



فصل دوم

پیشگیری خوردگی در صنایع شیمیایی

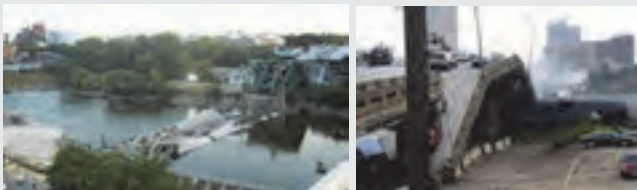


در این فصل هنرجویان با راهبردهای پیشگیری خوردگی در صنایع شیمیایی آشنا می‌شوند. آموزش این فصل به صورت تدریس نظری و عملی پیش‌بینی شده است. در این فصل کاربرد پیل‌های الکتروشیمیایی (مبانی پیل الکتروشیمیایی، عدد اکسایش، آند، کاتد، الکترولیت، اکسایش و کاهش، موازنه واکنش‌ها)، انجام دادن برق کافت و روش‌های جلوگیری از خوردگی آموزش داده می‌شود. سپس به فراخور امکانات و تجهیزات موجود در هنرستان‌ها، فعالیت‌های عملی ساده و قابل اجرا آورده شده است. بنابراین لازم است که هنرآموزان محترم با تقسیم‌بندی هنرجویان کلاس به گروه‌های مختلف ۳ تا ۴ نفره و با آموزش و راهنمایی‌های دقیق گروه‌های دانش‌آموزی، به‌طور مستقیم در فرایند یاددهی و یادگیری مشارکت مؤثر داشته باشند. هنرآموزان گرامی توجه داشته باشند که در فرصت‌های یادگیری پیش‌بینی شده به شایستگی‌های غیرفنی این واحد یادگیری مانند اخلاق حرفه‌ای (وقت‌شناسی، حضور منظم و به موقع، انجام دادن وظایف و کارهای محول و پیروی از قوانین کارگاهی)، کار گروهی (حضور فعال در فعالیت‌های گروهی، انجام دادن کارها و وظایف محول) و مستندسازی (گزارش نویسی فعالیت‌های کارگاهی) توجه ویژه داشته باشند.

مرحله ۱: به کارگیری مفاهیم خوردگی

فعالیت ساخت یافته ۱: بیان مفهوم خوردگی با استفاده از بحث گروهی و تصویر

به تصویرهای زیر نگاه کنید، به نظر شما این رویدادها چرا اتفاق می‌افتند؟ پاسخ: این فرایندها نتیجه پوسیده شدن و از بین رفتن قطعات در یک پدیده خودبه‌خودی طبیعی مخرب، در شرایط جوی و محیطی است.



فعالیت ساخت یافته ۲: معرفی محیط‌های خوردنده، آب، خاک، جو و گازهای خشک با کمک تصویر، تحقیق، پرسش

پرسش ۱



در سامانه‌هایی که آب در مدار بسته در گردش است مانند پکیج‌های گرمایی، خوردگی پس از مدتی متوقف می‌شود. علت را توضیح دهید.
 پاسخ: در این سامانه‌ها به دلیل اینکه آب در مدار بسته گردش می‌کند، گازهای حل شده مانند O_2 و CO_2 مصرف می‌شوند و به همین دلیل عامل خوردگی از بین می‌رود و خوردگی متوقف می‌شود. اما در سامانه‌های باز که آب در تماس با هوا است این گازها به‌طور پیوسته در آب حل می‌شوند و خوردگی ادامه پیدا می‌کند.



خوردگی در خط لوله آب

تحقیق کنید

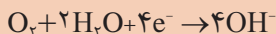
۱



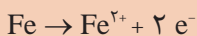
در زمینه تک‌تک عامل‌های مؤثر بر خوردگی فلزات در محیط‌های آبی تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.

پاسخ:

اکسیژن حل شده: مهم‌ترین ویژگی برای خوردنده بودن آب، غلظت اکسیژن آن است، زیرا اکسیژن می‌تواند در واکنش کاتدی شرکت کند و به‌صورت زیر کاهش یابد:



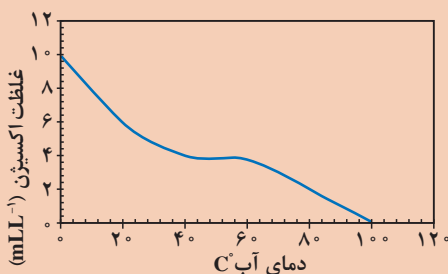
در این وضعیت اگر فلز در معرض خوردگی، آلیاژ بر پایه آهن باشد، آهن در نقش آند است و خورده می‌شود.



اگر آب فاقد اکسیژن باشد، معمولاً عامل اکسنده دیگری نخواهد داشت و در نتیجه انجام شدن واکنش کاتدی، مصرف الکترون و در نهایت فرایند خوردگی به این روش محدود می‌شود. در آب دریا اکسیژن حل شده عامل مهمی در

خوردگی فلزات در تماس با آب است. آب دریا با شوری متداول در تماس با جو، دارای مقدار اکسیژن حل شده متفاوتی است. جریان داشتن آب دریاها سبب تأمین اکسیژن لازم برای خوردگی می‌شود. در آب‌های سرشار از اکسیژن، مانند آب شبکه لوله‌کشی، اغلب سرعت خوردگی لوله‌های فولادی قابل توجه است. تأثیر اکسیژن در خوردگی را می‌توان در اجسامی که تنها قسمتی از آنها در آب غوطه‌ور است، مشاهده کرد. در این مورد شدیدترین حمله در مرز بین آب و هوا قرار دارد، که تفاوت غلظت اکسیژن در آن زیاد است رخ می‌دهد. این نوع خوردگی را خوردگی خط آب می‌نامند.

دما: بالا رفتن دما به مقدار 10°C ، سرعت واکنش‌های شیمیایی را دو برابر می‌کند. چون خوردگی عمدتاً یک واکنش شیمیایی بین فلز و محیط است، در نتیجه افزایش دما سبب بالا رفتن سرعت خوردگی می‌شود. از سوی دیگر افزایش دما می‌تواند باعث کاهش حل‌پذیری عوامل تشدیدکننده خوردگی مانند اکسیژن محلول در آب شود و سرعت خوردگی کاهش یابد. شکل زیر غلظت اکسیژن حل شده در آب را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما، حل شدن اکسیژن در آب کاهش می‌یابد.

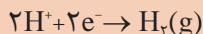


در بیشتر مواقع سرعت خوردگی آب در دماهای بالاتر حل‌پذیری اکسیژن در آب، کاهش می‌یابد. در سامانه‌های بسته آب گرم، این پدیده سبب می‌شود تا واکنش اکسیژن با سطح وسیع آهن (رادیاتورها، لوله‌ها) کاهش یابد. البته در سامانه‌های بسته به دلیل مصرف شدن اکسیژن خوردگی متوقف می‌شود. بهتر است اکسیژن محلول از سامانه خارج شود تا شدت خوردگی کمتر شود، این کار در سامانه‌های بسته صنعتی مانند تولید بخار توسط هوازداد^۱ صورت می‌گیرد.

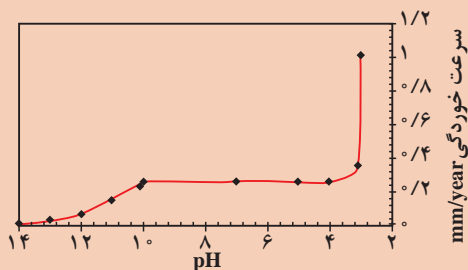
مقدار pH: pH آب لوله‌کشی شهر حدود ۸ است و pH آب‌های شیرین طبیعی در محدوده ۴/۵-۸/۵ است. در pH‌های اسیدی خوردگی فلزات تشدید می‌شود،

^۱- Deaerretor

زیرا محصولات خوردگی مانند اکسیدها، هیدروکسیدها و نمک‌های هیدروکسید که قادر به ایجاد پوشش محافظ در pH‌های بالاتر از ۷ می‌باشند، حل می‌شوند و در pH‌های پایین‌تر تشکیل نمی‌شوند. آلیاژهای فولاد کربنی در pH‌های پایین‌تر از ۴ حتی در نبود اکسیژن به مقدار قابل توجهی خورده می‌شود. در این شرایط یون‌های H^+ می‌توانند طبق واکنش زیر در نقش عامل اکسنده عمل کنند.



سرعت خوردگی در گستره pH ۱۰-۴ ثابت است و توسط سرعت نفوذ اکسیژن کنترل می‌شود. در این گستره محصول خوردگی آهن (III) هیدروکسید است که روی سطح فولاد رسوب می‌کند که در نقش لایه محافظ عمل می‌کند و از سرعت خوردگی می‌کاهد. در pH‌های بیشتر از ۱۰، به دلیل تشکیل لایه محافظ Fe_3O_4 ، سرعت خوردگی کاهش می‌یابد، اما در صورتی که فولاد به صورت دراز مدت در محیط قلیایی شدید قرار داشته باشد لایه Fe_3O_4 با فلزات موجود واکنش می‌دهد و به فریت MFe_2O_4 تبدیل می‌شود و در محل تشکیل فریت شکست رخ می‌دهد. شکل ۳ زیر اثر pH روی سرعت خوردگی آهن در آب شیرین هوادهی شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد.



نمک‌های معدنی حل شده در آب: یون‌های غالبی که در آب یافت می‌شوند بیشتر شامل یون‌های کلسیم، منیزیم، بی‌کربنات، سولفات، کلرید و نیترات است. آهن و منگنز نیز ممکن است در حد چند ppm در آب یافت شود. یون کلرید بیشترین میزان مطالعات را در پدیده خوردگی به خود اختصاص داده است. یون کلرید مانند سایر یون‌ها سبب افزایش رسانایی الکتریکی محیط و نیز راحتی انتقال جریان‌های الکتریکی خوردگی می‌شود. این یون سبب کاهش کارایی فیلم‌های محافظتی تشکیل شده در سطح فلزات می‌شود. یون نیترات دارای ویژگی‌های مشابه یون کلرید است اما معمولاً غلظت آن در آب‌ها پایین است. یون سولفات نیز رفتاری مشابه کلرید به ویژه در مورد مواد ساخته شده از فولاد کربنی دارد. آب‌های دارای غلظت بالای سولفات به بتون حمله می‌کند

و همچنین نقش بسیار مهمی در خوردگی باکتریایی تحت شرایط بی‌هوایی ایفا می‌کند. آب دریا تنها الکترولیتی است که به صورت طبیعی حاوی غلظت بالایی از نمک‌های مختلف به‌ویژه سدیم کلرید است. به همین دلیل یکی از خورنده‌ترین محیط‌های طبیعی به حساب می‌آید. در آب تمیز اقیانوس‌های بزرگ، ترکیبات موجود در آب و شدت خوردگی آنها اندکی تغییر می‌کند. pH از ۸/۱ زیاد منحرف نمی‌شود و غلظت نمک آن حدود ۳/۵ درصد وزنی است که بیشتر آن NaCl می‌باشد.

