

## پودمان دوم

# پیشگیری خوردگی در صنایع شیمیایی



فرایندهای خوردگی منجر به از بین رفتن تجهیزات و سازه‌های فلزی و اتلاف بسیار زیاد منابع انرژی و مواد می‌شود. بنابراین جلوگیری از خوردگی در صنایع شیمیایی از اهمیت زیادی برخوردار است.

## واحد یادگیری ۲

### پیشگیری خوردگی در صنایع شیمیایی

مقدمه:

فرایند خوردگی فلزات واکنشی تدریجی، خود به خودی و پیوسته است و اغلب از سطح فلز آغاز می‌شود و تا درون آن نفوذ می‌کند. کنترل خوردگی از سه جنبه ایمنی، اقتصادی و کاهش مصرف منابع طبیعی حائز اهمیت است. از آنجا که فرایند خوردگی با سرعت کم رخ می‌دهد، می‌توان با آن مقابله کرد. با این وجود هر سال خوردگی خسارات جبران‌ناپذیری را به سامانه‌های مختلف به ویژه سامانه‌های فلزی وارد می‌کند. هنرجویان در این پودمان با مفاهیم خوردگی، خسارت‌های ناشی از خوردگی، انواع محیط‌های خوردنده، آزمایش‌های خوردگی، مبانی الکتروشیمی خوردگی و انواع پیل‌های الکتروشیمیایی و انجام فعالیت‌های عملی مرتبط، خوردگی در صنایع مختلف و روش‌های جلوگیری از خوردگی آشنا می‌شوند.

### استاندارد عملکرد

به کارگیری روش‌های حفاظت از خوردگی در صنایع شیمیایی طبق دستور کار

شایستگی‌های غیر فنی مورد انتظار این پودمان عبارت‌اند از:

- ۱ اخلاق حرفه‌ای: حضور منظم و وقت شناسی، انجام وظایف و کارهای محوله - پیروی از قوانین
- ۲ مدیریت منابع: شروع به کار به موقع - مدیریت مؤثر زمان، استفاده صحیح از مواد و تجهیزات
- ۳ کار گروهی: حضوری فعال در فعالیت‌های گروهی - انجام کارها و وظایف محوله
- ۴ مستندسازی: گزارش نویسی فعالیت‌های عملی
- ۵ محاسبه و کاربست ریاضی

شایستگی‌های فنی مورد انتظار این پودمان عبارت‌اند از:

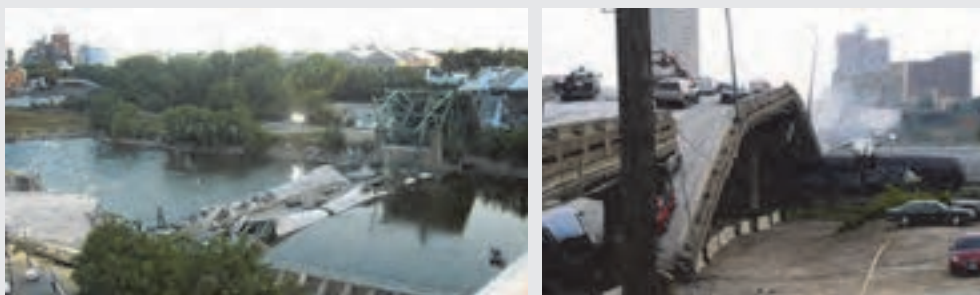
- ۱ مفاهیم خوردگی را به کار گیرند.
- ۲ پیل‌های الکتروشیمیایی را به کار گیرند.
- ۳ روش‌های جلوگیری از خوردگی را به کار برند.

## پیشگیری از خوردگی در صنایع شیمیایی

بحث‌گروهی  
۱

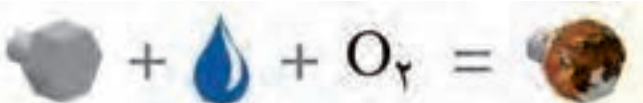


به تصویرهای زیر نگاه کنید. به نظر شما این رویدادها چرا اتفاق می‌افتند؟

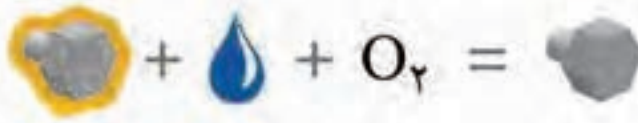


خوردگی<sup>۱</sup>، از بین رفتن یک جسم بر اثر عوامل فیزیکی و شیمیایی محیط اطراف خود تعریف می‌شود. تمام اجسام، چه فلزی و چه غیرفلزی، در طبیعت دچار تخریب و خوردگی می‌شوند. ولی خوردگی اصطلاحی است که بیشتر در مورد فلزات به کار برده می‌شود. سرعت خوردگی اجسام فلزی بسیار بیشتر از غیرفلزاتی نظیر پلاستیک، سنگ، چوب و غیره است، یکی از مثال‌های ساده خوردگی، زنگ زدن آهن است که لایه‌ای به رنگ زرد مایل به قهوه‌ای روی سطح آهن ایجاد می‌شود. در شکل ۱ مشاهده می‌شود که یک قطعه در حضور عوامل خوردنده موجود در محیط (رطوبت و اکسیژن) خورده می‌شود، ولی اگر پوشش محافظ در برابر خوردگی روی این قطعه قرار گیرد، فرایند خوردگی، به راحتی اتفاق نمی‌افتد.

قطعات بدون پوشش مناسب



قطعات با پوشش مناسب



شکل ۱- قطعه فلزی حفاظت نشده و قطعه حفاظت شده در برابر عوامل خوردنده موجود در هوا (رطوبت و اکسیژن)

جهان پیرامون ما به صورت پیوسته در حال تغییر است. این تغییرات می‌تواند سازنده و یا مخرب باشند. تمامی وسایل و تجهیزاتی که انسان با آنها سروکار دارد، مانند ساختمان‌ها، ماشین‌ها و غیره، هیچ کدام از آسیب‌های ناشی از خوردگی در امان نیستند. سالیانه هزینه و انرژی بسیاری صرف مقابله با آن می‌شود.

## فرایند خوردگی

خوردگی فرایندی خودبه‌خودی است که منجر به تولید گونه‌های پایدارتر از نظر سطح انرژی می‌شود. برای مثال، فلز آهن در محیط حاوی اکسیژن و رطوبت، آهن اکسید تولید می‌کند که در حالت طبیعی پایدارتر از فلز آهن است. همانند آهن، اغلب فلزات تمایل دارند تا به ترکیبات پایدارتر خود تبدیل شوند. فلزات در اثر خوردگی با محیط اطراف خود واکنش می‌دهند و به ترکیبات پایدار مانند اکسید، سولفید یا کربنات تبدیل می‌شوند. این فرایند تدریجی اما پیوسته است و اغلب از سطح فلز آغاز می‌شود و تا درون آن نفوذ می‌کند و از آنجا که با سرعت کم رخ می‌دهد، لذا می‌توان با آن مقابله کرد. با وجود این هر سال خوردگی خسارات جبران‌ناپذیری را به سامانه‌های مختلف به ویژه سامانه‌های فلزی وارد می‌کند. اغلب فرایندهای خوردگی در محیط‌های مایع یا گاز صورت می‌گیرند و تنها در برخی شرایط خاص، واکنش خوردگی جامد - جامد اتفاق می‌افتد. خوردگی جامد - جامد بین دو فلز در حال لغزش و ارتعاش اتفاق می‌افتد و در اثر سایش حفره و شیار ظاهر می‌شود. این نوع خوردگی در اجزای موتورها، قطعات خودرو و اجزایی که به هم متصل شده‌اند، و یا در تماس هستند، مشاهده می‌شود. خوردگی در هر نوع و در هر شرایط، در مقیاس اتمی و مولکولی رخ می‌دهد که با چشم غیرمسلح (بدون میکروسکوپ) قابل مشاهده نیست. بنابراین بررسی عملی خوردگی در این مقیاس امکان‌پذیر نیست.

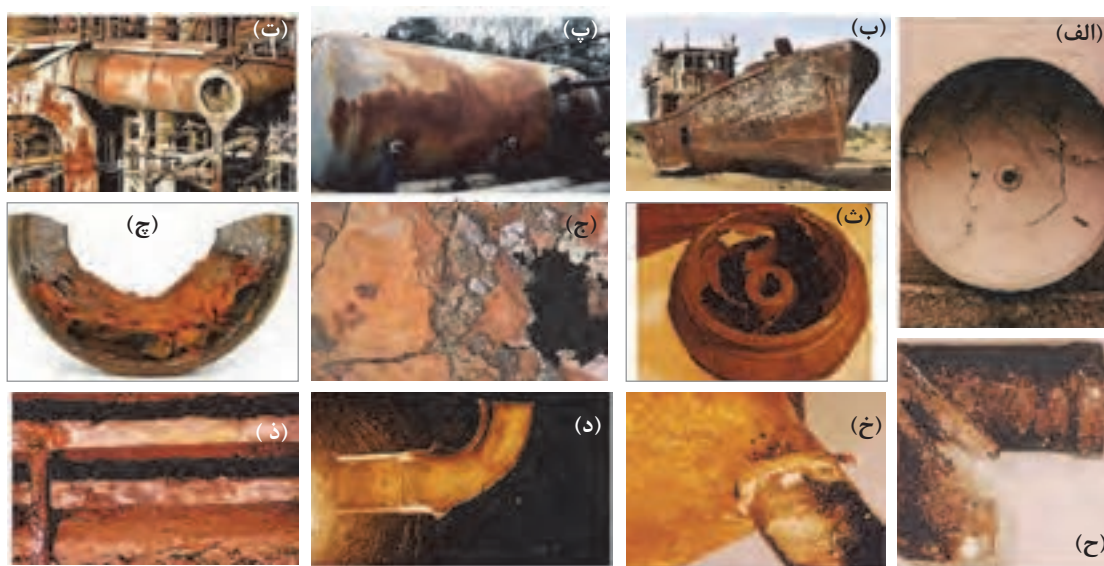
### خسارت‌های ناشی از خوردگی

کنترل خوردگی از سه جنبه ایمنی، اقتصادی و کاهش منابع طبیعی حائز اهمیت است. تجهیزات، ماشین‌آلات و قطعات در کارخانجات در اثر خوردگی شکسته می‌شوند که علاوه بر خسارت مالی، خسارات جانی نیز در پی می‌تواند داشته باشد. در زیر به چند مثال خوردگی در صنایع اشاره می‌شود:

