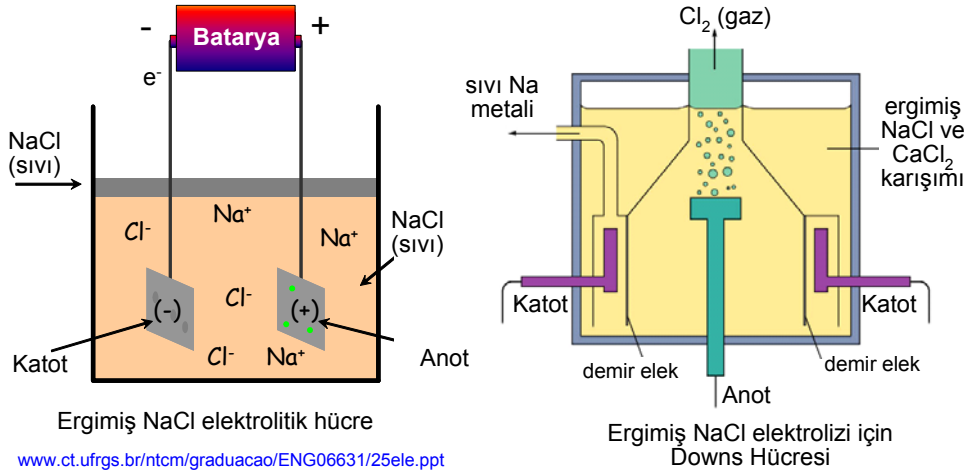
$[4\text{H}^+ (\text{sulu}) + 4 \text{OH}^- (\text{sulu})]$ iyonları 4 mol H_2O şeklinde birleşir.

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

$$E^0_{\text{hücre}} = -0.828 - 1.229 = -2.057 \text{ V} \quad E^0_{\text{hücre}} = -2.057 \text{ V}$$

Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için bataryadan 2.057 volttan daha büyük bir potansiyel uygulanması gerekir.

Ergimiş Sodyum Klorürün Elektrolizi



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

$$E^0_{\text{hücre}} = -2.71 - 1.358 = -4.068 \text{ V} \quad E^0_{\text{hücre}} = -4.068 \text{ V}$$

Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için bataryadan 4.068 volttan daha büyük bir potansiyel uygulanması gerekir.

Elektrolizin Endüstriyel Uygulamaları

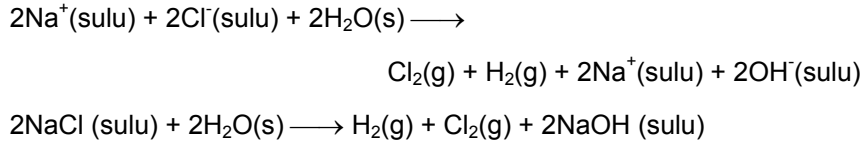
Cl₂ ve NaOH Üretimi (Klor–Alkali)

Cl₂ ve NaOH sodyum klorür çözeltisinin elektroliziyle elde edilir. Reaksiyonda ayrıca hidrojen gazı da elde edilir. Elektroliz diyafram veya membran hücrelerde yapılabilir.

Diyafram hücrelerde, asbest ve polimer karışımı poröz bir diyafram kullanılır. Çözelti diyaframdan sızarak anottan katot bölgesine geçer. Anot bölgesinde sıvı seviyesi daha yüksek tutularak katot bölgesinde meydana gelen sodyum hidroksitinin geri akışı engellenmiştir.

Membran hücrelerde, pozitif iyonların geçişine olanak veren bir polimerden yapılmış membran bulunur. Membran, sodyum klorür çözeltisindeki iyonlardan sadece sodyum iyonlarını geçirir, klor iyonları anot bölgesinde kalır.

Elektroliz:



Elektroliz sırasında anotta klorür iyonları, katotta hidrojen gazı ve hidroksil iyonları oluşur.

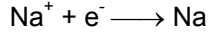
Anot, yükseltgenme:



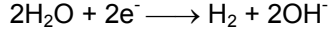
Bu yarı-hücrelerin standart potansiyeleri birbirine yakın değerlerdedir; bu nedenle, anotta Cl₂ ve O₂ karışımı toplanması beklenir. Pratikte koşullar, sadece Cl₂ gazı toplanacak şekilde ayarlanır.