آب‌های سخت خوردگی کمتری نسبت به آب‌های نرم دارند. وقتی غلظت نمک‌ها به اندازه کافی زیاد می‌شود، نمک‌ها به ویژه کلسیم کربنات رسوب می‌کنند و لایه محافظی روی سطح فلز ایجاد می‌کند که باعث کاهش خوردگی می‌شوند. لازم به ذکر است فلزاتی مانند سرب و آهن به علت سهولت تشکیل رسوب بر روی آنها نسبت به سایر فلزات، در آب‌های سخت کمتر خورده می‌شوند. در حالی که در آب‌های نرم امکان تشکیل چنین لایه‌ای کمتر وجود دارد.

مواد آلی: مواد آلی موجود در آب می‌تواند سبب خوردگی به شیوه‌های مختلف شود. این مواد به صورت ذرات معلق یا حل شده در آب وجود دارند و می‌توانند به صورت لایه‌های کم و بیش حجیم در مناطقی از آب که دارای سرعت جریان کم است، تجمع کنند. این لایه رسوب کرده می‌تواند مانند یک فیلم محافظ سبب کاهش سرعت خوردگی شود اما به صورت مزمن باعث افزایش سرعت خوردگی موضعی، یعنی خوردگی رسوبی^۱ می‌شود. در مورد لوله‌های در معرض گرما این لایه‌ها می‌توانند مانند عایق مانع انتقال حرارت به سیال مجاور شوند و سبب گداختگی یا به عبارتی داغ شدگی مازاد^۲ و به دنبال آن تشکیل ترک در ناحیه گداخته شده شوند.

جلبک‌ها و باکتری‌ها: رشد جلبک‌ها و باکتری‌ها سبب تغییر ترکیب شیمیایی محیط خورنده می‌شود. جلبک‌ها CO_۲ آب را مصرف می‌کنند و تولید O_۲ می‌کنند، در حالی که دیگر ریزاندامکان مانند باکتری‌ها اکسیژن مصرف می‌کنند. به علاوه برخی باکتری‌ها مانند باکتری‌های کاهنده سولفات^۳، یون سولفات موجود در محیط را کاهش می‌دهند و در نقش کاتد باعث خوردگی موضعی در نقاطی که غلظت اکسیژن کم و غلظت یون سولفات بالا است، شوند. **شدت جریان آب:** شدت جریان آب روی خوردگی تأثیر می‌گذارد. این عامل

۱- Deposition Corrosion

۲- Over Heating

۳- Sulfate Reducer Bacteria

یک عامل مهم در طراحی و خوردگی سازه‌های فلزی دریایی است. با افزایش شدت جریان آب، سرعت خوردگی نیز افزایش می‌یابد. در قسمت‌هایی از بدنه کشتی‌ها که در تماس با شدت جریان بالا و آشفته آب دریا قرار دارند، خوردگی بیشتری مشاهده می‌شود.

تحقیق کنید

۲



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

پاسخ: خوردگی جوی را می‌توان به سه دسته طبقه‌بندی کرد:

الف) خوردگی خشک^۱

ب) خوردگی مرطوب^۲

ج) خوردگی نمناک^۳

در خوردگی خشک رطوبت وجود ندارد و در نتیجه خوردگی وابسته به حضور آب در واکنش خوردگی نیست. به عنوان مثال، در هوای خشک، بیشتر فلزات تشکیل فیلم اکسیدی می‌دهند. در حضور مقدار جزئی آلاینده‌هایی مانند اکسیدهای گوگرد، روی سطح فلزاتی نظیر مس و نقره و یا غیرفلزات فیلمی تشکیل می‌شود. به این فرایند تارشدگی^۴ می‌گویند. تارشدگی نقره بسیار معروف است. نقره با اکسیژن و گوگرد ترکیب شده، اکسید یا سولفید نقره ایجاد می‌کند که رنگ تیره دارند.

خوردگی مرطوب تنها زمانی رخ می‌دهد که رطوبت نسبی به ۷۰٪ برسد که به عنوان مقدار بحرانی برای شروع خوردگی در نظر گرفته می‌شود. لایه ایجادشده از آب بر روی سطح، بسیار نازک است و با چشم دیده نمی‌شود. ترکیب شیمیایی سطح فلز، ذرات نمک و گرد و غبار بر روی مقدار خوردگی تأثیر می‌گذارد. خوردگی نمناک، شکل غالب خوردگی جوی است که در آن لایه‌های آب روی سطح فلز تشکیل می‌شود. در هوای بارانی و یا هنگام نقطه شبنم، زمانی که حجم آب زیاد است این لایه ضخیم می‌شود و با چشم قابل مشاهده است.

۱_ Dry Corrosion

۲_ Dampening Corrosion

۳_ Wet Corrosion

۴_ Tarnishing

طبقه‌بندی جوها بر حسب شدت خوردگی آنها:

جوها بر حسب شدت خوردنده بودن به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

۱- **جو روستایی**^۱: این نوع جو معمولاً به علت کم بودن آلودگی‌های شیمیایی دارای کمترین میزان خوردنگی است. این جو دارای ذرات ریز آلی و معدنی است. مهم‌ترین گونه‌های خوردنده عبارت‌اند از: رطوبت، اکسیژن، کربن دی‌اکسید و مقدار کم SO_2 و یون کلرید.

۲- **جو شهری**^۲: این نوع جو مشابه جو روستایی است و دارای فعالیت صنعتی اندکی است اما نسبت به جو روستایی عوامل آلاینده از نوع SO_2 و NO_2 که از طریق وسایل نقلیه و نیز وسایل گرمایش خانگی تولید می‌شوند در آن بیشتر است و به همین دلیل از جو روستایی خوردنده‌تر است.

۳- **جو صنعتی**^۳: این نوع جو با صنایع و فرایندهای صنعتی در ارتباط است و بسته به نوع صنعت، میزان و نوع آلودگی آن متغیر است. این نوع جو دارای آلاینده‌هایی نظیر گوگرد دی‌اکسید، کلریدها، نیترات‌ها، فسفات‌ها است. سرعت نشت SO_2 در این جوها اغلب زیاد است. از لحاظ خوردنگی، جوهای صنعتی اغلب محدوده معینی دارند و بیشتر به همان منطقه صنعتی و یا حتی به فواصل خیلی نزدیک دودکش‌ها محدود می‌شوند.

۴- **جو دریایی**^۴: در این نوع جو علاوه بر آلاینده‌هایی مانند اکسیدهای گوگرد که نام برده شد، حاوی قطرات ریز حاصل از پخش آب دریا با غلظت بالای نمک که توسط باد از سطح دریا در هوا پخش می‌شود و همچنین حاوی یون کلرید (به صورت بلورهای سدیم کلرید) است که می‌توانند روی سطوح رسوب کنند. جو دریایی غالباً بسیار خوردنده است و شدت خوردنگی به میزان قابل ملاحظه‌ای به مسیر و سرعت باد و فاصله از ساحل وابسته است.

۳- **فعالیت ساخت یافته**^۳: مقایسه محیط‌های مختلف خوردنده در سرعت خوردگی قطعات آهنی به صورت عملی

فعالیت عملی ۱

مقایسه محیط‌های خوردنده در خوردگی قطعات آهنی

راهنمایی: خوردگی فلزات در محیط آب‌های طبیعی (آب‌های سطحی، آب رودخانه، دریا و چاه) بستگی زیادی به کیفیت فیزیکی و شیمیایی آب دارد. از جمله عامل‌های مهم رسانایی الکتریکی آب، pH، غلظت و نوع نمک‌ها و گازهای موجود در آب و مسائل رسوب‌گذاری ناشی از این عوامل هستند.

۱- Rural

۲- Urban

۳- Industrial

۴- Marine

تأثیر نمک‌های محلول در آب‌های طبیعی به نوع و غلظت آنها بستگی دارد. حضور برخی از یون‌ها نظیر SO_4^{2-} سبب تشدید خوردگی و یون‌هایی مثل کربنات، بی‌کربنات و کلسیم سبب کاهش خوردگی می‌شوند. خواص خوردگی و یا بازدارندگی یون‌ها علاوه بر نوع آنها به غلظت یون نیز بستگی دارد. غالباً مقدار یون‌هایی که خاصیت بازدارندگی دارند باید بیش از مقدار اکسیژن حل شده در محلول باشد تا سرعت واکنش کاتدی کاهش اکسیژن کاهش یابد. اما یون‌هایی مثل کربنات، قادرند با تشکیل رسوب کلسیم کربنات، سرعت خوردگی را کم کنند. وقتی یک ترکیب یونی مثل NaCl در آب حل می‌شود شبکه بلوری آن متلاشی می‌شود و یون‌های سازنده بلور در محلول پراکنده می‌شوند. اما باز هم بین این یون‌ها جاذبه وجود دارد که موجب می‌شود یون‌ها در محلول الکترولیت کاملاً مستقل نباشند. «جفت یون» نامی است که به این یون‌ها در محلول الکترولیت داده شده است. باتوجه به اینکه محلول سدیم کلرید نقش حامل را دارد، بنابراین با افزایش غلظت این نمک انتظار می‌رود که در سامانه‌آبی به علت برخوردهای بیشتر، خوردگی افزایش یابد. باید دقت کرد که در اغلب موارد چنانچه غلظت محیط خورنده از حد مشخصی کمتر باشد، خود باعث تشدید خوردگی می‌شود. اگرچه به ندرت مشاهده شده است که، افزایش زیاد غلظت، سبب افزایش خوردگی می‌شود.

به‌طور کلی در بعضی از آزمایش‌ها خطاهایی دیده شده است که شاید به خاطر محیط واکنش، تمیز نبودن لوله آزمایش باشد. همچنین اثر دما مؤثر است. تمیزی یا عدم تمیزی قطعات نیز می‌تواند در بروز این خطاها مؤثر باشد.

پرسش ۲



عوامل مؤثر بر سرعت خوردگی را نام ببرید.

پاسخ: 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 به وسیله 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 وزن بر واحد سطح در واحد زمان، تأثیر سطح را بهتر نشان می‌دهد.

