

STANDART ELEKTROT POTANSİYELİ ve İSTEMLİLİK

Standart indirgenme potansiyeli büyük olan iyonun indirgenmesi, küçük olan iyonun yükseltgenmesi şeklinde gerçekleşen elektrokimyasal pil tepkimeleri kendiliğinden gerçekleştiği için istemlidir.

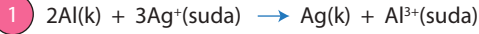
Pil potansiyeli sıfırdan büyükse (pozitif) tepkime **istemlidir**. pil potansiyeli büyüdükçe istemlilik artar.

Pil potansiyeli sıfırdan küçükse (negatif) tepkime **istemlidir**. Bu tür pillerde tepkime kendiliğinden gerçekleşmez.

$E^{\circ}_{\text{pil}} > 0$ ise pil tepkimesi istemlidir.

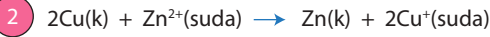
$E^{\circ}_{\text{pil}} < 0$ ise pil tepkimesi istemsizdir

Aşağıdaki pil tepkimelerinin istemli olup olmadığını inceleyelim.



Al: $E^{\circ}_{\text{yük}} = +1,662 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{pil}} = 1,662 + 0,799$
 Ag: $E^{\circ}_{\text{ind}} = +0,799 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{pil}} = +2,461 \text{ V olur.}$

E°_{pil} pozitif olduğundan tepkime istemlidir.



Zn: $E^{\circ}_{\text{ind}} = -0,763 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{pil}} = -0,763 - 0,521$
 Cu: $E^{\circ}_{\text{yük}} = -0,521 \text{ V}$ $E^{\circ}_{\text{pil}} = -1,284 \text{ V olur.}$

E°_{pil} negatif olduğundan tepkime istemsizdir.

STANDART ELEKTROT POTANSİYELİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Standart pil potansiyeli:

- Sıcaklığa,
- Yarı hücrelerin derişimine,
- Gaz bulunan elektrotlarda gazın basıncına bağlıdır.

Elektrodun kütleline, boyutuna, ve sabit derişimde çözelti hacmine bağlı değildir.

SICAKLIK ETKİSİ

Pil tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Elektrokimyasal piller düşük sıcaklıkta daha yüksek verimle çalışırlar.

Sıcaklık arttığında bütün elektrokimyasal pillerde pil potansiyeli düşer. Pil tepkimeleri denge tepkimeleridir ve sıcaklık etkisi **Le Chetalier ilkesi** ile açıklanır.

Aşağıdaki pil tepkimesine sıcaklığın etkisini inceleyelim.



$T \uparrow$ Denge yönü

Pil potansiyeli azalır.

Sıcaklık arttığında;

Tepkime sıcaklığı azaltmak için girenler yönüne kayar ve pil potansiyeli azalır.

$T \downarrow$ Denge yönü

Pil potansiyeli artar.

Sıcaklık azaldığında;

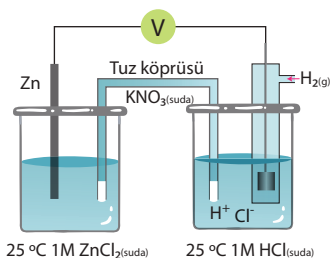
Tepkime sıcaklığı arttırmak için ürünler yönüne kayar ve pil potansiyeli artar.

BASINÇ ETKİSİ

SHE içeren galvanik pillerde hidrojen gazının basıncındaki derişim pil potansiyelini etkiler.

Basınç etkisi de **Le Chetalier ilkesi** ile açıklanır:

H_2 gazının basıncı arttığında tepkime basıncı azaltmak için girenlere kayar ve pil potansiyeli azalır. H_2 gazının basıncı azaltıldığında ise tepkime ileri yönde hareket eder ve pil potansiyeli artar.