Katot, indirgenme:

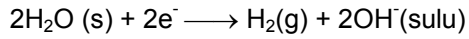


$$E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.71 \text{ V}$$



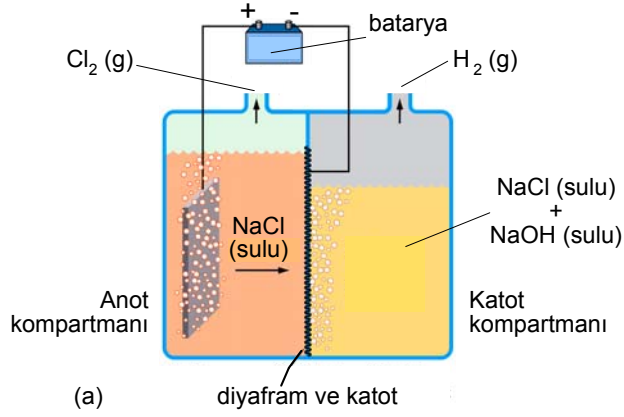
$$E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.828 \text{ V}$$

Standart elektrot potansiyelleri kıyaslandığında suyun indirgenmesi sodyum iyonlarının indirgenmesinden daha kolay olduğundan katotta toplanan tek ürün hidrojen gazıdır.

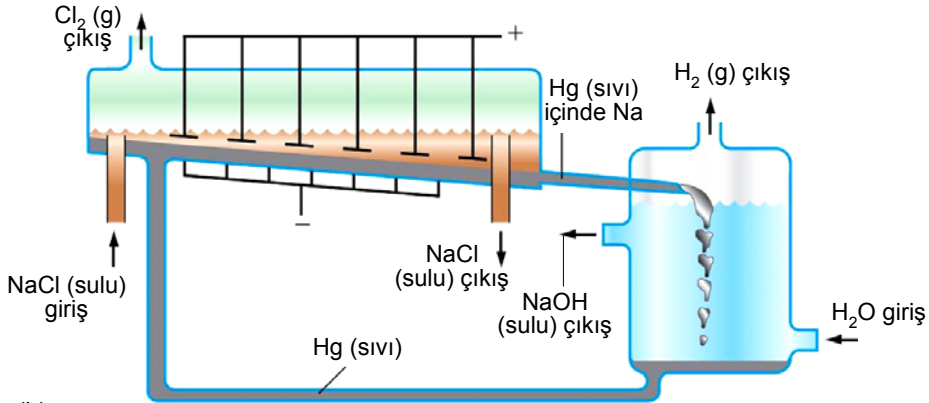


$$E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.828 \text{ V}$$

Katot çevresinde sodyum hidroksit çözeltisi meydana gelir.



http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29ecc5_chapter%2020-2.ppt#1



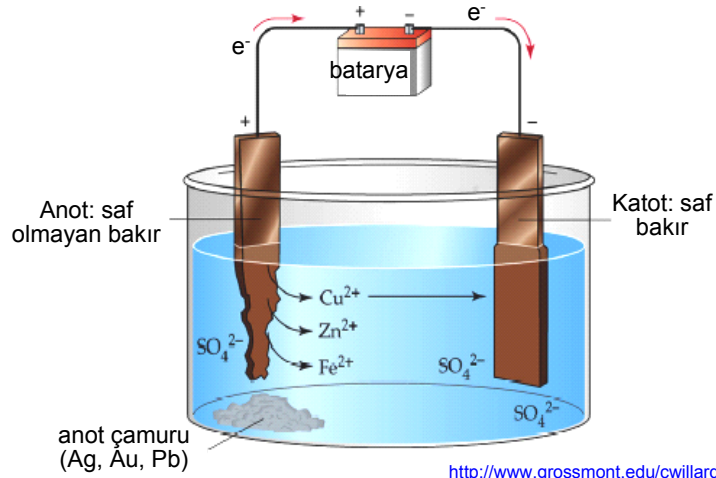
(b) http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/29ecc5_chapter%2020-2.ppt#1

(a) Bir diyafram klor-alkali hücresi, (b) civa-hücreli klor-alkali prosesi

Elektrorefinasyon (Elektrosafılaştırma)

Bakırın Elektrorefinasyonu (Safılaştırma)

Bir elektrosafılaştırma işleminde anot saf olmayan bakır metalidir. Anot bölgesinde SO_4^{2-} ve O^{2-} iyonları vardır. Anyonlar değişmez, sadece Cu atomları elektron kaybederek Cu^{+2} iyonu oluşur. Aşağıda bakırın elektrorefinasyon şeması verilmiştir.