- 1 زنگ زدن فولاد و چدن در تانک‌ها و لوله‌های آب صنایع مختلف و سازه‌های مستقر در آب دریاها مانند سکوها و پایه پل‌ها و اسکله‌ها؛
- 2 نشت آب از سامانه لوله‌کشی‌های فلزی ساختمان‌های مسکونی در اثر سوراخ‌شدگی و ترک‌های ناشی از پوسیدگی؛
- 3 خوردگی فلزات مس، آلومینیم و چدن در سامانه‌های خنک‌کننده؛
- 4 خوردگی آلیاژها در فرایندهای شیمیایی مانند آلیاژهای پایه آهن، مس و نیکل؛
- 5 خوردگی آگزوز خودرو در اثر تماس فلز با گازهای حاصل از احتراق؛
- 6 خوردگی پره‌های توربین‌های گازی در اثر تماس با گازهای داغ ناشی از احتراق؛
- 7 تخریب سازه‌های بتنی و سنگی در اثر واکنش با رطوبت و آلودگی‌های اسیدی موجود در هوا از قبیل اکسیدهای گوگرد و نیتروژن.

از نظر ایمنی نیز باید مسائل خوردگی دقت شود که آلاینده‌های سمی فلزات سنگین وارد مواد غذایی و دارویی نشود، به خصوص وقتی که واکنشگاه‌های با فشار بالا برای تولید مواد غذایی و دارویی استفاده می‌شوند، جنس داخلی واکنشگاه‌ها باید از موادی انتخاب شوند که دچار خوردگی نشوند.

خوردگی سبب کاهش منابع طبیعی می‌شود. برای مثال، فولاد از سنگ آهن به دست می‌آید، لذا برای تولید فولاد بیشتر، سنگ آهن بیشتری از معدن‌ها استخراج می‌شود و مقدار سنگ آهن به شدت در طبیعت کاهش می‌یابد. به علاوه هزینه‌های زیادی برای تبدیل آن به فولاد خام و محصولات فولادی صرف می‌شود؛ بنابراین کاهش مقدار خوردگی سبب کاهش زیان اقتصادی و حفاظت از منابع ملی می‌شود. نمونه‌هایی از خوردگی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- الف) خوردگی فایبرگلاس تقویت شده با PVC، ب) خوردگی کشتی توسط آب دریا، پ) خوردگی در هوا، ت) خوردگی در صنعت نفت، ث) پمپ چدن با سرعت بالا: که با ورود تصادفی اسید که سرعت بالا در پمپ آسیب خوردگی را تشدید کرده است، ج) اکسایش در دمای بالا و ایجاد خوردگی، چ) خوردگی در سامانه‌های آب‌باش، ح) زهکش آب باران از جنس آلومینیم، به‌طور معمول مقاوم در برابر خوردگی، که با پیچیده شدن سیم مسی در اطراف آن یک پیل گالوانی ایجاد شده است، خ) خوردگی در موتور وسایل نقلیه با ایجاد سوراخ‌های اطراف لوله مخزن بنزین و خطر نشت آن، د) خوردگی در یک زانوی مسی، ذ) خوردگی شدید لوله‌های تحت فشار گاز.

### محیط‌های خورنده

نوع خوردگی، واکنش‌های خوردگی و سرعت خوردگی مواد به شدت تحت تأثیر محیط اطراف آنها قرار دارد. آب، خاک، جو و گازهای خشک جزء محیط‌هایی هستند که در مطالعات خوردگی بسیار حائز اهمیت هستند که به هر یک از آنها اشاره خواهد شد.

آب: بسیاری از سازه‌های مهم نظیر مخازن آب گرم و سرد، لوله‌ها، اتصالات، شیرها، پمپ‌ها، مبدل‌های گرمایی، دیگ‌های بخار، توربین‌ها، کشتی‌ها، ساختمان‌ها و سازه‌های ساحلی و... در معرض خوردگی ناشی از آب قرار دارند.

در سامانه‌هایی که آب در مدار بسته در گردش است، مانند پکیج‌های سرمایشی و گرمایشی، خوردگی پس از مدتی متوقف می‌شود. علت را توضیح دهید.

عامل‌هایی که روی خوردگی فلزات در محیط‌های آبی مؤثر هستند عبارت‌اند از:

- ۱ غلظت اکسیژن حل شده
- ۲ دما
- ۳ مقدار pH
- ۴ نمک‌های معدنی حل شده در آب
- ۵ مواد آلی
- ۶ جلبک‌ها و باکتری‌ها
- ۷ شدت جریان آب (و بی‌آب)

در زمینه تک‌تک عامل‌های مؤثر بر خوردگی فلزات در محیط‌های آبی آن‌ها تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.

تحقیق کنید  
۱



آب دریا الکترولیتی است که به صورت طبیعی حاوی غلظت بالایی از نمک‌های مختلف به‌ویژه سدیم کلرید است، به همین دلیل یکی از خورنده‌ترین محیط‌های طبیعی برای فلزات به حساب می‌آید. در شکل ۳ نمونه‌هایی از خوردگی آب دریا نشان داده شده است.



شکل ۳- نمونه‌هایی از خوردگی آب دریا

### خاک:

بسیاری از تأسیسات فلزی در زیر زمین مدفون هستند و در معرض تأثیر خورنده خاک قرار دارند. برای مثال، در اثر خوردگی لوله‌های اصلی آبرسانی و فاضلاب ساخته شده از فولاد و چدن، مقدار زیادی از محتویات آنها در اثر نشست هدر می‌رود. سوراخ شدن لوله‌های فولادی انتقال گاز طبیعی دفن شده در زیر زمین در اثر فرایند خوردگی می‌تواند باعث آتش‌سوزی شده و منفجر شوند (شکل ۴).

برخی دیگر از خسارات خوردگی در خاک عبارت‌اند از:

الف) مخازن فولادی نفت و بنزین که در زیر زمین نگهداری می‌شوند باید از خوردگی محافظت شوند تا نشست آنها به محیط زیست آسیب نزنند.

ب) خوردگی در پایه دکل‌های انتقال نیرو، علاوه بر هزینه‌های مستقیم تعمیر خسارات خوردگی و نیز احتمال فروافتادن دکل‌های فشار قوی به سبب خوردگی، می‌تواند منجر به آشفته‌گی جدی در توزیع برق یک منطقه شود.



ج) تیرهای فولادی تأسیسات، مثل پل‌ها و سازه‌هایی که درون خاک قرار دارند، مستعد خوردگی و فروریختن می‌باشند. عوامل مؤثر بر خوردگی خاک عبارت‌اند از: رطوبت، مقدار pH خاک، پتانسیل اکسایش - کاهش<sup>۱</sup>، حضور نمک‌ها، فعالیت میکروبی و غیره.



شکل ۴- نمونه‌ای از خوردگی لوله‌های دفن شده

#### جو:

خوردگی جوی عبارت از خوردگی مواد در تماس با هوا و آلودگی‌های خودروها و کارخانجات صنعتی است. آلودگی‌های گازهای خروجی خودروها، پالایشگاه‌ها و نیروگاه‌ها عمدتاً از گازهای گوگردیوکسید یا گوگرد تریوکسید و انواع اکسیدهای نیتروژن و کربن مونوکسید هستند که در اثر تماس با رطوبت هوا سبب ایجاد باران‌های اسیدی می‌شوند. باران‌های اسیدی سبب از بین رفتن بسیاری از ساختارهای فلزی موجود در فضای آزاد مثل قطعات فلزی مورد استفاده در ساختمان‌ها مانند نمای ساختمان، درها، چارچوب‌ها، پنجره‌ها، نودان‌ها و شیروانی‌ها و همچنین قطعات فلزی پل‌ها، دکل‌های برق و بدنه خودروها می‌شوند (شکل ۵).



شکل ۵- نمونه‌هایی از خوردگی جوی

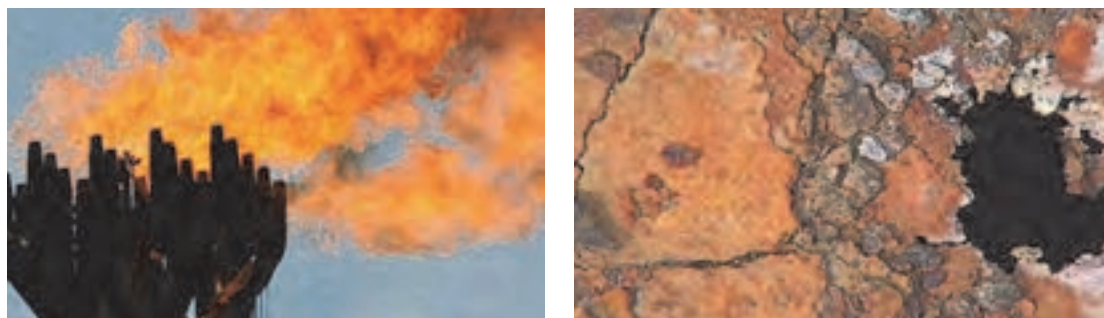
در زمینه طبقه‌بندی خوردگی جوی و طبقه‌بندی جوی‌ها بر حسب شدت خوردگی آنها، تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.