تحقیق کنید

۳



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

پاسخ: گزارش ارائه شده توسط هنرجویان، باید شامل موارد زیر باشد:

۱- ترکیب شیمیایی، منبع تهیه

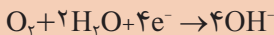
- ۲- روش آماده‌سازی سطح نمونه
- ۳- اندازه و شکل، مساحت و وزن نمونه
- ۴- تعداد نمونه‌های استفاده شده در هر آزمایش
- ۵- ترکیب شیمیایی و روش آماده‌سازی محیط آزمایش، درجه خلوص مواد مورد استفاده، pH و روش هوادهی یا هواگیری
- ۶- دمای آزمایش، روش کنترل دما و حدود کنترل
- ۷- مدت زمان آزمایش و تغییراتی که در روش آزمایش به‌طور اتفاقی یا عمدی رخ داده است.
- ۸- روش اندازه‌گیری تغییرات جرم در اثر خوردگی و تغییرات ایجاد شده در اندازه نمونه
- ۹- ثبت تغییرات جرمی
- ۱۰- محاسبه سرعت خوردگی
- ۱۱- تجزیه و تحلیل جزئیات مشاهده شده در هنگام آزمایش
- ۱۲- بحث و بررسی در مورد چگونگی جلوگیری از خوردگی و یا کاهش اثرات آن

پرسش ۳



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.
 پاسخ: در عمل انتظار می‌رود نتایج زیر به دست آید:
 الف) در بشرهای ۱، ۴، ۵ و ۶: مهم‌ترین ویژگی برای خورنده بودن آب، غلظت اکسیژن آن است، زیرا اکسیژن می‌تواند در واکنش کاتدی شرکت کند و به صورت زیر کاهش یابد:



آهن در نقش آند است و خورده می‌شود.



ب) بشر شماره ۲ آب جوشیده فاقد اکسیژن حل شده است و اگر آب فاقد اکسیژن باشد، معمولاً عامل اکسنده دیگری نخواهد داشت و در نتیجه انجام شدن واکنش کاتدی، مصرف الکترون و در نهایت فرایند خوردگی به این روش محدود می‌شود. یون‌هایی مثل کربنات، بی‌کربنات و کلسیم سبب کاهش خوردگی می‌شوند. خواص خوردگی و یا بازدارندگی یون‌ها علاوه بر نوع آنها به غلظت یون نیز بستگی دارد. غالباً مقدار یون‌هایی که خاصیت بازدارندگی دارند باید بیش از مقدار اکسیژن حل شده

در محلول باشد تا سرعت واکنش کاتدی کاهش تا اکسیژن کاهش یابد. اما یون‌هایی مثل کربنات، قادرند با تشکیل رسوب کلسیم کربنات، سرعت خوردگی را کم کنند. پس، در بشر شماره ۳ حاوی آب مقطر، نسبت به بشر شماره ۲ خوردگی بیشتر است.

در بشر ۶، علاوه بر اکسیژن حل شده، محلول سدیم کلرید هم وجود دارد، با توجه به اینکه محلول سدیم کلرید نقش حامل را دارد، بنابراین با افزایش غلظت این نمک انتظار می‌رود که در سامانه آبی به علت برخوردهای بیشتر، خوردگی افزایش یابد.

پ) در بشر ۲ آب جوشیده عاری از اکسیژن است.
ت) در قسمت ب پاسخ داده شد

فعالیت ساخت یافته ۴: بررسی اثر pH بر خوردگی قطعات آهنی با استفاده از آزمون غوطه‌وری به صورت عملی

فعالیت عملی ۲

اثر pH آب بر خوردگی قطعات آهنی

راهنمایی: برای اغلب فلزها و آلیاژها آب خالص محیط چندان خورنده‌ای نیست، با این حال گازهای محلول در آب و یون‌های موجود در آن، محیط مناسبی را برای وقوع واکنش‌های الکتروشیمیایی فراهم می‌کند. آب معمولاً حاوی اجزائی است که پذیرنده الکترون هستند و بنابراین شرایط لازم برای انجام شدن واکنش خوردگی را فراهم می‌کنند. این اجزاء عبارت‌اند از: اکسیژن حل شده و یون‌های هیدروژن که با هم بر خوردگی فلزات در آب تأثیر گذارند. تغییر pH که با تغییر غلظت یون هیدرونیوم همراه است بر سرعت خوردگی تأثیر می‌گذارد. در آب خالص با pH برابر با ۷ غلظت H^+ با غلظت OH^- برابر است و بنابراین محیط خنثی است. اما در محیط‌های اسیدی ($pH < 7$) که غلظت یون H^+ بیشتر از غلظت یون OH^- و یا در محیط‌های قلیایی ($pH > 7$) غلظت یون OH^- بیشتر از غلظت یون H^+ است، سرعت خوردگی تابع غلظت H^+ و بنابراین تحت تأثیر pH است. به طوری که در یک pH معین، یک فلز می‌تواند پایدار باشد و با تغییر pH دچار اکسایش شود.

تفاوت محیط‌های خنثی و اسیدی: خوردگی فلزات در محیط‌های خنثی و اسیدی دارای دو اختلاف عمده می‌باشد. اول آنکه در محیط خنثی عمده‌ترین واکنش کاتدی، احیاء اکسیژن محلول و تولید یون هیدروکسید می‌باشد، در حالی که این واکنش در محیط‌های اسیدی، واکنش احیاء هیدروژن، به گاز هیدروژن است. دوم آنکه در حالت خنثی سطح فلز از فیلم‌های اکسیدی، هیدروکسیدها، یا نمک‌های کم محلول پوشیده

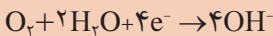


می‌شود ولی در محیط‌های اسیدی این اکسیدها محلول می‌باشند. به دلیل این اختلاف مکانیسم، بازدارنده‌های محیط‌های خنثی و اسیدی از یکدیگر متمایزند. اساس محافظت و بازدارندگی در محیط‌های خنثی، ایجاد ترکیبات پایدار روی سطح فلز می‌باشد.

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 کنید. 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؟

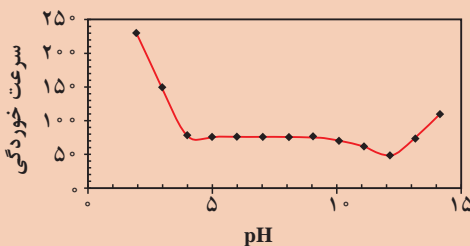
پاسخ:

از الف تا پ) با توجه به نتایج به دست آمده از فعالیت عملی باید پاسخ داده شود
 ت) با ورود هوا به ظرف در باز، اکسیژن می‌تواند در واکنش کاتدی شرکت کند و به صورت زیر کاهش یابد و خوردگی را افزایش دهد:



ث) مطابق شکل زیر، بررسی‌های به عمل آمده در مورد فولاد معمولی نشان می‌دهند که سرعت خوردگی با افزایش pH تا ۴ کاهش می‌یابد و پس از آن در محدوده pH ۴ الی ۹ ثابت می‌شود. سپس با افزایش بیشتر pH، سرعت خوردگی کاهش می‌یابد و در pH برابر ۱۲ به کمترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن دوباره افزایش می‌یابد. در واقع می‌توان گفت در محیط‌های اسیدی قوی، اکسید آهن سطحی حل می‌شود و خوردگی در سطح بدون اکسید آهن پیش می‌رود. کاهش سرعت خوردگی در گستره pH ۹ تا ۱۲ ناشی از افزایش سرعت واکنش O_2 با آهن و تشکیل پوسته اکسیدی محافظ در سطح فلز است

که سبب کاهش خوردگی می‌شود. در pH بزرگ‌تر از ۱۲، در اثر تبدیل لایه محافظ اکسیدی به فریت‌ها خوردگی افزایش می‌یابد.



مرحله ۲: به کارگیری پیل‌های الکتروشیمیایی

فعالیت ساخت یافته ۵: بیان مفاهیم الکتروشیمی، پیل‌های الکتروشیمیایی، آند، کاتد، محلول الکترولیت و پیل گالوانیک یا ولتایی با کمک پرسش و تصویر

پرسش ۵



دلیل اصلی جداگانه نگه‌داشتن دو محلول مس سولفات و روی سولفات چیست؟ پاسخ: در حالتی که میله‌ای از جنس روی در محلول مس سولفات قرار می‌گیرد، به دلیل تماس مستقیم فلز روی با یون‌های مس، انرژی آزاد شده واکنش به صورت گرما تلف می‌شود در حالی که اگر این واکنش در دو ظرف جداگانه رخ دهد و الکترون‌های آزاد شده در آند از راه مدار خارجی به کاتد برسد می‌توان یک پیل الکتروشیمیایی را طراحی کرد که انرژی گرمایی آزاد شده از واکنش به الکتریسیته تبدیل شود.

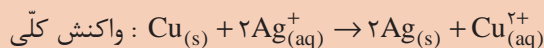
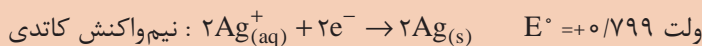
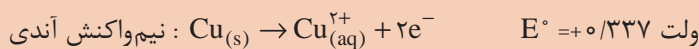
فعالیت ساخت یافته ۶: بیان مفاهیم پتانسیل کاهش استاندارد، الکترومد مرجع هیدروژن، نیم‌واکنش کاتدی و آندی، با کمک مثال، تمرین، تصویر و پرسش

تمرین ۱

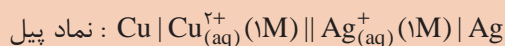


با توجه به پتانسیل‌های کاهش استاندارد (جدول ۱)، نیم‌واکنش‌ها، واکنش کلی، نیروی محرکه پیلی با الکترودهای مس و نقره در شرایط استاندارد را مشخص کنید.

پاسخ: پتانسیل کاهش مس و نقره به ترتیب $+0/۳۳۷$ و $+0/۷۹۹$ است. چون پتانسیل کاهش نقره از مس بیشتر است پس الکترومد نقره کاتد و الکترومد مس آند است.

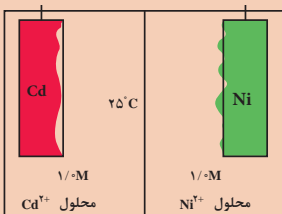


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_c^{\circ} - E_a^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = 0/۷۹۹ - (+0/۳۳۷) = +0/۴۶۲ \text{ ولت}$$



فعالیت ساخت یافته ۷: بیان رابطه نیروی محرکه پیل و غلظت گونه ها با استفاده از معادله نرنست با ذکر مثال و تمرین

تمرین ۲

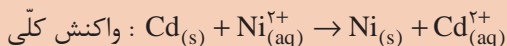
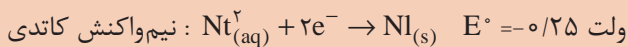
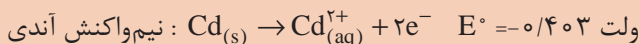


شکل روبه‌رو پیل گالوانی را نشان می‌دهد. کاتد، آند، نیم‌واکنش‌های کاتدی و آندی، واکنش کلی، نیروی محرکه پیل و نماد پیل را مشخص کنید.

