

## 5.111 Ders Özeti #26

Yükseltgenme/İndirgenme Ders 3 Konular: Yarı Hücre Tepkimelerini Toplama ve Çıkarma,  
ve Nernst Eşitliği Bölüm 12

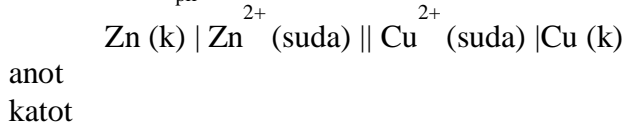
Cuma Günü materyallerinden

Standart Haller ve Pil Potansiyelleri

$$\Delta G^\circ_{\text{pil}} = -n\mathfrak{F}\Delta E^\circ_{\text{pil}}$$

$\Delta E^\circ_{\text{pil}}$  = ürünler ve reaktiflerin standart hallerinde olduğu pil potansiyeli (pil voltajı).  
 $\Delta E$  nin birimi voltur.

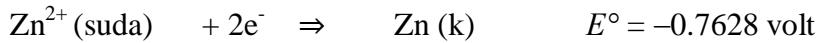
Örnek -  $\Delta E^\circ_{\text{pil}}$  değerini hesaplayınız



$$\Delta E^\circ(\text{pil}) = \text{Katottaki çift için standart indirgenme potansiyeli} - \text{Anottaki çift için standart indirgenme potansiyeli}$$

$$\Delta E^\circ(\text{pil}) = E^\circ(\text{katot}) - E^\circ(\text{anot})$$

Kitabın arkasındaki Standart **İNDİRGENME** Potansiyellerine ( $E^\circ$ ) bakınız (S.H.E' a karşı ölçülmüştür).



$$\begin{aligned} \Delta E^\circ(\text{pil}) &= E^\circ(\text{katot}) - E^\circ(\text{anot}) \\ &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(k)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(k)}) \\ &= 0.3402 - (-0.7628) = 1.103 \text{ volt} \end{aligned}$$

Elektron akışı istemli midir?

$$\Delta G^\circ_{\text{pil}} = -n\mathfrak{F}\Delta E^\circ_{\text{pil}}$$

Bu nedenle,  $\Delta E^\circ_{\text{pil}}$  pozitif ise,  $\Delta G^\circ_{\text{pil}}$  negatif olacaktır.

$\Delta G^\circ$  negatif olduğunda tepkime istemli midir?

Galvanik Pıl elektrik akımı üretmek için \_\_\_\_\_ bir kimyasal tepkime kullanan elektrokimyasal pildir.

Elektrolitik Pıl, dış devre yoluyla elektrik enerjisi kullanarak \_\_\_\_\_tepkimleri gerçekleştiren elektrokimyasal pildir.

### Özet

Pilin kendiliğinden çalışıp çalışmadığı,  $\Delta E_{\text{pıl}}$  ((+) = istemli) potansiyeli ile tayin edilebilir.

$\Delta E_{\text{pıl}}$  yarı-hücre tepkimelerinin Standart İndirgenme Potansiyellerinden ( $E^\circ$ ) hesaplanabilir.

### Standart indirgenme potansiyelinin ( $E^\circ$ ) anlamı

Büyük pozitif  $E^\circ$ , element veya bileşiğin kolayca indirgeneceği anlamına gelir

Örn.  $F_2(g) + 2e^- \Rightarrow 2F^-$   $E^\circ = +2.87$  volt ( $F_2$  ye elektron vermek kolaydır).  
pozitif  $E^\circ$ , negatif  $\Delta G^\circ$ , indirgenmeye uygun

$F_2$  iyi bir yükseltgen midir?

Büyük pozitif  $E^\circ$ , bir çiftteki yükseltgenmiş türün iyi bir yükseltgen olduğu anlamına gelir.

Büyük negatif  $E^\circ$  element veya bileşiğin zor indirgeneceği anlamına gelir

örn.  $Li^{+1} + e^- \Rightarrow Li(k)$   $E^\circ = -3.045$  volt ( $Li^{+1}$ 'e elektron vermek zordur)  
negatif  $E^\circ$ , pozitif  $\Delta G^\circ$ , indirgenmeye uygun değil

$Li^{+1}$  iyi bir yükseltgen midir?