تحقیق کنید  
۲



## گازهای خشک:

واکنش بین فلز و هوا یا اکسیژن در غیاب فاز آبی، سبب اکسایش سطح فلز می‌شود. افزایش دما نقش مهمی در فرایند اکسایش ایفا می‌کند. اغلب خوردگی‌های این دسته در دماهای بالا چشمگیر و محسوس می‌شود: بنابراین به خوردگی دمای بالا نیز معروف است (شکل ۶). آلیاژهای مورد استفاده در توربین‌های گازی، موتورهای جت، کوره‌های صنایع پالایش و پتروشیمی مواردی هستند که نیاز به انتخاب آلیاژ مناسب و طراحی دقیق در دماهای بالا دارند. اکسیژن، بخار گوگرد، کلر و آمونیاک گونه‌هایی هستند که حتی در شرایط خشک سبب خوردگی فلزات می‌شوند.



شکل ۶- نمونه‌هایی از خوردگی در دمای بالا

## فعالیت عملی ۱



### مقایسه محیط‌های خورنده در خوردگی قطعات آهنی

مواردی که قبل از انجام آزمایش خوردگی باید مورد توجه قرار گیرد:

#### ۱- آماده کردن قطعات فلزی:

پرداخت کاری به وسیله سنباده یک روش ساده برای تمیز کردن سطح نمونه است. چنانچه رسوبات موجود بر روی سطح، بسیار ضخیم باشند، ابتدا باید با استفاده از روش‌های مکانیکی مانند کاردک زدن، سائیدن با سنباده خشن، شن‌پاشی و یا روش‌های شیمیایی (استفاده از حلال‌ها و مواد شیمیایی) سطح نمونه را تمیز کرده و سپس تمیزکاری با سنباده را انجام داد.

در تمام این مراحل از گرم شدن بیش از حد نمونه در اثر سایش جلوگیری شود. به‌منظور اجتناب از آلوده شدن نمونه‌ها با چربی پوست دست، از تماس با انگشتان باید جلوگیری شود.

نکته



#### ۲- اندازه‌گیری و توزین قطعات تمیز شده:

قطعات آماده شده برای هر آزمایش، باید به‌طور دقیق با ترازوی با دقت  $\pm 0.01$  گرم توزین شوند و اندازه دقیق آنها توسط کولیس تعیین شود. بعد از توزین و تعیین اندازه، باید بلافاصله برای انجام آزمایش در محیط خورنده قرار گیرد؛ در غیراین صورت در خشکانه قرار داده شود.



### ۳- آماده کردن محیط‌های مختلف خورنده

- باید توجه داشت که قطعه فلزی به طور کامل در تماس با محیط خورنده باشد و از پوشاندن آن پرهیز شود.
- نمونه‌ها باید طوری در محیط قرار گیرند که قابل دسترس باشند.
- از نگه داشتن قطعه با گیره‌هایی که در محیط خورده می‌شوند، جلوگیری شود.

### ۴- زمان آزمایش:

مدت زمانی که هر قطعه در محیط خورنده قرار می‌گیرد، بسیار مهم است. معمولاً در زمان‌های اولیه سرعت خورده شدن فلز بسیار زیاد است و سپس کاهش می‌یابد. یک روش متداول، انجام ۵ دوره ۴۸ ساعته است پس از انجام آزمایش ۵ دوره هر ۴۸ ساعت یک‌بار توسط هنرجویان مشاهده و عکس گرفته شود و برای هر دوره محلول‌های تازه تهیه شده با محلول قبلی جایگزین شود. به هنگام گزارش نتایج خوردگی، باید زمان آزمایش ذکر شود.

### ۵- سرعت خوردگی:

سرعت خوردگی را می‌توان با توجه به میزان کاهش وزن، تغییر ضخامت سطح و یا برحسب عمق حفره‌ها، وقتی که جسم در محیط خورنده قرار گرفته باشد، بیان کرد.

با توجه به این‌که میزان خورده شدن یک جسم در محیط خورنده به مدت زمان تماس آن با محیط خورنده بستگی دارد، بنابراین خوردگی را با سرعت خوردگی که در آن تأثیر زمان نیز لحاظ شده است، بیان می‌کنند. میزان خورده شدن یک جسم در یک محیط به سطح تماس آن بستگی دارد (با افزایش سطح تماس خوردگی افزایش می‌یابد)؛ بنابراین، بیان سرعت خوردگی برحسب میزان کاهش جرم بر واحد سطح در واحد زمان، تأثیر سطح را بهتر نشان می‌دهد.

نظر به اینکه عمر هر قطعه با سرعت نازک شدن (کاهش ضخامت) آن پیش‌بینی می‌شود، در بیشتر موارد برای بیان سرعت خوردگی، ضخامت خورده شدن فلز برحسب میزان کاهش جرم بر حسب واحد زمان است، که با واحد هزارم اینچ در سال (mpy) بیان می‌شود. یکی از روش‌های ساده برای تخمین سرعت خوردگی فلز، استفاده از آزمون غوطه‌وری است. در این آزمون، فلز به‌طور کامل در محیط خورنده قرار داده می‌شود، سپس از روی تغییرات وزن فلز، سرعت خورده شدن از معادله ۱ تعیین می‌گردد:

$$R = \frac{534W}{DAT} \quad \text{معادله ۱}$$

$W$  = اختلاف جرم اولیه و نهایی پس از آزمون خوردگی برحسب میلی‌گرم (mg)،  $D$  = چگالی فلز برحسب گرم بر سانتی‌متر مکعب ( $\text{g/cm}^3$ )،  $A$  = مساحت سطح برحسب اینچ مربع ( $\text{in}^2$ )،  $T$  = زمان تماس فلز با محیط برحسب ساعت (h)،  $R$  = سرعت خوردگی برحسب هزارم اینچ در سال (mpy)

عوامل مؤثر بر سرعت خوردگی را نام ببرید.

پرسش ۲



## ۶- تفسیر آزمایش‌های خوردگی:

مطالعات خوردگی همیشه باید در برهه‌های مخصوص نوشته شود؛ اعم از اینکه بررسی خوردگی در محل کار قطعه و یا بررسی‌های آزمایشگاهی باشد. این کار سبب می‌شود تا هنگام بررسی نتایج، تمام جزئیات آزمایش در دسترس باشند.

ارائه گزارش‌های خوردگی باید شامل چه جزئیاتی باشد؟ در این باره تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.

تحقیق کنید  
۳



از آنجا که بیشتر سازه‌های احداث شده از جنس فولاد هستند، در این آزمایش تأثیر عوامل بسیار ساده و عمده طبیعی مانند آب و اکسیژن، بر روی خوردگی فولاد بررسی می‌شوند.

**وسایل مورد نیاز:** قطعه آهنی به ضخامت ۱ تا ۲ میلی‌متر، به طول ۴ و عرض دو سانتی متر (۷ عدد)، لوله آزمایش بزرگ (۷ عدد)

### روش کار:

**۱** هفت قطعه آهنی آماده کنید. بهتر است کلیه قطعات دارای اندازه یکسان و عاری از پلیسه و لبه‌های برنده باشند. پیش از شروع آزمایش، باید قطعه فلزی عاری از اکسیدهای سطحی، آلودگی‌ها و چربی شود. طبق دستور زیر، ۷ عدد از قطعات را تمیز کنید و ۱ عدد را همان گونه‌ای که است، نگه دارید. بدین منظور ابتدا قطعات را با استون شست‌وشو دهید تا هر گونه مواد روغنی، چربی و گریس موجود پاک شود. قطعه را توسط یک گیره فلزی بگیرید و توسط استن بشوید. پس از شست‌وشو با آب مقطر آب‌کشی کنید و قطعه را در هیدروکلریدریک اسید یا سولفوریک اسید ۱۰ درصد دستکم به مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور کنید. با این عمل کلیه اکسیدهای سطح فلز پاک می‌شود. قطعه را با کمک گیره بگیرید و خارج کنید و با آب مقطر بشوید. سپس خشک کنید و تا شروع آزمایش در یک محیط خشک مانند خشکانه نگهداری کنید.

**۲** هفت بشر حجم ۲۰۰ میلی‌لیتری آماده کنید و به ترتیب زیر، محیط‌های خورنده را آماده نمایید و قطعه‌های آهنی را مطابق دستور زیر در آنها قرار دهید:

بشر ۱: قطعه آهنی تمیز شده کاملاً غوطه‌ور در آب شهری

بشر ۲: قطعه آهنی تمیز شده کاملاً غوطه‌ور در آب شهری جوشیده و عاری از اکسیژن محلول

بشر ۳: قطعه آهنی تمیز شده کاملاً غوطه‌ور در آب مقطر جوشیده و عاری از اکسیژن محلول

بشر ۴: قطعه آهنی تمیز نشده کاملاً غوطه‌ور در آب شهری

بشر ۵: قطعه آهنی تمیز شده تا نصف غوطه‌ور در آب شهری

بشر ۶: قطعه آهنی تمیز در آب نمک ۵ درصد

بشر ۷: قطعه آهنی تمیز در لوله خالی

**۳** نتایج را پس از یک هفته بررسی کنید از نمونه‌ها عکس بگیرید. آزمایش را در ۴ دوره با محلول‌های تازه تهیه شده را تکرار نمایید (دقت کنید در طول یک هفته حجم آب بشرها به خصوص بشرهای باز پایین نیاید) و نتایج را ثبت کنید.