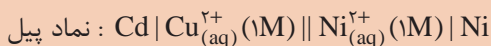
پاسخ: با توجه به جدول پتانسیل کاهش

استاندارد داریم: $E_{Cd}^{\circ} < E_{Ni}^{\circ}$ پس در الکترو

کادمیم واکنش اکسایش و الکترو نیکل واکنش کاهش انجام می‌دهد. کادمیم آند یا قطب منفی و نیکل کاتد یا قطب مثبت است.



ولت $E_{cell}^{\circ} = E_c^{\circ} - E_a^{\circ} \rightarrow E_{cell}^{\circ} = -0.25 - (-0.403) = +0.153$ نیروی محرکه پیل



تمرین ۳



پتانسیل کاهش الکترو حاصل از قرار گرفتن یک قطعه پلاتین در محلولی که غلظت یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} به ترتیب برابر $2/10$ و $0.2/10$ مولار است در دمای $25^{\circ}C$ چقدر است؟ پاسخ:



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

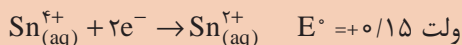
$$\rightarrow E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \left[\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right] = +0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2/10}{0.2/10}$$

ولت $= +0.653$

تمرین ۴



اگر پتانسیل کاهش الکتروود (۰/۰۰۱ مولار) Sn^{2+} و (x مولار) Sn^{4+} در دمای 25°C برابر ۰/۲۰۹۱۶ ولت باشد، غلظت یون‌های Sn^{4+} در این شرایط چقدر است؟
پاسخ:



$$E = E^\circ - \frac{0/0592}{n} \log Q \rightarrow 0/20916 = E^\circ - \frac{0/0592}{n} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

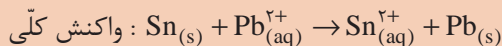
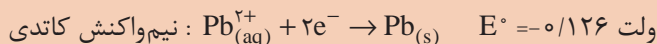
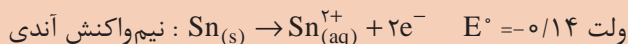
$$= +0/15 - \frac{0/0592}{2} \log \frac{0/001}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$\rightarrow [\text{Sn}^{4+}] = 0/1 \text{ مولار}$$

تمرین ۵



نیروی محرکه پیل زیر را در دمای 25°C مشخص کنید:
پاسخ:



$$\text{ولت } E_{\text{cell}}^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ \rightarrow E_{\text{cell}}^\circ = -0/126 - (-0/14) = +0/014$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^\circ - \frac{0/0592}{n} \log Q = E_{\text{Cell}}^\circ - \frac{0/0592}{n} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$= +0/014 - \frac{0/0592}{2} \log \frac{1}{0/001}$$

$$\text{ولت } = -0/0748$$

فعالیت عملی ۳

اثر ناخالصی‌های فلزی بر خوردگی قطعات آهنی

راهنمایی: عوامل شیمیایی و ناخالصی‌های فلزی موجود در محیط همواره نقش اصلی در تسریع یا جلوگیری از خوردگی ایفا می‌کنند. از این رو اطلاع از تأثیر محیط‌های مختلف و بررسی اثرات آنها بر روی خوردگی، می‌تواند در کنترل آن و حفاظت از سازه‌های فلزی مؤثر باشد. از آنجا که بیشتر سازه‌های احداث شده از جنس آهن هستند، در این آزمایش تأثیر عوامل بسیار ساده و عمده طبیعی مثل ناخالصی‌های فلزی عمده نظیر سرب، مس، روی و قلع بر روی خوردگی آهن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

هرچه قدر اختلاف پتانسیل شیمیایی بین دو ماده در حال واکنش بیشتر باشد، خوردگی بیشتر می‌شود.

پرسش 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.

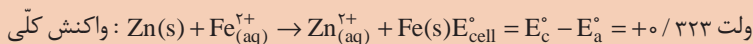
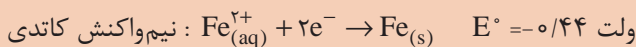
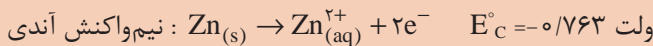
چ) سرعت خوردگی را در هر مورد محاسبه کنید.

پاسخ:

الف تا ج):

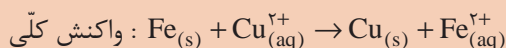
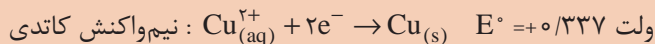
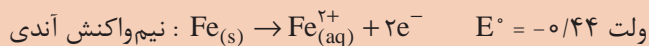
بشر ۱: اگر روی خراشیده شود و آهن در مجاورت محلول الکترولیت داخل بشر

قرار گیرد برای پیل گالوانیکی Zn/Fe واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد:

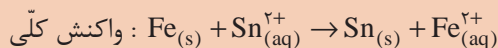
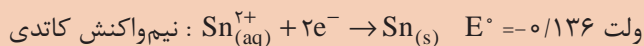
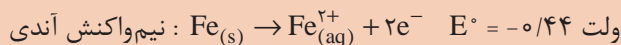


پس آهن حفاظت می‌شود.

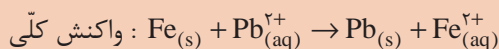
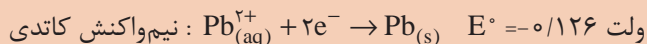
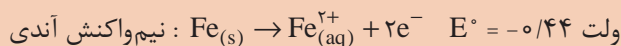
بشر ۲: برای پیل گالوانیکی Cu/Fe



ولت $E^\circ_{cell} = E^\circ_c - E^\circ_a \rightarrow E^\circ_{cell} = +0/337 - (-0/44) = +0/777$ نیروی محرکه پیل
در بشر ۳



ولت $E^\circ_{cell} = E^\circ_c - E^\circ_a \rightarrow E^\circ_{cell} = -0/136 - (-0/44) = +0/204$ نیروی محرکه پیل



ولت $E^\circ_{cell} = E^\circ_c - E^\circ_a \rightarrow E^\circ_{cell} = -0/126 - (-0/44) = +0/314$ نیروی محرکه پیل
در هر دو مورد آهن آند است و خورده می‌شود. در تمام حالت‌ها آند خورده می‌شود و کاتد حفاظت می‌شود.

روکش فلز روی برای حفاظت از آهن در برابر خوردگی مناسب‌تر است.
(چ سرعت خوردگی براساس نتایج کار عملی محاسبه گردد.)



در مورد انواع خوردگی تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.
پاسخ: قبل از دسته‌بندی انواع خوردگی لازم است که انواع حمله‌های خوردگی معرفی شود.

حمله‌های خوردگی به فلزات می‌تواند یکنواخت^۱ و موضعی (غیریکنواخت) باشد:
الف) حمله خوردگی یکنواخت: زنگ‌زدن سازه‌های فولادی در جو مثالی از این نوع خوردگی است که به صورت یکنواخت سطح کل قطعه دچار خوردگی می‌شود. حفاظت از این نوع خوردگی به مراتب راحت‌تر از خوردگی غیریکنواخت است. در این خوردگی می‌توان با دانستن سرعت خوردگی و افزایش ضخامت بدنه تأثیرات خوردگی را تا پایان عمر سازه در نظر گرفت. اگر ضخامت مورد نیاز فلز برای یک سازه ۱۰ میلی‌متر و سرعت خوردگی ۰/۰۱ میلی‌متر در سال باشد و عمر سازه ۲۰ سال تعریف شود، کافی است که ضخامت فلز سازه را ۲ میلی‌متر افزایش دهیم تا در صورت وجود خوردگی یکنواخت استحکام سازه حفظ شود به این افزایش مجال خوردگی^۲ گفته می‌شود.

ب) حمله غیریکنواخت: در این نوع خوردگی خسارات به صورت موضعی رخ می‌دهند و گرچه کل سازه سالم است، اما در یک نقطه دچار خوردگی شده است. حفاظت از این نوع خوردگی سخت‌تر است و خسارات بیشتری ایجاد می‌کند.
فرایندهای خوردگی در حالت کلی می‌تواند به چهار نوع تقسیم‌بندی شوند:
۱- خوردگی شیمیایی ۲- خوردگی الکتروشیمیایی ۳- خوردگی بیوشیمیایی ۴- خوردگی مکانیکی

خوردگی شیمیایی: این نوع خوردگی بدون انتقال الکترون بین سامانه مورد نظر و محیط خورنده انجام می‌شود. در خوردگی شیمیایی اگر محیط خورنده، گاز باشد، خوردگی حاصل را گاهی خوردگی خشک هم می‌نامند و اگر محیط خورنده، مایع باشد، خوردگی تر و یا الکترولیتی نامیده می‌شود. خورده شدن سرامیک‌ها در محیط‌های شیمیایی مانند محیط‌های اسیدی مثالی از این نوع خوردگی است.

خوردگی الکتروشیمیایی: خوردگی الکتروشیمیایی با آزاد شدن یون‌ها در محیط و حرکت الکترون‌ها در ماده همراه است و این پدیده زمانی رخ می‌دهد که در محیط، یون‌ها و موادی حضور دارند که هادی الکترون باشند. مثال این فرایند خوردگی فلزها در محیط آبی است که اتم‌های سطح فلز به صورت یونی وارد محلول می‌شوند و الکترون‌ها از فلز به جایی منتقل می‌شوند که بتوانند مصرف شوند (در واقع تشکیل پیل الکتروشیمیایی). پیل‌های الکتروشیمیایی خوردگی از لحاظ اندازه و وسعت به صورت زیر تقسیم می‌شوند: پیل‌های خوردگی میکرو

۱- Uniform

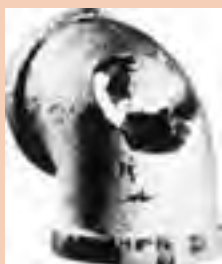
۲- Corrosion allowance

که سطح اندکی در آن خورده می‌شوند. این پیل‌ها باعث خوردگی موضعی می‌شوند. پیل‌های خوردگی نیمه‌میکرو که نقاط متعدد و جدا از هم را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این نوع پیل نیز باعث خوردگی موضعی اما در مساحت زیاد می‌شوند و پیل‌های خوردگی ماکرو که در سطح وسیعی باعث خوردگی می‌شود. این نوع پیل باعث خوردگی یکنواخت می‌شوند.

خوردگی بیوشیمیایی: هرگاه انجام شدن یکی از مراحل واکنش خوردگی وابسته به حضور ریزاندامکان باشد، خوردگی حاصل را بیوشیمیایی می‌گویند. حضور ریزاندامکان مثل باکتری‌ها باعث خوردگی در فلزاتی نظیر آهن و فولاد می‌شود که اغلب در عمق خاک و در حضور آب و به صورت بی‌هوازی انجام می‌شود.