Büyük negatif  $E^\circ$ , bir çiftteki indirgenmiş türün iyi bir indirgen olduğu anlamına gelir.

Örnek:  $2Fe^{3+}(suda) + 2I^-(suda) \Rightarrow 2Fe^{2+}(suda) + I_2(k)$  pil tepkimesi için  $\Delta E^\circ$  nedir?

denkleştirilmiş katot tepkimesi:

denkleştirilmiş anot tepkimesi:

Standart İndirgenme Potansiyelleri:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.770 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.535 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ(\text{pil}) = E^\circ(\text{katot}) - E^\circ(\text{anot})$$

=

Tepkime istemli midir?

Hangisi daha iyi yükseltgendir:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ ?

Hangisi daha iyi indirgendir:  $\text{I}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ?

Soru:  $\text{B}_{12}$  vitamini büyük bir negatif indirgenme potansiyeline sahiptir. O halde vücutta nasıl indirgenir?  $\text{B}_{12}$  vitamininin aktif olması için indirgenmesi gerekir. Kalp hastalığı ve doğum kusurlarının önlenmesinde gerekli olduğu düşünülen bir enzimin düzgün çalışması için  $\text{B}_{12}$  vitamini ve folik asit gerekir.

Günlük beslenmenizde  $\text{B}_{12}$  vitamini ve folik asiti hangi besinlerden alırsınız?  $\text{B}_{12}$  vitamini nasıl indirgenir?

---

Bugünün materyali

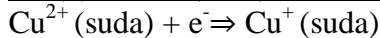
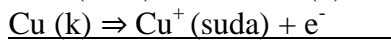
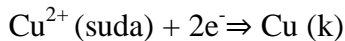
---

Yeni Yarı-Pil Tepkimesinin  $\Delta E^\circ$  Değerinin Hesaplanması için Yarı-Pil Tepkimelerinin Toplanması ve Çıkartılması

$\text{Cu}^{2+}(\text{suda}) + e^- \Rightarrow \text{Cu}^+(\text{suda})$  yarı-pil tepkimesinin  $E^\circ$  değerine ihtiyacınız varsa, ama kitaptaki çizelgede bulamıyorsanız ne yaparsınız? Buna karşılık, kitapta Cu' nun diğer tepkimelerinin  $E^\circ$  değerleri mevcuttur.

Yeni yarı-pil tepkimesini oluşturmak için  $E^\circ$  değeri bilinen yarı-pil tepkimelerini toplayıp çıkartın:

Yarı-hücre tepkimeleri:



Standart İndirgenme Potansiyelleri:

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{k})) = +0.340 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{k})) = +0.522 \text{ V}$$

ve yeni yarı-hücre tepkimesi için  $E^\circ$  değerini aşağıdaki gibi hesaplayın:

$$\Delta G^\circ_{\text{yeni}} = \Delta G^\circ_{\text{indirgenme}} - \Delta G^\circ_{\text{yükseltgenme}}$$

$$\text{veya } -n_3 \mathfrak{F} E^\circ_3 (\text{yeni}) = -n_1 \mathfrak{F} E^\circ_1 (\text{indirgenme}) + n_2 \mathfrak{F} E^\circ_2 (\text{yükseltgenme})$$

$$E^\circ_3 = \frac{n_1 E^\circ_1 (\text{indirgenme}) - n_2 E^\circ_2 (\text{yükseltgenme})}{n_3}$$

$$E^\circ_3 = \frac{(2)(0.340\text{V}) - (1)(0.522\text{V})}{(1)} = 0.158 \text{ V} = E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+)$$

### NERNST EŞİTLİĞİ

Bitmiş bir pil, pil tepkimesinin dengeye ulaştığının işaretidir. Dengeye, pilin elektrotları arasındaki potansiyel farkı sıfırdır.

Bunu anlamak için, pil potansiyelinin pil bileşimi ile nasıl değiştiğini bilmemiz gerekir.

Tepkimenin bileşenleri ve denge hakkında ne biliyoruz?