شایان ذکر است، به دلیل اینکه از نظر عملیاتی امکان این اندازه‌گیری‌ها برای هنرجو وجود ندارد، بهتر است هنرجویان در هفته بعدی که وارد آزمایشگاه می‌شوند اندازه‌گیری‌ها را انجام دهند.

نکته



**۴** مشاهدات خود را گزارش کنید.



الف) در هر مورد علت اصلی خوردگی را مشخص کنید و واکنش‌های مربوط را بنویسید.  
 ب) تفاوت‌های عمده بین بشرها را مشخص کنید.  
 پ) کدام روش برای حفاظت از قطعه آهنی در مقابل خوردگی مناسب‌تر است؟  
 ت) با مقایسه لوله‌های ۱ و ۲ تأثیر اکسیژن محلول را بر خوردگی توضیح دهید.

## فعالیت عملی ۲



### اثر pH آب بر خوردگی قطعات آهنی

مواد مورد نیاز: هیدروکلریک اسید ۰/۱ نرمال، سود ۰/۱ نرمال، ۷ عدد قطعه آهنی  
 وسایل مورد نیاز: pH متر، ترازوی دقیق الکترونیکی، کولیس

#### روش کار:

- ۱ ابتدا محلول‌های آبی با pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴ را با استفاده از هیدروکلریک اسید و سود ۰/۱ نرمال با حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه کنید.
- ۲ قطعات آهنی آماده و تمیز شده با اندازه‌های یکسان را مطابق روش شرح داده شده در آزمایش ۱ تمیز کنید. قطعات آماده و تمیز شده با اندازه یکسان را در هر محلول طوری قرار دهید که کاملاً در آن فرو روند.
- ۳ پس از گذشت ۴ ساعت هر قطعه را خارج کنید، با آب مقطر بشویید و خشک کنید و حداقل به مدت دو ساعت در خشکانه قرار دهید. سپس طول، عرض و جرم آن را یادداشت کنید.
- ۴ قطعات را دوباره در محلول تازه قرار دهید و پس از یک هفته هر قطعه را از محلول خارج کنید عملیات بالا را تکرار کنید.
- ۵ نتایج به دست آمده را در جدولی مشابه جدول زیر یادداشت کنید.

ردیف	pH محلول	جرم اولیه (g)	جرم نهایی پس از ۴ ساعت (g)	اختلاف جرم پس از ۴ ساعت (g)	سرعت خوردگی (mpy) از ۴ ساعت	جرم نهایی پس از یک هفته (g)	اختلاف جرم پس از یک هفته (g)	سرعت خوردگی (mpy) از یک هفته
۱	۲							
۲	۴							
۳	۶							
۴	۸							
۵	۱۰							
۶	۱۲							
۷	۱۴							



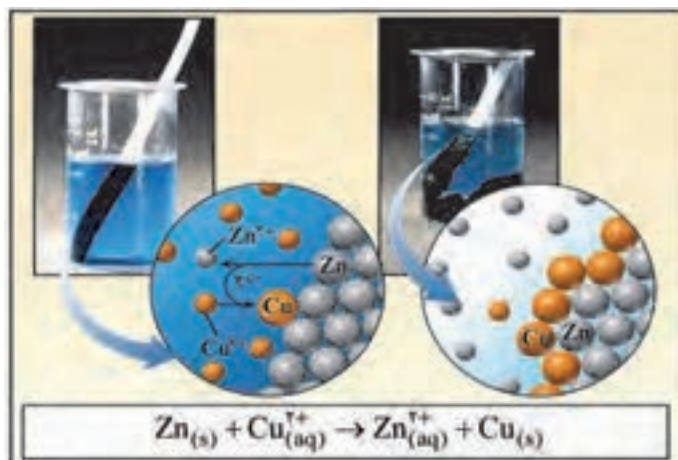
الف) آیا تغییر رنگی در محلول‌ها و یا قطعات آهنی دیده می‌شود؟  
 ب) نمودار اختلاف جرم آهن را برحسب pH پس از گذشت ۴ ساعت و یک هفته رسم کنید.  
 پ) نمودار سرعت خوردگی آهن را برحسب pH پس از گذشت ۴ ساعت و یک هفته رسم نمایید. با توجه به محاسبات سرعت خوردگی در فعالیت آزمایشگاهی ۱، چه تفاوتی در نمودار مشاهده می‌شود؟ چرا؟  
 ت) چرا نمودار سرعت خوردگی آهن برحسب pH هنگامی که واکنش در ظرف در باز یا در بسته انجام شود، متفاوت خواهد بود.  
 ث) نمودار تغییرات سرعت خوردگی برحسب pH چگونه است؟

## مبانی الکتروشیمی خوردگی

فرایند خوردگی یکی از فرایندهای الکتروشیمیایی است که در آن مبادله الکترون صورت می‌گیرد. این دسته از واکنش‌ها، واکنش‌های الکتروشیمیایی نامیده می‌شوند. بر این اساس لازم است برای آشنایی با موضوع خوردگی، معرفی پیل‌ها<sup>۱</sup> و تعادل الکتروشیمیایی صورت گیرد.

### ماهیت الکتریکی واکنش‌های اکسایش - کاهش

الکتروشیمی شاخه‌ای از علم شیمی است که به مطالعه واکنش‌هایی می‌پردازد که در آنها مبادله الکترون صورت می‌گیرد؛ بنابراین در یک واکنش الکتروشیمیایی یک گونه وجود دارد که الکترون می‌گیرد و یک گونه دیگر که الکترون از دست می‌دهد. گونه‌ای که الکترون می‌گیرد، کاهش می‌شود و عدد اکسایش آن کاهش می‌یابد. گونه دیگر که الکترون از دست می‌دهد، اکسید می‌شود و عدد اکسایش آن افزایش می‌یابد؛ بنابراین یک واکنش الکتروشیمیایی شامل دو نیم‌واکنش، اکسایش و کاهش است.  
 واکنش‌های الکتروشیمیایی نظیر واکنش‌های شیمیایی می‌توانند خودبه‌خودی<sup>۲</sup> و یا غیرخودبه‌خودی<sup>۳</sup> باشند.



شکل ۷- واکنش الکتروشیمیایی خودبه‌خودی قطعه روی در محلول مس سولفات

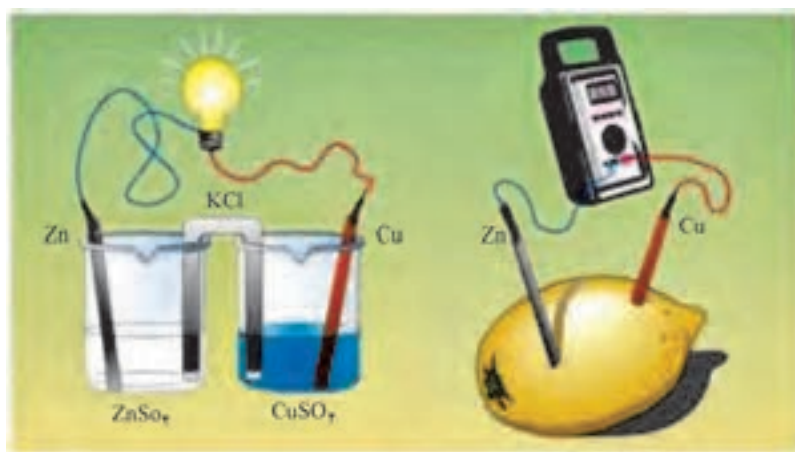
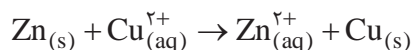
یک واکنش خودبه‌خودی واکنشی است که بدون نیاز به عامل محرک خارجی (اعمال جریان یا پتانسیل الکتریکی از طریق مدار خارجی) انجام می‌شود. شکل ۷ خورده شدن قطعه روی را در محلول مس سولفات و تشکیل مس فلزی نشان می‌دهد.

۱- Cells

۲- Spontaneously

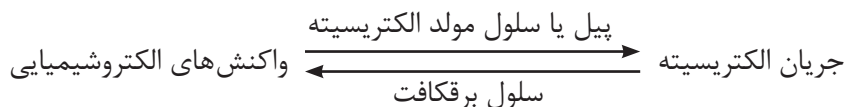
۳- Non-Spontaneously

پیلی که در آن واکنش الکتروشیمیایی خود به خودی صورت می‌گیرد و با انجام واکنش شیمیایی، انرژی الکتریکی تولید می‌شود، پیل مولد جریان الکتریسته یا پیل گالوانی<sup>۱</sup> (ولتائی<sup>۲</sup>) نامیده می‌شود. مدار خارجی پیل گالوانی علاوه بر سیم‌های رسانای حامل جریان، می‌تواند شامل ولت‌سنج، لامپ و... باشد. در این پیل آند قطب منفی و کاتد قطب مثبت است. به عنوان نمونه اگر در واکنش زیر الکترون‌های جدا شده از فلز روی ابتدا از یک مدار الکتریکی عبور کنند و سپس به یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  برسند، پیل‌های الکتروشیمیایی ولتایی یا گالوانی ساخته می‌شود (شکل ۸).