خوردگی مکانیکی: این نوع خوردگی را می‌توان به دو صورت سایشی^۱ و فرسایشی^۲ تقسیم‌بندی کرد.

خوردگی سایشی: حرکت نسبی بین یک مایع خورنده و سطح فلز می‌تواند باعث ایجاد نوع دیگری از خوردگی شود که آن را خوردگی سایشی می‌نامند. در این نوع خوردگی سطح فلز در اثر حرکت مایع خورنده دچار سایش و خوردگی می‌شود، افزایش سرعت نسبی حرکت مایع نسبت به سطح فلز باعث افزایش میزان سایش و خوردگی می‌شود. به دلیل حرکت مایع خورنده، یون‌های فلزی حاصل از خوردگی در سطح فلز باقی نمی‌ماند و همین باعث تشدید خوردگی می‌شود. حرکت پیوسته آب باعث خوردگی در دیواره داخلی یک لوله آب می‌شود.



وجود گازهای حل شده خورنده مانند اکسیژن و کلر و وجود ذرات جامد معلق و ترکیدن حباب‌های بخارات و گازهای حل شده ناشی از افزایش دما یا کاهش فشار در سیال سرعت خوردگی را افزایش می‌دهند. سرعت خوردگی سایشی به عوامل مختلفی از قبیل ماهیت سیال، سرعت سیال، دما و شکل هندسی سازه بستگی دارد. شکل زیر یک زانویی را که در معرض خوردگی سایشی قرار گرفته است، نشان می‌دهد.

خوردگی فرسایشی: این نوع خوردگی بین دو فلز در حال لغزش و ارتعاش اتفاق می‌افتد و به صورت حفره و شیارهایی ظاهر می‌شود. این نوع خوردگی حالت خاصی از خوردگی سایشی است که در این حالت به جای سیال خورنده، یک قطعه دیگر باعث خوردگی می‌شود. این نوع خوردگی در اجزای موتورها و قطعات خودرو و اجزائی که به هم متصل شده‌اند به وفور مشاهده می‌شود.

۱_ Erosion Corrosion

۲_ Fretting Corrosion

فعالیت ساخت یافته ۸: بیان اساس کار پیل برق کافت با کمک تصویر اساس کار پیل برق کافت با کمک مثال‌ها و تصویرهای مختلف بیان شود.

فعالیت ساخت یافته ۹: مقایسه پیل برق کافت و گالوانی با کمک مثال، تصویر و پرسش

فعالیت عملی ۴

مقایسه پیل‌های گالوانی و برق کافت

راهنمایی: دلیل اصلی جداگانه نگهداشتن دو محلول مس سولفات و روی سولفات در پیل‌های گالوانی این است که، در حالتی که میله‌ای از جنس روی در محلول مس سولفات قرار می‌گیرد، به دلیل تماس مستقیم فلز روی با یون‌های مس، انرژی آزادشده واکنش به صورت گرما تلف می‌شود در حالی که اگر این واکنش در دو ظرف جداگانه رخ دهد و الکترون‌های آزادشده در آند از راه مدار خارجی به کاتد برسد می‌توان یک پیل الکتروشیمیایی را طراحی کرد که انرژی گرمایی آزادشده از واکنش به الکتریسیته تبدیل شود.

پرسش ۷

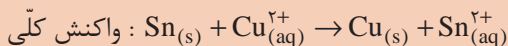
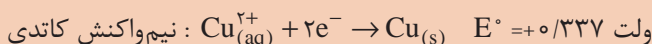
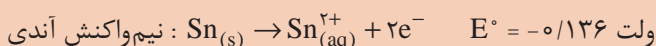


الف) تمامی واکنش‌های انجام شده در سطح الکترودهای کاتد و آند را در پیل گالوانی و پیل برق کافت، بنویسید.

ب) تغییرات جرم الکترودها پیش و پس از آزمایش را بررسی کنید.

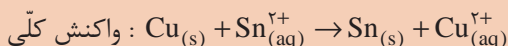
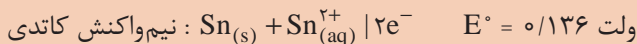
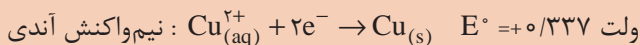
پاسخ:

الف) در پیل گالوانی:



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_c - E^{\circ}_a \rightarrow E^{\circ}_{\text{cell}} = +0/337 - (-0/136) = +0/473 \text{ ولت}$$

نیروی محرکه پیل در الکترولیز:



ب) براساس نتایج فعالیت عملی تعیین می‌گردد.

فعالیت ساخت یافته ۱۰: انجام دادن برق کافت آب به صورت عملی در آزمایشگاه

فعالیت عملی ۵

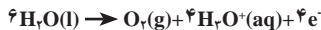
برق کافت آب

راهنمایی: برق کافت آب فرایندی است که طی آن، آب به عناصر سازنده خود تجزیه می‌شود. از آنجا که در فرایند برق کافت باید جریان الکتریکی را از درون یک محلول عبور دهیم و آب خالص نمی‌تواند رسانای جریان برق باشد، مقدار کمی سولفوریک اسید یا نمک را در آب حل کنید تا با مهاجرت کاتیون‌ها و آنیون‌های آن به سمت کاتد و آند، رسانایی الکتریکی در محلول ایجاد شود.

نکته: نمکی که در آب حل می‌شود باید نمکی باشد که یون‌های آن در رقابت کاتدی و آندی نسبت به مولکول‌های آب بازنده باشند. در واقع کاتیون نمک باید E° کوچک‌تر و آنیون نمک باید E° بزرگ‌تری نسبت به مولکول آب داشته باشد تا در رقابت کاتدی و آندی بازنده شوند. برای مثال می‌توان از محلول نمک‌هایی مانند KNO_3 و Na_2SO_4 در آب استفاده کرد.



نیم‌واکنش اکسایش:



نیم‌واکنش کاهش:



برق کافت آب

در این شکل یک دستگاه برق کافت آب را به همراه نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش مشاهده می‌کنید. در این دستگاه ابتدا با ایجاد یک خلاء نسبی، هر دو لولهٔ چپ و راست را از آب پر می‌کنند. با انجام شدن فرایند برق کافت، نیم‌واکنش اکسایش در آند و نیم‌واکنش کاهش در کاتد انجام می‌گیرند. اطراف کاتد را گاز هیدروژن و اطراف آند را گاز اکسیژن حاصل از نیم‌واکنش‌های کاتدی و آندی فرا می‌گیرند. این گازها به سمت بالا حرکت می‌کنند و در انتهای لوله محبوس می‌شوند و با وارد کردن فشار به ستون آب داخل لوله‌ها، ارتفاع آب را پایین می‌آورند.

طبق نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش، حجم گاز هیدروژن تولیدشده دو برابر حجم گاز اکسیژن تولیدی است، در نتیجه فشاری که گاز هیدروژن بر سطح آب وارد می‌کند بیشتر است و ارتفاع آب در لوله پایین‌تر می‌آید. در این شکل لولهٔ سمت راست حاوی گاز هیدروژن است و به کاتد و قطب منفی باتری متصل است. لولهٔ سمت چپ حاوی گاز اکسیژن است و به آند و قطب مثبت باتری وصل است.

فعالیت ساخت یافته ۱۱: تعیین مقدار مس در محلول مس سولفات به روش برق کافت به صورت عملی

فعالیت عملی ۶

تعیین مقدار مس در محلول مس(II) سولفات

راهنمایی: براساس قانون فارادی، با داشتن مقدار شدت جریان و زمان عبور جریان می توان به صورت تئوری جرم فلز رسوب کرده در کاتد را محاسبه نمود.

$$m = \frac{It}{F} \times \frac{M_w}{n}$$

m جرم رسوب کرده در کاتد (تئوری) برحسب گرم، I شدت جریان برحسب آمپر، t زمان عبور جریان بر حسب ثانیه، F ثابت فارادی که معادل بار یک مول الکترون است و مقدار آن ۹۶۴۸۶ (تقریباً ۹۶۵۰۰) کولن می باشد، M_w جرم یک مول ماده مورد نظر برحسب گرم و n تعداد الکترون های مبادله شده (تولید یا مصرف شده) است.

پرسش ۸



الف) کلیه واکنش های انجام شده روی سطح کاتد و آند را بنویسید.
ب) باتوجه به اختلاف جرم کاتد پیش و پس از عمل برق کافت، مقدار مس موجود در نمونه را برحسب مس سولفات ۵ آبه تعیین کنید.
پاسخ:

الف) ولت $E^\circ_a = +1/229$: نیم واکنش آندی

ولت $E^\circ = +0/337$: نیم واکنش کاتی

ب) براساس نتایج به دست آمده از فعالیت عملی محاسبه می شود.

فعالیت ساخت یافته ۱۲: معرفی پیل های غلظتی، گالوانی (دو فلزی)، اختلاف دمشی و گرمایی با کمک تصویر، تحقیق و ذکر مثال

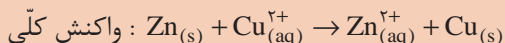
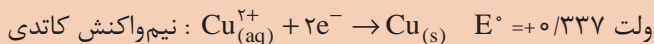
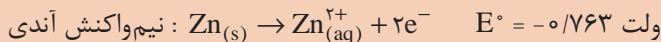
تمرین ۶



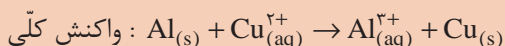
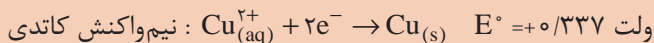
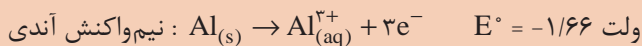
برای پیل های گالوانیکی $Al/Ni, Cu/Fe, Cu/Ni, Al/Cu, Cu/Zn$ زیر
الف) آند و کاتد را مشخص نمایید.