Pil Tepkimesi:



$p \uparrow$ Denge yönü

Pil potansiyeli azalır.

Basınç arttığında tepkime basıncı azaltmak için girenler yönüne kayar ve potansiyel azalır.

Basınç azaldığında tepkime basıncı arttırmak için ürünler yönüne kayar ve potansiyel artar.

25 °C 1M ZnCl₂(suda) 25 °C 1M HCl(suda)

DERİŞİM ETKİSİ

Anotta derişim arttıkça pil gerilimi azalır. Katotta derişim arttıkça pil gerilimi artar. Derişim etkisi de **Le Chetalier Prensibi** ile açıklanır.

Al elektrodun anot, Cu elektrodun katot olduğu pil tepkimesindeki derişim etkisini inceleyelim:



ANOTTA	$[\text{Al}^{3+}] \uparrow$ Denge yönü
	Pil potansiyeli azalır.
KATOTTA	$[\text{Cu}^{2+}] \downarrow$ Denge yönü
	Pil potansiyeli artar.

Anotta Al^{3+} iyon derişimi arttığında tepkime derişimi azaltmak için girenler yönüne kayar ve pil potansiyeli azalır.

Katotta Cu^{2+} iyon derişimi arttığında tepkime derişimi azaltmak için ürünler yönüne kayar ve pil potansiyeli artar.

Derişimin deriştigi durumlar ve pil potansiyeline etkisini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

Anot Yarı Hücresi				
	Su ekleme	Su buharlaştırma	Na_2S ekleme	Çözünen ilavesi
Derişim	Azalır	Artar	Azalır	Artar
Potansiyel	Artar	Azalır	Artar	Azalır

Katot Yarı Hücresi				
	Su ekleme	Su buharlaştırma	Na_2S ekleme	Çözünen ilavesi
Derişim	Azalır	Artar	Azalır	Artar
Potansiyel	Azalır	Artar	Azalır	Artar

STANDART OLMAYAN PİLLER – NERNST EŞİTLİĞİ

25 °C'ta derişimi 1M dan farklı yarı hücrelerle hazırlanan pillere **standart olmayan pil** denir.

Standart olmayan pilin potansiyeli **Nernst Eşitliği** ile bulunur.

$E_{\text{pil}} = E^{\circ}_{\text{pil}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log Q_c$

E_{pil} : Standart olmayan pil potansiyeli

E°_{pil} : Standart pil potansiyeli

n : Alınan ya da verilen elektron sayısı

Q_c : Derişimler türünden denge sabiti aşağıdaki gibi bulunur.

$Q_c = \frac{[\text{Ürünler}]}{[\text{Girenler}]}$

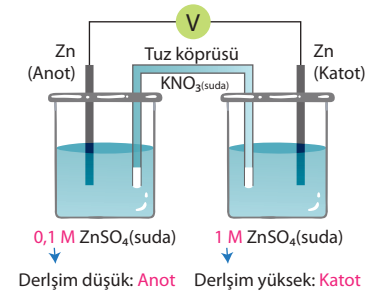
• Saf sıvı ve katılar denge bağıntısına yazılmaz.

• Derişimlerin katsayısı bağıntıda üs olarak yazılır.

DERİŞİM PİLLERİ

Elektrotları aynı, elektrolit derişimleri farklı olan elektrokimyasal pillere **derişim pili** denir.

- Bu pillerde elektrolit derişimi küçük olan yarı hücre anot, büyük olan yarı hücre katot görevindedir.
- Derişim pillerinde zamanla anot yarı hücresinin derişimi artar, katot yarı hücresinin derişimi azalır.
- Bir derişim pilinde anot ve katot yarı hücrelerinin derişimleri eşitlenince pil potansiyeli sıfır olur, pil çalışmaz.



Derişim pilinde pilin başlangıç potansiyeli:

$E_{\text{pil}} = - \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{Seyreltik}]}{[\text{Derişik}]}$

eşitliği ile bulunur.