شکل ۸- نمای ساده‌ای از یک پیل مولد جریان الکتریسته

در واکنش غیر خود به خودی، یک عامل محرک خارجی باعث انجام آن می‌شود. به پیل الکتروشیمیایی که در آن واکنش غیر خودبه‌خودی انجام می‌شود، پیل برقکافت<sup>۳</sup> (الکترولیز) گفته می‌شود که مدار خارجی آن شامل یک منبع تغذیه<sup>۴</sup> و یا یک باتری است که به پیل، جریان الکتریکی اعمال می‌کند تا باعث انجام واکنش غیر خود به خودی شود. در اینجا برای انجام واکنش الکتروشیمیایی مورد نظر، انرژی الکتریکی مصرف می‌شود. در این نوع از پیل‌ها کاتد، قطب منفی و آند، قطب مثبت است؛ لذا به‌طور کلی می‌توان نوشت:

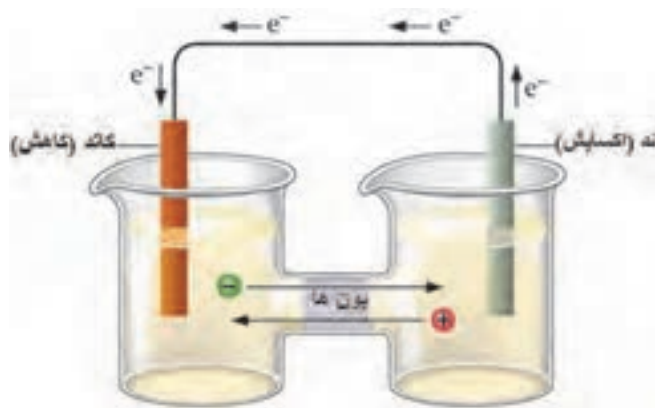


- ۱- Galvanic Cell
- ۲- Voltaic Cell
- ۳- Electrolysis Cell
- ۴- Power Supply



## قواعد زیر را در مورد پیل‌های مولد الکتریسیته و پیل‌های برکافت باید به خاطر سپرد:

- ۱ واکنش آندی از نوع اکسایش و واکنش کاتدی از نوع کاهش است.
- ۲ در الکترولیت، آنیون‌ها (یون‌های با بار منفی) به سمت آند و کاتیون‌ها (یون‌های با بار مثبت) به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند.
- ۳ درون پیل دو الکترود قرار دارد که هر دو از اجسام رسانا (گرافیت یا فلز) ساخته شده‌اند. الکترودی که در آن، نیم‌واکنش اکسایش صورت می‌گیرد، آند و الکترودی که نیم‌واکنش کاهش بر روی آن صورت می‌گیرد، کاتد نام دارد.
- ۴ در یک پیل گالوانی الکترودها در آند تولید می‌شوند و از طریق مدار خارجی به سمت کاتد حرکت می‌کنند لذا جهت جریان از قطب منفی (آند) به سمت قطب مثبت (کاتد) در نظر گرفته می‌شود (شکل ۹).

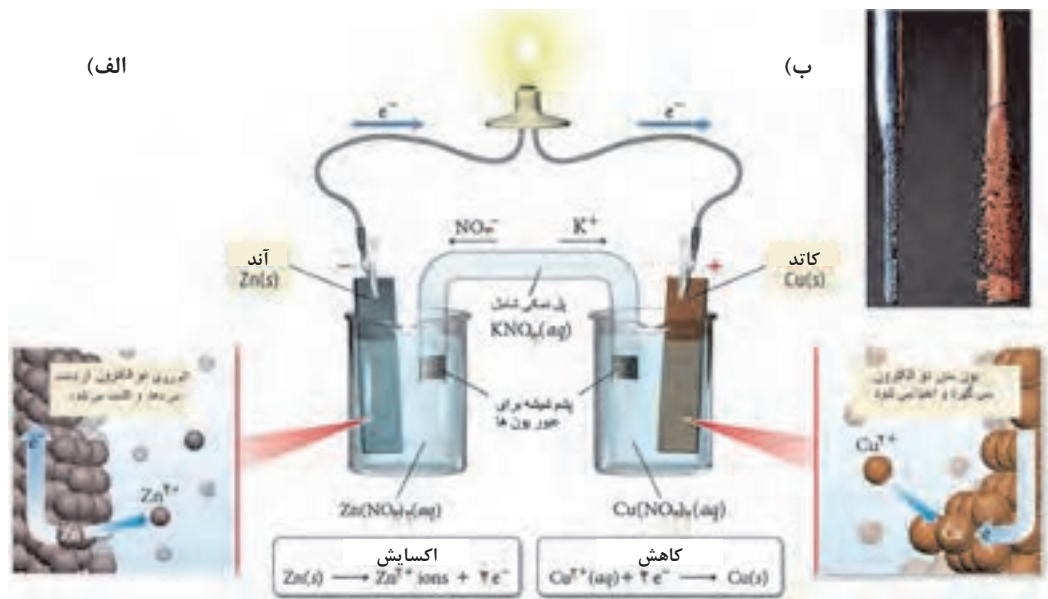


شکل ۹- نمایی از یک پیل مولد الکتریسیته

یک پیل الکتروشیمیایی گالوانی، با توجه به تغییرات وزن الکترودها (کاهش وزن آند و افزایش وزن کاتد)، نسبت بین تعداد کاتیون‌ها و آنیون‌ها در هر یک از مناطق کاتدی و آندی به هم می‌خورد؛ به نحوی که در منطقه آندی تعداد کاتیون‌های  $Zn^{2+}$  و در منطقه کاتدی تعداد آنیون‌های  $SO_4^{2-}$  افزایش می‌یابد. برای برقراری تعادل یونی در مناطق کاتدی و آندی از محلول پتاسیم نیترات به عنوان پل نمکی استفاده می‌شود که محلول‌های دو الکترود توسط آن به هم مرتبط هستند. پیل گالوانی فوق را به صورت زیر نشان می‌دهند:



علامت || به مفهوم استفاده از پل نمکی است. طبق قرارداد، در نمایش پیل‌های الکتروشیمیایی، همیشه آند را در سمت چپ و کاتد را در سمت راست می‌نویسند. پیل مورد نظر را پیل دانیل<sup>۱</sup> گویند (شکل ۱۰). واکنش کلی پیل دانیل مشابه واکنشی است که با قرار دادن میله‌ای از جنس روی در محلول مس سولفات (شکل ۱۰) انجام می‌شود، با این تفاوت که این واکنش در پیل دانیل در دو ظرف جداگانه انجام می‌شود.



شکل ۱۰- الف) نمایی از پیل دانیل (ب) واکنش روی - مس در پیل دانیل

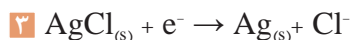
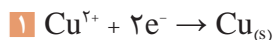
دلیل اصلی جداگانه نگه‌داشتن دو محلول مس سولفات و روی سولفات چیست؟

پرسش ۵

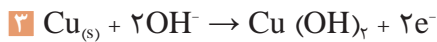
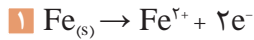


## نیروی محرکه پیل‌های الکتروشیمیایی

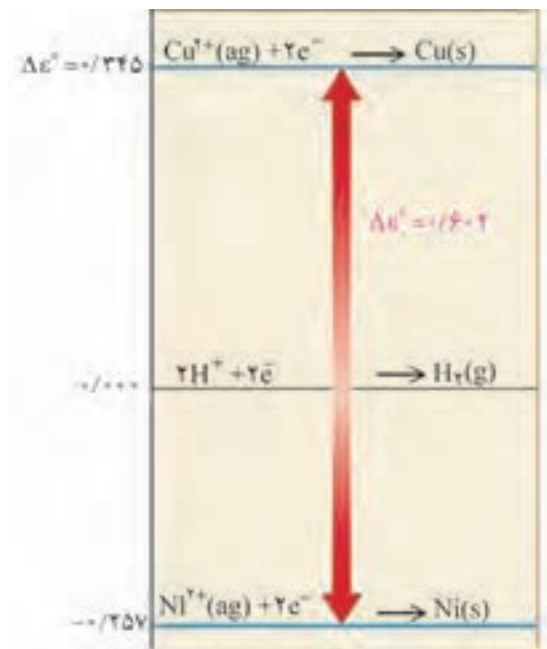
هر پیل الکتروشیمیایی شامل دو الکترود و یک محلول الکترولیت است که درون یک ظرف جاسازی شده است. هر یک از الکترودها تمایل خاصی به گرفتن و از دست دادن الکترون دارند که به پتانسیل الکترود معروف است. تمایل الکترودها در گرفتن و از دست دادن الکترون نسبی است؛ یعنی ممکن است یک الکترود خاص در کنار یک الکترود تمایل به جذب الکترون داشته باشد و در کنار الکترود دیگر تمایل به از دست دادن الکترون داشته باشد (شکل ۱۱). به هر حال قدرت الکترون‌دهندگی و الکترون‌گیرندگی تمام الکترودها یکسان نیست. الکترودی که تمایل نسبی آن برای گرفتن الکترون بیشتر باشد، به عنوان کاتد، و الکترودی که تمایل نسبی آن به گرفتن الکترون کمتر باشد، به عنوان آند شناخته می‌شود. هر چقدر اختلاف قدرت الکترودها در گرفتن و از دست دادن الکترون بیشتر باشد، واکنش کلی پیل بهتر انجام می‌شود و در نتیجه کارایی پیل بیشتر است. همان‌طور که اشاره شد یک واکنش الکتروشیمیایی از دو نیم‌واکنش آندی (اکسایش) و کاتدی (کاهش) تشکیل شده است. در زیر به چند مثال از این واکنش‌ها اشاره می‌کنیم:



نمونه‌هایی از نیم‌واکنش‌های آندی:



تمایل هر یک از این نیم‌واکنش‌ها برای انجام شدن با بقیه متفاوت است و در عمل برای بیان میزان تمایل هر نیم‌واکنش برای انجام شدن، از کمیت پتانسیل الکترودی استفاده می‌شود. در شکل ۱۱ تمایل الکترون‌دهندگی و الکترون‌گیرندگی برای مس و نیکل با هم مقایسه شده است. پتانسیل کاهش نیکل بسیار کمتر از مس است پس نیکل الکترون‌دهنده و مس در مقایسه با آن الکترون‌گیرنده است.