ب) پتانسیل زوج های گالوانیکی را در شرایط استاندارد محاسبه کنید.
ج) در هر مورد از زوج های گالوانیکی کدام فلز خورده شده و کدام یک حفاظت می شود؟

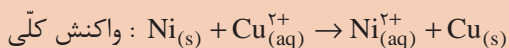
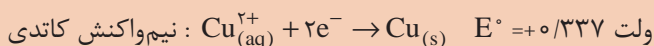
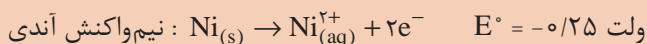
باسخ: برای پیل های گالوانیکی Cu/Zn



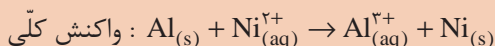
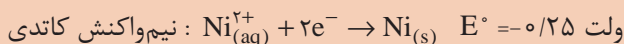
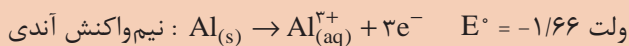
ولت $E^\circ_{cell} = E^\circ_c - E^\circ_a \rightarrow E^\circ_{cell} = +0.337 - (-0.763) = 1.1$: نیروی محرکه پیل
برای پیل های گالوانیکی Al/Cu



ولت $E^\circ_{cell} = E^\circ_c - E^\circ_a \rightarrow E^\circ_{cell} = +0.337 - (-1.66) = 1.997$: نیروی محرکه پیل
برای پیل های گالوانیکی Cu/Ni



ولت $E^\circ_{cell} = E^\circ_c - E^\circ_a \rightarrow E^\circ_{cell} = +0.337 - (-0.25) = 0.587$: نیروی محرکه پیل
برای پیل های گالوانیکی Al/Ni



ولت $E^\circ_{cell} = E^\circ_c - E^\circ_a \rightarrow E^\circ_{cell} = -0.25 - (-1.66) = 1.41$: نیروی محرکه پیل

برای پیل‌های گالوانیکی Cu/Fe

ولت $E^\circ = -0/44$: نیم‌واکنش آندی $\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$

ولت $E^\circ = +0/337$: نیم‌واکنش کاتدی $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

واکنش کلی: $\text{Fe}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}_{(aq)}^{2+}$

ولت $E_{\text{cell}}^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ \rightarrow E_{\text{cell}}^\circ = +0/337 - (-0/44) = 0/777$ نیروی محرکه پیل

در تمام حالت‌ها آند خورده می‌شود و کاتد حفاظت می‌شود.

تمرین ۷



یک پیل غلظتی با الکترودهای یکسان گالیم (Ga) کار می‌کند. غلظت یون‌های گالیم (III) (Ga^{3+}) در یکی از الکترودها $2/0$ مولار و در دیگری $0/3$ است: الف) کدام الکترودها آند و کدام کاتد است؟ ب) واکنش کلی پیل چگونه است؟ ج) نیروی محرکه پیل را محاسبه کنید.

پاسخ: الف) چون واکنش نهایی پیل‌های غلظتی فقط رقیق شدن الکترولیت یا کاهش غلظت یون‌های مربوط است، پس الکترودی که غلظت یون‌های گالیم در آن بیشتر از 2 مولار است، کاتد و دیگری ($0/3$ مولار) آند است. ب) واکنش کلی پیل:

ولت $E^\circ = 0/0$ $\text{Ga}_{(s)} + \text{Ga}^{3+}(2/0\text{M}) \rightarrow \text{Ga}^{3+}(0/3\text{M}) + \text{Ga}_{(s)}$

ج) توجه با اینکه پیل‌های غلظتی الکترودهای یکسان دارند، نیروی محرکه استاندارد پیل صفر است. در نتیجه خواهیم داشت:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0/0592}{n} \log Q = 0/0 - \frac{0/0592}{3} \log \frac{[\text{Ga}^{3+}]_{\text{محصول}}}{[\text{Ga}^{3+}]_{\text{مواد اولیه}}}$$

$$= -0/01972 \log \frac{0/3}{2/0} = 0/01625 \text{ ولت}$$

پرسش ۹



پیل حرارتی را با استفاده از معادله نرنست توضیح دهید.

پاسخ: با توجه به معادله نرنست $E = E^\circ - \frac{2/3RT}{nF} \log Q$ بخش دوم معادله M

با دما نسبت مستقیم دارد و با افزایش دما این قسمت بزرگ تر می شود و با کم کردن آن از E° ، مقدار E کاهش می یابد؛ بنابراین پتانسیل کاهش، کوچک تر شده و نیم واکنش اکسایش، (یعنی آند) انجام می شود.

تحقیق کنید

۵



در مورد کاربرد باتری های گرمایی تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.

پاسخ: باتری های گرمایی یک منبع تولید جریان الکتریکی هستند که به علت چگالی جریان بالا، قابلیت اطمینان زیاد و عمر طولانی، به منظور تأمین جریان الکتریکی مورد نیاز در سلاح های نظامی به کار می روند.

فعالیت ساخت یافته ۱۳: تشکیل پیل غلظتی و بررسی واکنش های آندی و کاتدی و استفاده از معادله نرنست به صورت عملی

فعالیت عملی ۷

پیل غلظتی (اثر اختلاف غلظت یون فلزی، بر خوردگی در اتصال دو فلز یکسان)
 راهنمایی: با توجه به اینکه واکنش نهایی پیل های غلظتی فقط رقیق شدن الکترولیت یا کاهش غلظت یون های مربوطه است، پس پتانسیل پیل غلظتی حاصل را می توان با استفاده از پتانسیل الکترودها و براساس معادله نرنست بیان کرد. اگر غلظت یون فلزی در محلول الکترولیت رقیق تر C_1 و غلظت یون در الکترولیت غلیظ تر C_2 باشد، پتانسیل الکترودهای در تماس با این محلول ها در دمای 25°C ، از روابط زیر به دست می آید:

$$E = E_{M^{n+}/M}^\circ + \frac{0.0592}{n} \log C_1, \quad E = E_{M^{n+}/M}^\circ + \frac{0.0592}{n} \log C_2$$

با توجه به اینکه $C_1 < C_2$ است پس $E_1 < E_2$ خواهد شد. این پدیده اساس خوردگی اجزای فلزی تجهیزاتی را که در محلول های الکترولیت با غلظت های متفاوت هستند، تشکیل می دهد. در این تجهیزات، قسمتی از فلز که در تماس با الکترولیت رقیق تر است، نقش آند داشته و خورده می شود.



الف) عَلت برقراری جریان و پتانسیل ایجاد شده بین دو الکتروود را توضیح دهید. (ب) آند و کاتد پیل‌های تشکیل شده را مشخص کنید و در هر مورد واکنش کاتدی و آندی را برای دو نیم واکنش بنویسید. (پ) برای هر آزمایش اختلاف پتانسیل را بر اساس معادله نرنست محاسبه کنید و با مقدار تجربی (اندازه‌گیری شده) مقایسه کنید. پاسخ:

الف) هرگاه دو الکتروود یکسان در محلول‌های الکتروولیت با غلظت‌های متفاوت قرار گیرند، بین دو الکتروود یک اختلاف پتانسیل برقرار می‌شود و یک پیل غلظتی تشکیل می‌شود. پتانسیل پیل غلظتی حاصل را می‌توان با استفاده از پتانسیل الکتروودها و براساس معادله نرنست بیان کرد. اگر غلظت یون فلزی در محلول الکتروولیت رقیق‌تر C_1 و غلظت یون در الکتروولیت غلیظ‌تر C_2 باشد، پتانسیل الکتروودهای در تماس با این محلول‌ها در دمای 25°C ، از روابط زیر به دست می‌آید:

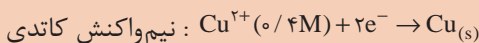
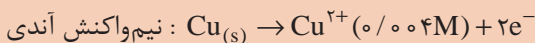
$$E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log C_1, \quad E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log C_2$$

با توجه به اینکه $C_1 < C_2$ است پس $E_1 < E_2$ خواهد شد. (ب) ابتدا محاسبات غلظت را برای محلول‌های درصد انجام می‌دهیم. نمونه محاسبات برای محلول ۱۰٪ به صورت زیر است:

$$\frac{10 \text{ g}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{100 \text{ g محلول}} \times \frac{1 \text{ mol}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{249.68 \text{ g}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \times \frac{1 \text{ mol}(\text{Cu}^{2+})}{1 \text{ mol}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

$$\times \frac{1 \text{ g محلول}}{1 \text{ mL محلول}} \times \frac{100.0 \text{ mL محلول}}{1 \text{ lit محلول}} = 0.4 \frac{\text{mol Cu}^{2+}}{\text{lit}}$$

لذا غلظت‌های ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ درصد مس سولفات نیز حاوی ۰/۰۰۰۴، ۰/۰۰۰۴ و ۰/۰۰۰۰۰۴ مولار Cu^{2+} است. واکنش آندی و کاتدی و واکنش کلی پیل برای غلظت‌های ۱۰٪ و ۰/۱٪ به صورت زیر است:



پ) نمونه محاسبات اختلاف پتانسیل برای غلظت‌های ۱۰٪ و ۰/۱٪ به صورت زیر است:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0/0592}{n} \log Q = 0/0 - \frac{0/0592}{2} \log \frac{\text{محصول}}{\text{مواد اولیه}} \left[\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right]$$

$$= -0/0296 \log \frac{0/004}{0/4} = 0/0592 \text{ ولت}$$

مقایسه اختلاف پتانسیل تئوری و تجربی از نتایج فعالیت عملی به دست می‌آید.

فعالیت ساخت یافته ۱۴: تشکیل پیل گرمایی و بررسی واکنش‌های آندی و کاتدی به صورت عملی

فعالیت عملی ۸

پیل گرمایی

راهنمایی: وقتی دو فلز یکسان در یک الکترولیت مشابه و در دو دمای متفاوت قرار گیرند، یک پیل گالوانی تشکیل می‌شود که به آن پیل گرمایی یا پیل اختلاف دما گفته می‌شود. در این پیل‌ها اغلب فلز در دمای بالاتر نقش آند و فلز در دمای پایین‌تر به عنوان کاتد عمل می‌کند.

پرسش ۱۱



پرسش ۱۱: الف) مشاهدات خود را چگونه می‌توانید توجیه کنید؟

ب) جهت جریان و جهت الکترون‌ها را تعیین کنید.

پ) واکنش‌های کاتدی و آندی را برای هر یک از آزمایش‌ها بنویسید.

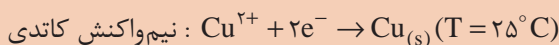
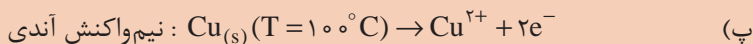
ت) در مورد هر یک از پیل‌های گرمایی، کاتد و آند را با توجه به دما مشخص کنید.

ث) به نظر شما چگونه می‌توان از این نوع خوردگی پیشگیری کرد؟

ج) مواردی از احتمال تشکیل پیل‌های گرمایی در صنایع را جمع‌آوری کنید و توضیح دهید.

پاسخ:

ب) جهت قراردادی جریان از آند به سمت کاتد است.



ت) در این پیل ها اغلب فلز در دمای بالاتر نقش آند و فلز در دمای پایین تر به عنوان کاتد عمل می کند.

ج) در واقع پیل های اختلاف دما یک نوع پیل خوردگی هستند که تأثیر مستقیم دما بر خوردگی فلزات و آلیاژها را در محلول های الکترولیت نشان می دهند. تشکیل پیل های حرارتی در مبدل های حرارتی و دیگ های بخار مطرح است. این پیل ها از مهم ترین اجزای باتری های حرارتی به شمار می آیند.