Dengeye ulaşıncaya kadar, bileşimlerin derişimi değıştikçe  $\Delta G$  nin de değıştiğini biliyoruz, dengede  $\Delta G = 0$  'dır.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta G^\circ$  ve  $\Delta E^\circ$  arasındaki ilişki hakkında ne biliyoruz?

$$\Delta G^\circ = -n \mathfrak{F} \Delta E^\circ$$

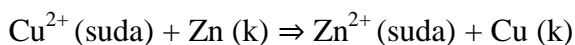
Birleştirelim:

$$-n \mathfrak{F} \Delta E = -n \mathfrak{F} \Delta E^\circ + RT \ln Q$$

$-n \mathfrak{F}$  ile bölersek:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \ln Q \quad (\text{NERNST EŞİTLİĞİ})$$

**Örnek:** İyon derişimi  $0.10 \text{ M Zn}^{2+}$  ve  $0.0010 \text{ M Cu}^{2+}$  olan bir pilin  $25^\circ \text{C}$  deki  $\Delta E$  ( pil potansiyeli, potansiyel farkı, emk) değerini hesaplayın.



Adım 1: yarı-tepkimelerin  $E^\circ$  değerlerinden  $\Delta E^\circ$  (pil) yi hesaplayın.



$$\Delta E^\circ(\text{pil}) = E^\circ(\text{katot}) - E^\circ(\text{anot})$$

$$=$$

Adım 2:  $\text{Cu}^{2+}(\text{suda}) + \text{Zn}(\text{k}) \Rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{suda}) + \text{Cu}(\text{k})$  tepkimesi için Q değerini hesaplayın.

$$Q =$$

Adım 3: n değerini bulun

Adım 4: Nernst Eşitliğini kullanın.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln Q$$

$$\Delta E = 1.103 \text{ V} - \frac{(8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{(2)(96485 \text{ C mol}^{-1})} \ln (1.0 \times 10^{-2})$$

$$\Delta E = 1.103 \text{ V} - 0.0592 = +1.044 \text{ V}$$

NOT: BİRİMLER ve SABİTLER  $1 \text{ J C}^{-1} = 1 \text{ V}$

$$25.00^\circ\text{C} \text{ de, } \frac{RT}{\mathfrak{F}} = \frac{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 0.025693 \text{ V}$$

*ln yerine log kullanılırsa*  $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \log Q$   $(2.303)(0.025693) = 0.0592 \text{ V}$  kullanın

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.025693 \text{ V}}{n} \ln Q \quad \text{VEYA} \quad \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

DENGEDE neler oluyor?

Q=?

$\Delta G$ =?

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -n\mathfrak{F}\Delta E^\circ$$

Birleştirecek:

$$-RT \ln K = -n\mathfrak{F}\Delta E^\circ$$

VEYA

$$\ln K = \frac{n\mathfrak{F}\Delta E^\circ}{RT}$$

Standart potansiyellerden K hesaplanabilir!

Şimdi biyokimya sorusunun cevabı

B<sub>12</sub> vitamini vücutta nasıl indirgenir? B<sub>12</sub> vitamini flavodoksin adı verilen bir protein ile indirgenir.

B<sub>12</sub> vitamini için  $E^\circ = -0.526 \text{ V}$

Flavodoksin için  $E^\circ = -0.230 \text{ V}$

Flavodoksin ile B<sub>12</sub> vitamininin indirgenmesi istemli midir?

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ(\text{pil}) &= E^\circ(\text{indirgenme}) - E^\circ(\text{yükseltgenme}) \\ &= E^\circ(\text{B}_{12}\text{ vitamini}) - E^\circ(\text{flavodoksin}) \\ &= -0.526 \text{ V} - (-0.230 \text{ V}) = -0.296 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = -n\mathfrak{F}\Delta E^\circ = -(1)(96485 \text{ Cmol}^{-1})(-0.296 \text{ V}) = +28.6 \text{ kJ/mol}$$

B<sub>12</sub> vitamini, flavodoksinde daha iyi bir indirgendir. Tam tersi bir durum yoksa, B<sub>12</sub> vitamininin flavodoksini indirgemesi beklenir. O halde, niçin hepimiz kalp hastası veya megaloblastik anemi olmuyoruz?

Cevap: S-adenosilmetionin, bu tepkimenin yürümesi için gereken enerjiyi sağlar. S-adenosilmetionin bölünmesinin  $\Delta G^\circ$  değeri  $-37.6 \text{ kJ/mol}$  dır.