شکل ۱۱- مقایسه پتانسیل کاهش الکترودی مس و نیکل نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن

- ۱ در یک الکترود، پتانسیل اکسایش و کاهش از نظر کمی برابرند، ولی علامت‌های آنها مخالف است.
- ۲ پتانسیل الکترودی در شرایط استاندارد (شرایط استاندارد دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، غلظت گونه‌های محلول  $1\text{M}$  مولار و گونه‌های گازی شکل با فشار جزئی  $1\text{atm}$  است) را پتانسیل الکترودی استاندارد گویند و آن را با  $E_0$  یا  $E_0$  نشان می‌دهند.

نکته



جدول‌های پتانسیل الکترودی بر اساس پتانسیل کاهش یا پتانسیل اکسایش مرتب شده‌اند. جدول ۱ بر اساس پتانسیل کاهش استاندارد ارائه شده است. باید توجه داشت برای به‌دست آوردن پتانسیل اکسایش کافی است که اعداد جدول در یک منفی ضرب شود. نیروی محرکه هر پیل طبق معادله ۲ از اختلاف پتانسیل الکترودی کاتد و آند محاسبه می‌شود.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \quad \text{معادله ۲}$$

$E_{\text{cell}}^{\circ}$ : پتانسیل پیل (نیروی محرکه پیل) بر حسب ولت،  $E_{\text{C}}^{\circ}$ : پتانسیل کاهش استاندارد کاتد و  $E_{\text{a}}^{\circ}$ : پتانسیل کاهش استاندارد آنود است.

جدول ۱- پتانسیل کاهش استاندارد (دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، غلظت گونه‌های  $1/0$  مولار) برخی فلزات مشهور

نیم واکنش	$\varepsilon$ (V)	نیم واکنش	$\varepsilon$ (V)
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	۲٫۸۷	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	۰٫۴۰
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	۱٫۹۹	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	۰٫۳۴
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	۱٫۸۲	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	۰٫۲۷
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	۱٫۷۸	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	۰٫۲۲
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	۱٫۷۰	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	۰٫۲۰
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	۱٫۶۹	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	۰٫۱۶
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	۱٫۶۸	<b><math>2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2</math></b>	<b>۰٫۰۰</b>
$2\text{e}^- + 2\text{H}^+ + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	۱٫۶۰	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-۰٫۰۳۶
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	۱٫۵۱	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-۰٫۱۳
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	۱٫۵۰	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-۰٫۱۴
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	۱٫۴۶	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-۰٫۲۳
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	۱٫۳۶	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-۰٫۳۵
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	۱٫۳۳	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-۰٫۴۰
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	۱٫۲۳	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-۰٫۴۴
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	۱٫۲۱	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-۰٫۵۰
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	۱٫۲۰	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-۰٫۷۳
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	۱٫۰۹	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-۰٫۷۶
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	۱٫۰۰	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-۰٫۸۳
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	۰٫۹۹	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-۱٫۱۸
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	۰٫۹۶	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-۱٫۶۶
$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	۰٫۹۵۴	$\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^-$	-۲٫۲۳
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	۰٫۹۱	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-۲٫۳۷
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	۰٫۸۰	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-۲٫۳۷
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	۰٫۸۰	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-۲٫۷۱
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	۰٫۷۷	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-۲٫۷۶
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	۰٫۶۸	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-۲٫۹۰
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	۰٫۵۶	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-۲٫۹۲
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	۰٫۵۴	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-۳٫۰۵
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	۰٫۵۲		

در هنگام نوشتن معادله شیمیایی پیل‌ها، به منظور تعیین جهت انجام واکنش کلی پیل، باید الکترودها و نیم‌واکنش‌های مربوط به گونه‌ای انتخاب شوند که الکترودی با تمایل نسبی گیرندگی الکترون بیشتر به عنوان کاتد، و الکترودی که تمایل به دهنده‌گی الکترون دارد، به عنوان آند به کار رود. در این صورت واکنش کلی پیل در جهت نوشته شده خود به خودی و نیروی محرکه پیل مثبت است؛ در غیر این صورت؛ واکنش نوشته شده غیرخود به خودی و نیروی محرکه پیل هم منفی است.

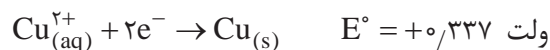
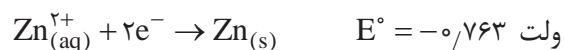
### مثال ۱:

اگر پیلی با الکترودهایی از جنس مس (Cu) و روی (Zn) طراحی شده باشد، باتوجه به پتانسیل کاهش استاندارد (جدول ۱):

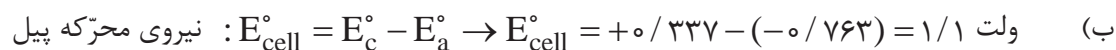
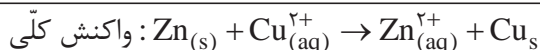
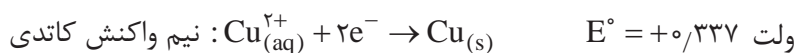
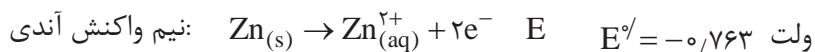
الف) نیم واکنش‌های کاتدی، آندی و واکنش کلی پیل را بنویسید.  
ب) نیروی محرکه پیل را محاسبه کنید.

### پاسخ:

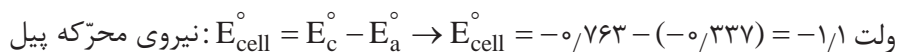
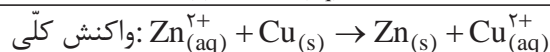
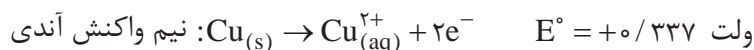
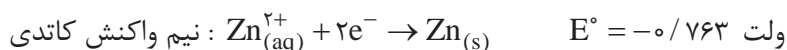
الف)



با مقایسه پتانسیل کاهش روی و مس  $E_{\text{zn}}^{\circ} < E_{\text{cu}}^{\circ}$  می‌توان گفت نیم‌واکنش آندی مربوط به روی، نیم واکنش کاتدی کاهش مس است.



در مثال قبل، اگر کاتد روی و آند مس در نظر گرفته شود، خواهیم داشت:

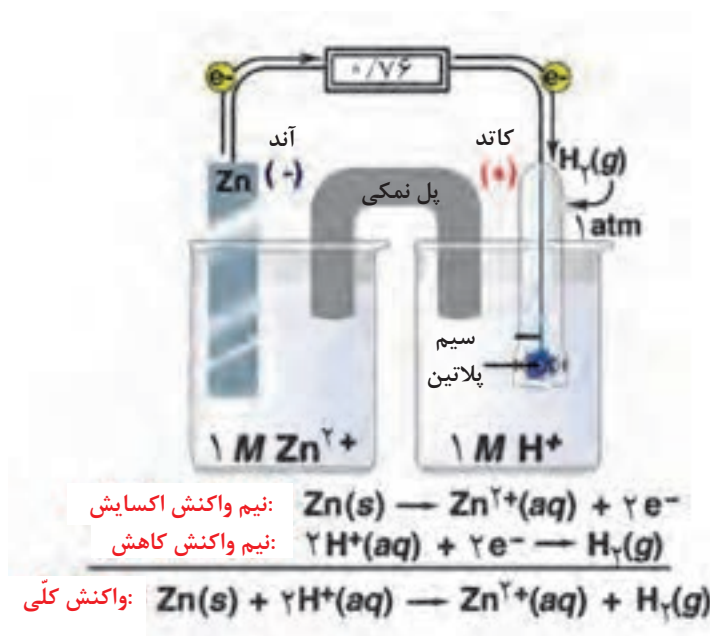




در این حالت، واکنش به صورت غیر خود به خودی است و با عبور جریان الکتریکی قابل انجام است. این پدیده در صفحه‌های بعد، تحت عنوان پیل برقکافت پیگیری خواهد شد.

### پتانسیل استاندارد الکترودها:

برای محاسبه نیروی محرکه پیل‌های الکتروشیمیایی، به پتانسیل‌های اکسایش و کاهش الکترودی نیاز است. تعیین پتانسیل‌های الکترودی برای هر الکترودها جداگانه امکان پذیر نیست، زیرا انجام نیم‌واکنش‌های آنها به تنهایی میسر نیست. به همین منظور، الکترودی به عنوان مرجع و پتانسیل آن به عنوان مبنا برگزیده می‌شود تا بتوان پتانسیل الکترودهای دیگر را نسبت به آن سنجید. مطابق قرارداد بین‌المللی، الکترودهیدروژن به عنوان مرجع و پتانسیل کاهش آن در حالتی که مواد واکنش دهنده و محصولات در شرایط استاندارد باشند، به عنوان مبنا و برابر با صفر انتخاب شده است. شرایط استاندارد برای پیل‌ها زمانی فراهم است که غلظت گونه‌های محلول ۱/۰ مولار و گونه‌های گازی شکل با فشار جزئی ۱/۰ atm و دمای ۲۵°C باشد. برای تعیین پتانسیل استاندارد الکترودهای دیگر در شرایط استاندارد باید پیلی طراحی شود که کاتد آن هیدروژن و آند آن الکترودهیدروژن باشد. از آنجا که پتانسیل کاهش استاندارد الکترودهیدروژن برحسب قرارداد صفر است، پس نیروی محرکه این پیل برابر پتانسیل اکسایش الکترودهیدروژن است. برای مثال اگر مطابق شکل ۱۲ در شرایط استاندارد پیلی با کاتد هیدروژن و آند روی طراحی شود، نیروی محرکه پیل برابر ۰/۷۶ ولت خواهد بود که این مقدار پتانسیل اکسایش الکترودهی برابر ۰/۷۶ ولت خواهد بود.