<http://www.grossmont.edu/cwillard/chem%20110/powerpoint%20lectures/ch11%20electrochemistry.ppt#32>

Bakırın elektrorefinasyonu

Anot, yükseltgenme: $\text{Cu (k)} \longrightarrow \text{Cu}^{+2}(\text{sulu}) + 2\text{e}^-$

Katot: Saf Bakır Metalidir. Katotta Cu^{+2} ve H^+ iyonlar vardır; Cu^{+2} , elektron alarak Cu atomlarına dönüşür.

Katot, indirgenme: $\text{Cu}^{+2}(\text{sulu}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu (k)}$

Toplam reaksiyon: $\text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{CuSO}_4$

$\text{Cu (k)} + \text{Cu}^{+2}(\text{sulu}) \longrightarrow \text{Cu}^{+2}(\text{sulu}) + \text{Cu (k)}$

saf olmayan bakır

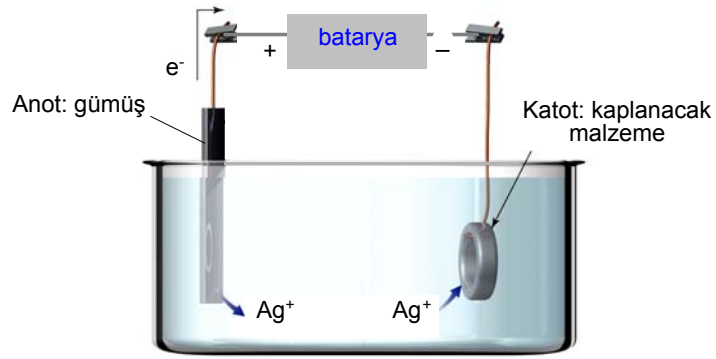
saf bakır

Safsızlık çamuru: Ag, Au, Pb

Elektrolit: Sulu bakır sülfat çözeltisi (asitlendirilmiş)

Elektrokaplama

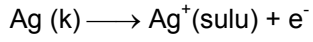
Elektrokaplama elektrik akımıyla, iletken bir malzemenin bir metal tabakasıyla kaplanmasıdır. Anot, örneğin, bir gümüş çubuk, katot kaplanacak malzeme, örneğin bir demir kaşık olabilir. Gümüş kaplama işlemi reaksiyonu basittir ve aşağıdaki gibi gösterilir.



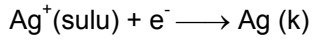
Gümüş kaplama

<http://www.grossmont.edu/cwillard/chem%20110/powerpoint%20lectures/ch11%20electrochemistry.ppt#32>

Anot reaksiyonu, oksitlenme

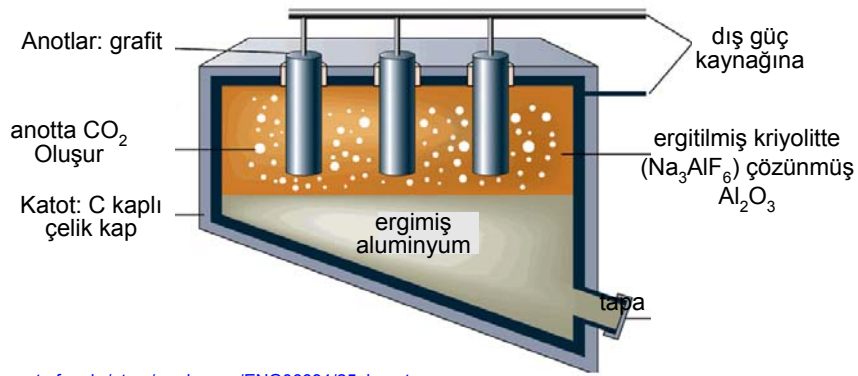


Katot reaksiyonu, indirgenme



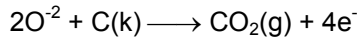
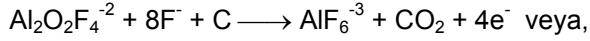
Alüminyum Rafinasyonu

Susuz Al_2O_3 2000 $^\circ\text{C}$ 'de eridiğinden elektrolitik olarak alüminyum elde edilmesi için gerekli ergimiş ortamın sağlanması zordur. Bu nedenle Al_2O_3 çok iyi bir iletken olan ergimiş kriyolit (Na_3AlF_6 , erime noktası 1012 $^\circ\text{C}$) içinde çözülür ve bu karışım elektrolizlenir. (Hall Prosesi) Anot, grafit çubuklardır, elektroliz işlemi sırasında harcanır.

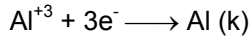
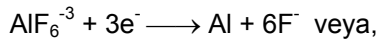


www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/25ele.ppt

Anot reaksiyonu, oksitlenme



Katot reaksiyonu, indirgenme



Hücre reaksiyonu