فعالیت ساخت یافته ۱۵: تشکیل پیل اختلاف دمشی و بررسی واکنش های آندی و کاتدی و استفاده از معادله نرنست به صورت عملی

تحقیق کنید
۶



کاتد و آند در پیل اختلاف دمشی (پیل مس) را مشخص کنید. در طبیعت این پیل ها چگونه ایجاد می شوند؟ نتیجه تحقیق را در کلاس ارائه کنید.

پاسخ: قرار گرفتن یک فلز در محیط دارای غلظت های مختلف اکسیژن سبب تشکیل پیل خوردگی دمشی (پیل غلظتی) می شود. قسمتی از فلز که در تماس با محلول غلیظ تر از اکسیژن است قطب مثبت یا کاتد و قسمتی از فلز که در تماس با محلول رقیق تر از اکسیژن است قطب منفی یا آند پیل را تشکیل می دهد. تشکیل پیل های خوردگی ناشی از توزیع نابرابر اکسیژن را می توان به هنگام عبور لوله های فلزی از زیرزمین و یا سازه های قرار رفته در زمین مشاهده کرد. تفاوت بافت و ترکیب شیمیایی خاک در طول مسیر عبور لوله، باعث تشکیل پیل های دمشی به دلیل اختلاف غلظت اکسیژن محلول می شود. قسمتهایی از لوله که در محیط دارای غلظت کمتر اکسیژن قرار گرفته اند دچار اکسایش شده (آند) و خورده می شوند در حالی که قسمت های واقع در محیط غلیظ تر اکسیژن به عنوان کاتد عمل می کنند و از خوردگی محافظت می شوند. در چنین مواردی، خوردگی فلزات نه تنها سبب خسارت به سازه و آثار اقتصادی نامطلوب می شود بلکه، انتشار محصولات خوردگی (یون های فلزی) توسط جریان های آبی، موجب آلودگی خاک می شود.

فعالیت عملی ۹

بررسی اثر غلظت اکسیژن بر خوردگی فلز در تماس با محلول (پیل اختلاف دمشی)

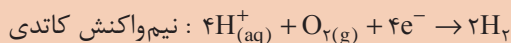
راهنمایی: تشکیل پیل دمشی در محل اتصال قطعات فلزی و در شیارها و حفره های موجود بر سطح داخلی اتصالات نیز مطرح است. زیرا غلظت اکسیژن در شیارها و محل اتصالات نسبت به سطح صاف قرار گرفته در معرض اتمسفر، کمتر است که منجر به خوردگی در این قسمت ها می شود.



الف) واکنش شیمیایی انجام شده در هر یک از نیم پیل‌ها را بنویسید.
 ب) در کدام بشر نیم‌واکنش اکسایش و در کدام یک نیم‌واکنش کاهش رخ می‌دهد؟ آند و کاتد را مشخص کنید.
 پ) جهت جریان و جهت الکترون‌ها را تعیین کنید.
 ت) با مراجعه به منابع موجود، چند مورد از خوردگی‌های ناشی از تشکیل پیل دهمشی را جمع‌آوری کنید و بنویسید.
 ث) از چه روش‌هایی برای کاهش خسارت مربوط به خوردگی ناشی از اختلاف غلظت اکسیژن استفاده می‌شود؟

پاسخ:

الف) $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^{-}$: نیم‌واکنش آندی



ب) الکترودی که در بشر در تماس با محلول غلیظ‌تر از اکسیژن است قطب مثبت یا کاتد و الکترودی که در تماس با محلول رقیق‌تر از اکسیژن است قطب منفی یا آند پیل را تشکیل می‌دهد.

پ) جهت قراردادی جریان از آند به سمت کاتد است.

ت) تشکیل پیل‌های خوردگی ناشی از توزیع نابرابر اکسیژن را می‌توان به هنگام عبور لوله‌های فلزی از زیرزمین و یا سازه‌های قرار گرفته در زمین مشاهده کرد. تفاوت بافت و ترکیب شیمیایی خاک در طول مسیر عبور لوله، باعث تشکیل پیل‌های دهمشی به دلیل اختلاف غلظت اکسیژن محلول می‌شود. قسمت‌هایی از لوله که در محیط دارای غلظت کمتر اکسیژن قرار گرفته‌اند دچار اکسایش شده (آند) و خورده می‌شوند در حالی که قسمت‌های واقع در محیط غلیظ‌تر اکسیژن به‌عنوان کاتد عمل می‌کنند و از خوردگی محافظت می‌شوند. در چنین مواردی، خوردگی فلزات نه تنها سبب خسارت به سازه و آثار اقتصادی نامطلوب می‌شود بلکه، انتشار محصولات خوردگی (یون‌های فلزی) توسط جریان‌های آبی، موجب آلودگی خاک می‌شود.

فعالیت ساخت یافته ۱۶: تشکیل پیل دو فلزی و بررسی واکنش‌های آندی و کاتدی به صورت عملی و تحقیق

فعالیت عملی ۱۰

خوردگی دو فلزی

راهنمایی: این نوع خوردگی الکتروشیمیایی زمانی به‌وقوع می‌پیوندد که دو فلز

مختلف در معرض الکترولیت، در تماس الکتریکی با یکدیگر قرار گیرند. بنابراین، پیل الکتروشیمیایی تشکیل شده که در آن فلزات فعال تر و نجیب تر به ترتیب به عنوان آنود و کاتد عمل می کنند.

در اتصال دو فلز غیر همجنس شدید خوردگی آنود را خوردگی گالوانیکی و کاهش خوردگی کاتد را حفاظت کاتدی گویند. به منظور کاهش میزان خوردگی گالوانیکی از روش های تجربی گوناگون استفاده می شود. روش های معمول در این موارد به قرار زیر هستند:

الف) انتخاب فلزاتی که تا حد امکان در جدول سری الکتروشیمیایی به هم نزدیک تر باشند.

ب) اجتناب از تأثیر نامطلوب مساحت ها (آنود کوچک و کاتد بسیار بزرگ).

ج) عایق کردن فلزات غیر همجنس تا حدی که امکان اجرای عملی آن وجود داشته باشد.

د) انجام پوشش مناسب مخصوصاً در منطقه آنودی

ه) استفاده از بازدارنده ها جهت کاهش خوردگی محیط

و) دوری از اتصالات پیچی در مورد فلزاتی که در سری گالوانیکی از همدیگر خیلی دور باشند.

ز) طراحی قطعات طوری صورت گیرد که قسمت آنودی را بتوان به راحتی تعویض نمود یا این قسمت ها به منظور دوام و عمر بیشتر، ضخیم تر ساخته شوند.

ح) تعبیه یک فلز ثالث در تماس با آنها به طوری که نسبت به هر دو فلز پیشین، دارای پتانسیل الکتریکی بالاتری باشد (خاصیت آنودی بیشتر)

پرسش ۱۳



الف) با استفاده از جدول پتانسیل کاهش استاندارد، آنود و کاتد را در هر زوج گالوانی مشخص کنید.

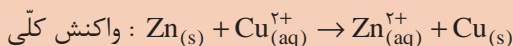
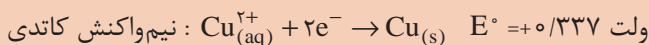
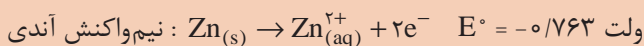
ب) نیروی محرکه استاندارد هر یک از زوج های گالوانی را محاسبه کنید.

پ) در هر مورد از زوج های گالوانیکی کدام فلز خورده شده و کدام یک حفاظت می شود؟

ت) نتایج حاصل از آب شهر را با نتایج به دست آمده در محلول سدیم کلرید مقایسه کنید. چنانچه تفاوتی در نتایج به دست آمده وجود دارد، توضیح دهید.

پاسخ: در تمرین ۶ پاسخ داده شده است.

برای پیل های گالوانیکی Cu/Zn



ولت $1/1 = E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = +0/337 - (-0/763)$ نیروی محرکه پیل
برای پیل های گالوانیکی Al/Cu

ولت $1/66 = E^{\circ} = -0/66$ نیم واکنش آندی : $\text{Al}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 3\text{e}^{-}$

ولت $0/337 = E^{\circ} = +0/337$ نیم واکنش کاتدی : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

واکنش کلی : $\text{Al}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{Cu}_{(\text{s})}$

ولت $1/997 = E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = +0/337 - (-1/66)$ نیروی محرکه پیل
برای پیل های گالوانیکی Cu/Ni

ولت $0/25 = E^{\circ} = -0/25$ نیم واکنش آندی : $\text{Ni}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

ولت $0/337 = E^{\circ} = +0/337$ نیم واکنش کاتدی : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

واکنش کلی : $\text{Ni}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})}$

ولت $0/587 = E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = -0/337 - (-0/25) = 0/587$ نیروی محرکه پیل
برای پیل های گالوانیکی Al/Ni

ولت $1/66 = E^{\circ} = -0/66$ نیم واکنش آندی : $\text{Al}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 3\text{e}^{-}$

ولت $0/25 = E^{\circ} = -0/25$ نیم واکنش کاتدی : $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$

واکنش کلی : $\text{Al}_{(\text{s})} + \text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{Ni}_{(\text{s})}$

ولت $1/41 = E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = -0/25 - (-1/66) = 1/41$ نیروی محرکه پیل
برای پیل های گالوانیکی Cu/Fe

ولت $0/44 = E^{\circ} = -0/44$ نیم واکنش آندی : $\text{Fe}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

ولت $0/337 = E^{\circ} = +0/337$ نیم واکنش کاتدی : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

واکنش کلی : $\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$

ولت $0/777 = E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} \rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = -0/337 - (-0/44) = 0/777$ نیروی محرکه پیل

در تمام حالت ها آند خورده می شود و کاتد حفاظت می شود.

مرحله ۳: روش‌های جلوگیری از خوردگی

فعالیت ساخت یافته ۱۷: معرفی خوردگی در چاه‌های نفت و گاز، پالایشگاه‌ها، دیگرهای بخار، توربین‌ها و خطوط لوله

تحقیق کنید
۷



در ارتباط با زیان‌های ناشی از خوردگی بر محیط‌زیست و انسان گزارشی تهیه کنید و در کلاس ارائه دهید.

راهنمایی: خوردگی فلزات نه تنها سبب خسارت به سازه و آثار اقتصادی نامطلوب می‌شود بلکه، انتشار محصولات خوردگی (یون‌های فلزی) توسط جریان‌های آبی، موجب آلودگی محیط‌زیست (خاک، آب و هوا) می‌شود. و از طرف دیگر، حفاظت از منابع فلزی، که عرضه جهانی آن محدود است و از بین رفتن آنها در فرایندهای خوردگی منجر به از بین رفتن و اتلاف بسیار زیاد منابع انرژی و آب همراه با تولید و ساخت سازه‌های فلزی می‌شود.