شکل ۱۲- الکترودهیدروژن در تعیین پتانسیل الکترودی روی

## مثال ۲:

پتانسیل‌های کاهش استاندارد الکترودهای مس و آهن به ترتیب برابر  $+0/۳۳۷$  و  $-0/۴۴$  ولت است. چنانچه این دو الکترودها در طراحی یک پیل الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گیرند: الف) کدام یک از این دو الکترودها کاتد است؟ ب) ولتاژ (نیروی محرکه) پیل چقدر است؟ ج) نیم‌واکنش‌ها و معادله کلی پیل چگونه است؟

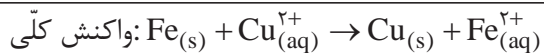
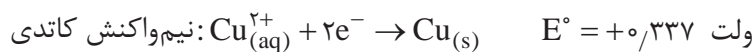
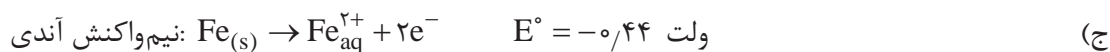
### پاسخ:

الف) باتوجه به پتانسیل‌های کاهش استاندارد الکترودها می‌توان نتیجه گرفت که الکتروده آهن آند و الکتروده مس نقش کاتد را دارد، زیرا در این شرایط پتانسیل کاهش استاندارد آهن کمتر است و الکترون‌دهنده خواهد بود و مس، نقش الکترون‌گیرندگی دارد.

ب)

$$\text{ولت } E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = +0/۳۳۷ - (-0/۴۴) = +0/۷۷۷$$

نیروی محرکه پیل



باتوجه به پتانسیل‌های کاهش استاندارد (جدول ۱)، نیم‌واکنش‌ها، واکنش کلی، نیروی محرکه پیل با الکترودهای مس و نقره در شرایط استاندارد را مشخص کنید.

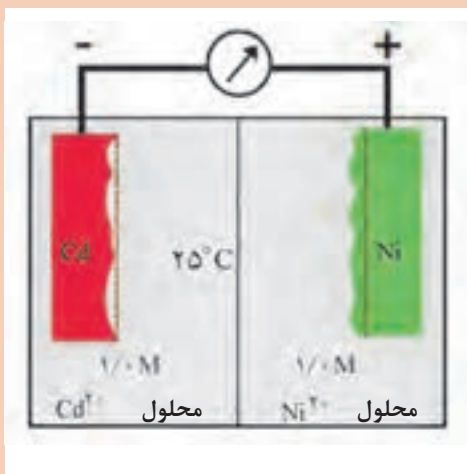
تمرین ۱



تمرین ۲



شکل روبه‌رو یک پیل گالوانی را نشان می‌دهد. کاتد، آند، نیم‌واکنش‌های کاتدی و آندی، واکنش کلی، نیروی محرکه پیل و نماد پیل را مشخص کنید.



نمایی از یک پیل گالوانی

## رابطه نیروی محرکه پیل و غلظت گونه‌ها (معادله نرنست)

بیشتر پیل‌های الکتروشیمیایی در شرایطی غیر از حالت استاندارد کار می‌کنند که دارای نیروی محرکه‌ای برابر  $E$  هستند که با نیروی محرکه پیل در شرایط استاندارد ( $E^\circ$ ) یکسان نیست. برای به دست آوردن پتانسیل کاهش در شرایط غیراستاندارد، یعنی غلظت  $C$  و دمای  $T$ ، از رابطه نرنست (معادله ۳) استفاده می‌شود:

$$E = E^\circ - \frac{2.3RT}{nF} \log Q, \quad Q = \frac{[\text{حاصل ضرب غلظت محصولات به توان ضرایب}]}{[\text{حاصل ضرب غلظت مواد اولیه به توان ضرایب}]}$$

معادله ۳

$E$ : پتانسیل الکتروود یا پیل بر حسب ولت

$E^\circ$ : پتانسیل استاندارد الکتروود یا پیل بر حسب ولت

$R$ : ثابت عمومی گازها برابر  $\frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol.k}}$

$T$ : دمای مطلق (کلوین)

$n$ : تعداد الکترون‌های شرکت کننده در نیم‌واکنش موازنه شده

$F$ : عدد فاراده و مقدار آن  $96487$  (یا  $96500$ ) کولن

با قراردادن مقادیر عددی کمیته‌های فوق در معادله نرنست، در دمای  $25^\circ \text{C}$ ، معادله ۴ به دست می‌آید:

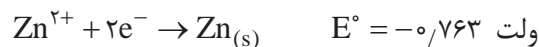
$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

معادله ۴

### مثال ۳

پتانسیل کاهش الکتروود روی را که غلظت یون‌های در آن  $0.1$  مولار باشد، را در دمای  $25^\circ \text{C}$  به دست آورید.

پاسخ:



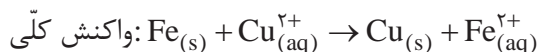
$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q \Rightarrow E_{\text{Cl}} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0.763 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = -0.7926 \text{ ولت}$$

### مثال ۴:

پتانسیل‌های کاهش استاندارد الکتروودهای مس و آهن به ترتیب برابر  $+0.337$  و  $-0.44$  ولت است. واکنش پیل را بنویسید و مقدار پتانسیل آن را در شرایط استاندارد و در حالتی که در دمای  $25^\circ \text{C}$ ، غلظت یون مس  $0.1$  مولار و غلظت یون آهن  $0.1$  مولار باشد، محاسبه کنید.

پاسخ:

باتوجه به جدول پتانسیل کاهش استاندارد، داریم:  $E_{\text{Fe}}^{\circ} < E_{\text{Cu}}^{\circ}$ . پس در الکتروود آهن واکنش اکسایش و الکتروود مس واکنش کاهش انجام می‌دهد. آهن آند یا قطب منفی و مس کاتد یا قطب مثبت است. در شرایط استاندارد، داریم:



$$\text{ولت } E_{\text{cell}} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.337 - (-0.44) = +0.777$$

در شرایط غیراستاندارد برای محاسبه نیروی محرکه پیل از معادله نرنست استفاده می‌شود:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \rightarrow E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.777 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = +0.7474 \text{ ولت}$$

تمرین ۳



پتانسیل کاهش الکتروود حاصل از قرارگرفتن یک قطعه پلاتین در محلولی که غلظت یوهای  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  به ترتیب برابر  $2/10$  و  $0.2/10$  مولار است در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  چقدر است؟

تمرین ۴



اگر پتانسیل کاهش الکتروود ( $0.1/10$  مولار)  $\text{Sn}^{2+}$  و ( $x$  مولار)  $\text{Sn}^{4+}$  در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، برابر  $0.20916$  ولت باشد، غلظت یون های  $\text{Sn}^{4+}$  در این شرایط چقدر است؟

مثال ۵:

واکنش پیل دانیل (مثال ۱) را در حالتی که در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، غلظت یون مس  $0.5/10$  مولار و غلظت یون روی  $0.8/10$  مولار باشد، محاسبه کنید.

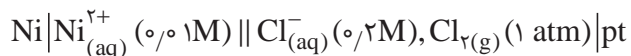
پاسخ:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q, \quad Q = \frac{[\text{P}]^a [\text{O}]^b}{[\text{M}]^a [\text{N}]^b} \rightarrow E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

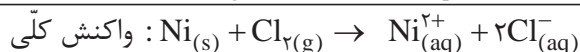
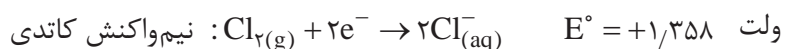
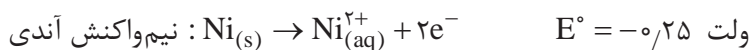
$$= 1.1 - 0.0296 \log \frac{0.8}{0.5} = 1.09 \text{ ولت}$$

### مثال ۶:

نیروی محرکه پیل زیر را در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  مشخص کنید:



پاسخ:



پتانسیل پیل در شرایط استاندارد:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = +1.358 - (-0.25) = +1.608 \text{ ولت}$$

پتانسیل پیل در شرایط ذکر شده:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \rightarrow E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

$$= +1.608 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.1 \times (0.2)^2}{1} = +1.708 \text{ ولت}$$

تمرین ۵



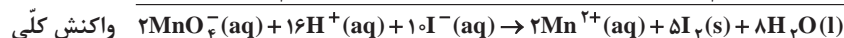
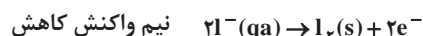
نیروی محرکه پیل زیر را در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  مشخص کنید:







الکترودها در پیل‌های الکتروشیمیایی عموماً دو نقش دارند: در واکنش‌های الکتروشیمیایی پیل شرکت می‌کنند و تکمیل مدار الکتریکی و هدایت الکترون‌ها را به عهده دارند. این‌گونه الکترودها را الکترودهای فعال گویند. اگر الکترودهای فقط هدایت جریان الکترونی را به عهده داشته باشند و در واکنش الکتروشیمیایی نقش نداشته باشند (مثل الکترودهای کربن در پیل ولتایی شکل زیر)، الکترودهای غیرفعال نامیده می‌شوند.



پیل ولتایی با الکترودهای غیرفعال

### فعالیت عملی ۳



#### اثر ناخالصی‌های فلزی بر خوردگی قطعات آهنی

وسایل موردنیاز: قطعه آهنی به ضخامت ۱ تا ۲ میلی‌متر، به طول ۴ و عرض ۲ سانتی‌متر ۳ عدد، بشر، ۴ عدد، ورق گالوانیزه مشابه قطعه آهنی یک عدد، سیم مسی و سیم لحیم (۶۰٪ قلع و ۴۰٪ سرب)

#### روش کار:

- ۱ ابتدا مطابق دستور کار شماره ۱، قطعه‌های آهنی را چربی‌گیری و زنگ‌بری کنید. ورق گالوانیزه را تنها چربی‌گیری کنید.
- ۲ قطعه‌های آماده شده را مطابق دستور زیر در بشرهای مختلف قرار دهید:
  - بشر ۱: قطعه گالوانیزه (پوشش روی) که یک طرف آن با سوهان خراشیده شده و کاملاً غوطه‌ور در آب شهری
  - بشر ۲: قطعه آهنی تمیز شده که نوار مسی دور آن پیچیده شده و کاملاً غوطه‌ور در آب شهری
  - بشر ۳: قطعه آهنی تمیز شده که به وسیله سیم لحیم (۶۰٪ قلع و ۴۰٪ سرب) پیچیده شده و کاملاً غوطه‌ور در آب شهری
  - بشر ۴: قطعه آهنی تمیز در لوله خالی
- ۳ نتایج را پس از یک هفته بررسی کنید و از نمونه‌ها عکس بگیرید.

پوشش ۶



الف) در هر مورد علت اصلی خوردگی را مشخص کنید و واکنش‌های مربوطه را بنویسید.  
ب) در کدام مورد پیل الکتروشیمیایی تشکیل می‌شود؟  
پ) آند و کاتد را در موارد تشکیل پیل مشخص کنید.  
ت) تفاوت‌های عمده بین بشرها را مشخص کنید.  
ث) کدام روش برای حفاظت از قطعه آهنی در مقابل خوردگی مناسب‌تر است؟  
ج) واکنش رخ داده در بشرهای ۲ و ۳ را با هم مقایسه کنید.  
چ) سرعت خوردگی را در هر مورد محاسبه کنید.

تحقیق کنید  
۴



در مورد انواع خوردگی تحقیق کرده و در کلاس ارائه کنید.

بیشتر بدانید



### الکترودهای مورد استفاده در مطالعات خوردگی:

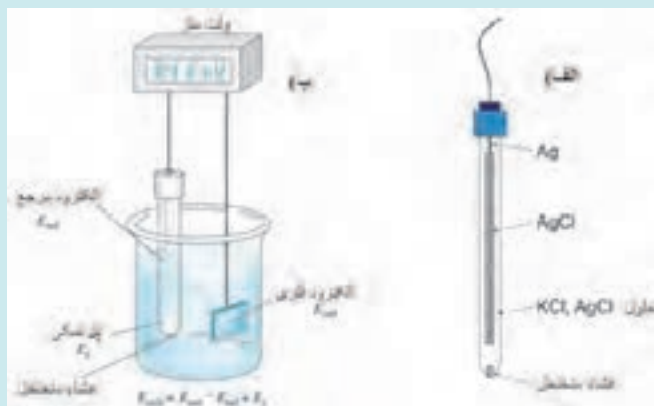
به‌طور کلی الکترودهای مورد استفاده در مطالعات خوردگی شامل الکتروُد مرجع<sup>۱</sup>، الکتروُد کمکی<sup>۲</sup> و الکتروُد کار<sup>۳</sup> به شرح زیر است:

**الکتروُد مرجع:** الکتروُدی است که پتانسیل آن همواره ثابت است و با قرار گرفتن در محلول‌های مختلف تغییری در پتانسیل آن، به‌وجود نمی‌آید. بنابراین، چون پتانسیل الکتروُد مرجع مقدار ثابت و معینی است، با اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین الکتروُد مرجع و الکتروُد فلزی، پتانسیل الکتروُد فلزی محاسبه می‌شود. یکی از متداول‌ترین الکتروُد‌ها، الکتروُد مرجع نقره/نقره کلرید است. شکل صفحه بعد ساختار الکتروُد نقره/نقره کلرید و طرح کلی یک پیل الکتروشیمیایی برای تعیین غلظت یون فلزی را با استفاده از الکتروُد مرجع نشان می‌دهد.

۱- Reference Electrode

۲- Auxiliary Electrode

۳- Working Electrode



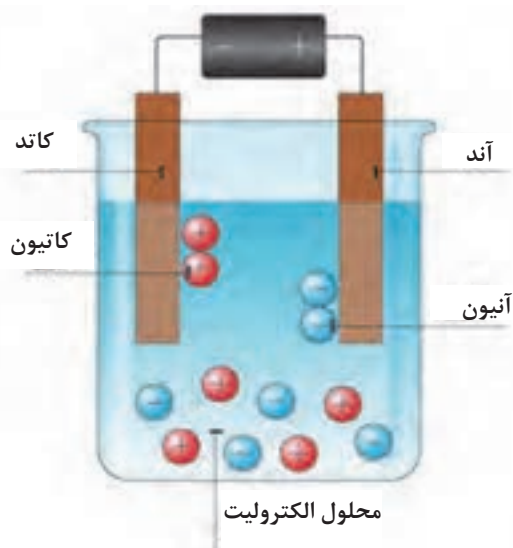
الف) الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید  
ب) نمایش تعیین غلظت یک یون با استفاده از الکتروود مرجع

**الکتروود کار:** الکتروودی است که در واکنش‌های الکتروشیمیایی به عنوان کاتد یا آند عمل کرده و واکنش مورد نظر توسط آن انجام می‌شود. در مطالعات خوردگی فلز مورد بررسی نقش الکتروود کار را به عهده دارد.

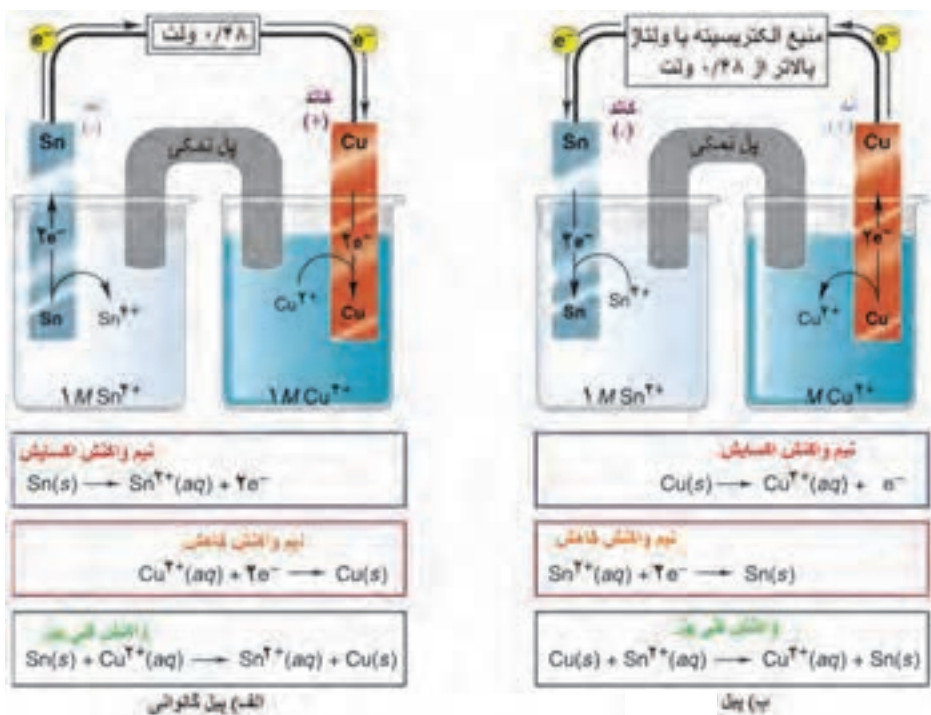
**الکتروود کمکی:** در یک پیل الکتروشیمیایی، به الکتروودی که جهت تکمیل مدار الکتریکی به کار می‌رود و تأمین کننده الکترون است، الکتروود کمکی گفته می‌شود. این الکتروود معمولاً از جنس فلزات بی اثر مانند پلاتین است.

### پیل برقکافت (الکتروولیز)

همان‌طور که گفته شد، پدیده‌ای که در آن با به کار بردن جریان الکتریکی در محلول، واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد، فرایند برقکافت نامیده می‌شود. این فرایند عکس پیل‌های مولد الکتروشیمیایی است. شکل ۱۳ اجزای اصلی یک پیل برقکافت را نشان می‌دهد. جریان برق مستقیم (DC) را می‌توان به کمک یک باتری یا یک سوکننده جریان تأمین کرد. تیغه‌هایی که جریان الکتروشیمیایی را وارد محلول می‌کنند، الکتروود نام دارند. الکتروودی که به قطب مثبت باتری متصل می‌شود و نیم‌واکنش اکسایش انجام می‌دهد، **آند** است و الکتروودی که به قطب منفی باتری متصل است و نیم‌واکنش کاهش در آن انجام می‌شود، **کاتد** است. در نتیجه این واکنش‌ها، موادی در الکتروودها آزاد می‌شوند. محلولی که آند و کاتد در آن قرار دارند و حاوی یون‌های مثبت و منفی است، **الکتروولیت** نامیده می‌شود. در طول مدت برقکافت، کاتیون‌ها به سمت کاتد و آنیون‌ها به سمت آند حرکت کرده و در واکنش‌های اکسایش و یا کاهش شرکت می‌کنند. واکنش‌های انجام شده در پیل‌های برقکافت، به ماهیت محلول، جنس الکتروودها، حلال و مواد موجود در محلول بستگی دارد. در شکل ۱۴ جدول ۲ مقایسه پیل‌های مولد جریان الکتروشیمیایی و برقکافت نشان داده شده است.



شکل ۱۳- نمایی از یک پیل برقکافت



شکل ۱۴- مقایسه عملکرد پیل‌های گالوانی و پیل‌های برقکافت