فعالیت ساخت یافته ۱۸: بیان روش‌های جلوگیری از خوردگی با کمک تصویر و تحقیق

تحقیق کنید
۸



در زمینه روش‌های گوناگون جلوگیری از خوردگی تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.

راهنمایی: روش‌های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی وجود دارد که عبارت‌اند از: استفاده از پوشش‌های محافظ، حفاظت الکتروشیمیایی (حفاظت کاتدی و آندی)، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی و انتخاب آلیاژ و مواد مناسب در محیط خورنده.

پوشش‌های محافظ: پوشش‌های محافظ برای کنترل خوردگی در محیط‌ها و شرایط مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. وظیفه پوشش‌های حفاظتی، جدا کردن سطح قطعات از محیط خورنده است. ویژگی این پوشش‌ها عبارت‌اند از:

- ۱- چسبندگی مناسب به بستر
- ۲- کمترین مقدار تخلخل در پوشش
- ۳- مقاومت بالا در برابر حرکت الکترون‌ها
- ۴- ضخامت مناسب
- ۵- سرعت نفوذ کم در برابر آب و یون‌هایی مثل Cl^-

پوشش‌ها به‌طور کلی به سه دسته معدنی، فلزی و آلی تقسیم‌بندی می‌شوند. پوشش‌های معدنی یا پوشش‌های تبدیلی، لایه‌های معدنی نازکی هستند که

روی سطح فلز از طریق واکنش فلز و محلول‌هایی با ترکیبات ویژه تشکیل می‌شوند و نیاز به هیچ‌گونه جریان یا پتانسیل اعمالی نیست. دو نوع مهم از پوشش‌های تبدیلی، پوشش‌های تبدیلی فسفاتی و پوشش‌های تبدیلی کروماتی است. پوشش‌های فلزی یکی از مهم‌ترین روش‌های مورد استفاده برای تغییر ویژگی‌های سطحی نظیر سختی، شفافیت، لحیم‌کاری و رنگ‌پذیری می‌باشد. این پوشش‌ها علاوه بر تغییر ویژگی‌های سطح منجر به حفاظت در برابر خوردگی می‌شوند. برخی پوشش‌های فلزی مهم عبارت‌اند از کادمیم، مس، کروم، نیکل، آلومینیم، روی و فلزهای نجیب مانند نقره، طلا، پلاتین، پالادیم، رودیم و روتیم. یکی از روش‌های ایجاد پوشش‌های فلزی، آبکاری^۱ است.

پوشش‌های آلی و مواد چسبنده نیز به‌طور گسترده برای حفاظت فلز در محیط خورنده استفاده می‌شوند. یک سامانه حفاظتی کامل، شامل چندین لایه می‌باشد: پوشش آستری^۲، حد واسط یا پوشش بدنه^۳ و پوشش روئی^۴. رنگ‌ها، لاک‌ها، لعاب‌ها یا رویه‌های روغنی، لعاب‌های سخت، رنگ‌های پخته یا کوره‌ای، لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها و پوشش‌های قیری مثال‌هایی از پوشش‌های آلی هستند.

حفاظت الکتروشیمیایی: حفاظت الکتروشیمیایی شامل دو روش حفاظت کاتدی و حفاظت آندی است. هر دو روش شامل اصلاح پتانسیل فلزی و انتقال آن به ناحیه‌ای است که خوردگی اتفاق نمی‌افتد. حفاظت کاتدی اولین بار توسط هامفری دیوی^۵ در سال ۱۸۲۴ میلادی برای حفاظت بدنه کشتی‌های جنگی انگلیس استفاده شد. حفاظت از طریق کاتد قرار دادن بدنه کشتی با استفاده از جریان اعمال شده با اتصال به یک آند قربانی^۶ (فلز فعال تر نسبت به بدنه کشتی که دارای پتانسیل کاهش کمتری است) انجام گرفت. در این صورت یک پیل گالوانی بین سازه حفاظت شده (کاتد) و آند قربانی شونده ایجاد می‌شود که در آن الکترون‌ها به‌طور خودبه‌خودی از آند وارد کاتد می‌شوند. آندهای منیزیم و روی، مهم‌ترین آندهای گالوانیکی برای کاربردهای زیرزمینی هستند.

حفاظت آندی در مقایسه با حفاظت کاتدی، روش نسبتاً جدیدتری است. ادلانو^۷ برای نخستین بار امکان استفاده از حفاظت آندی را در سال ۱۹۵۴ برای دیگ‌های کوچک بخار مورد استفاده در محلول‌های سولفوریک اسید شرح داد. حفاظت آندی براساس تشکیل فیلم حفاظتی (فیلم غیرفعال) روی فلزات از طریق اعمال

۱- Electroplating

۲- Primer

۳- Body Coat

۴- Topcoat

۵- Humphery Davy

۶- Sacrificial Anode

۷- Edeleanu

جریان آندی، بیان شده است. حفاظت آندی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی است. به عنوان مثال، جریان اعمالی برابر سرعت خوردگی سامانه حفاظت شده است. بنابراین حفاظت آندی نه تنها سبب حفاظت سازه می‌شود بلکه روش مستقیمی را برای تعیین سرعت خوردگی سامانه فراهم می‌کند.

بازدارنده‌های خوردگی: بازدارنده‌های خوردگی، موادی هستند که در غلظت‌های کم به محیط خورنده اضافه می‌شوند به طور مؤثر سبب کاهش سرعت خوردگی فلز در تماس با محیط خورنده می‌شوند. حفاظت با بازدارنده‌ها از لحاظ عملی کاربردهای زیادی دارند. معمولاً ممانعت نتیجه جذب بازدارنده روی سطح فلز و تشکیل یک لایه جذب‌ی یا یک فیلم حفاظتی است که واکنش‌های الکتروشیمیایی در فرایند خوردگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از طرف دیگر غیرفعال شدن فلز را تسریع می‌کند و یا محلول را از طریق به دام انداختن گونه‌های مهاجم اصلاح می‌کند. بازدارنده‌ها بر اساس ماهیت شیمیایی و گروه‌های عاملی ترکیبات به سه دسته معدنی، آلی و آلی-کاتیونی طبقه‌بندی می‌شوند.

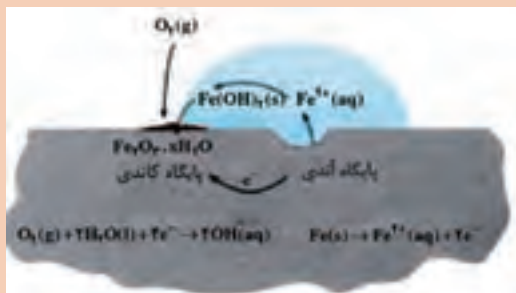
انتخاب آلیاژ مقاوم در برابر خوردگی: یکی از شیوه‌های اقتصادی برای جلوگیری از خوردگی، انتخاب مواد با مقاومت بیشتر در برابر خوردگی است. در انتخاب یک آلیاژ مناسب، علاوه بر عوامل نظیر قدرت مکانیکی، قابلیت جوشکاری و شکل‌پذیری، توجه به صرفه اقتصادی و مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ حائز اهمیت است. انتخاب آلیاژ مناسب برای جلوگیری از خوردگی به شناخت کامل از آلیاژها و ترکیب شیمیایی آنها و نیز تأثیری که محیط خورنده روی آلیاژها می‌گذارد وابسته است. در نیتریک اسید، فولاد زنگ‌نزن و در سولفوریک اسید غلیظ، فولاد بهترین گزینه است، در حالی که نیکل و آلیاژهای آن در محیط‌های قلیایی استفاده می‌شوند.

تحقیق کنید
۹

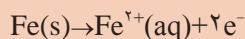


در مورد نیم واکنش‌های آندی و کاتدی و واکنش کلی، الف) در فرایند خوردگی آهن شکل ۲۳

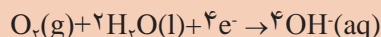
ب) حفاظت از خوردگی آهن (شکل ۲۴) تحقیق کنید و در کلاس ارائه دهید.
راهنمایی: الف) شیوه انجام خوردگی آهن تا حدودی شبیه به پیل‌های الکتروشیمیایی گالوانی است، زیرا یک فرایند اکسایش - کاهش است که نیم‌واکنش اکسایش و نیم‌واکنش کاهش در دو بخش مختلف قطعه آهن رخ می‌دهند. پایگاه آندی محل انجام شدن نیم‌واکنش اکسایش و پایگاه کاتدی محل انجام شدن نیم‌واکنش کاهش خوانده می‌شود. پایگاه آندی جایی است که غلظت اکسیژن کم است و پایگاه کاتدی معمولاً در نقاطی تشکیل می‌شود که غلظت اکسیژن زیاد است.



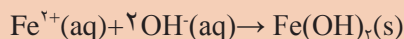
هنگامی که آهن در معرض رطوبت قرار می‌گیرد اکسید می‌شود و الکترون از دست می‌دهد.



الکترون‌ها از میان فلز و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند. از آنجایی که فلز آهن باعث انتقال الکترون‌ها از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی می‌شود، به فلز آهن، رسانای الکترونی یا مدار درونی می‌گویند. در پایگاه کاتدی الکترون‌ها در حضور اکسیژن و آب نیم‌واکنش کاتدی را صورت می‌دهند.



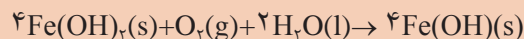
هم زمان که الکترون‌ها از پایگاه آندی در داخل فلز به پایگاه کاتدی منتقل می‌شوند، یون‌های $Fe^{2+}(aq)$ حاصل از نیم‌واکنش آندی نیز در قطره آب جریان می‌یابد و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی می‌رود و در آنجا رسوب $Fe(OH)_2(s)$ را به وجود می‌آورند.



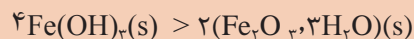
از آنجایی که قطره آب باعث انتقال یون‌ها می‌شود به آن رسانای یونی یا مدار بیرونی می‌گویند.

نکته: بدون آب، مدار الکتریکی مربوط به زنگ زدن آهن کامل نیست و زنگ زدن روی نمی‌دهد.

رسوب $Fe(OH)_2$ به وسیله اکسیژن و آب اکسایش می‌یابد و تبدیل به رسوب $Fe(OH)_3$ می‌شود.



و $3Fe(OH)_2$ با از دست دادن آب تبدیل به آهن (III) اکسید آب پوشیده یا زنگ آهن می‌شود.



(ب) حفاظت کاتدی و آندی که در تحقیق کنید ۸ به‌طور کامل آمده است.

- ۱** شش عامل مؤثر و مهم بر خوردگی فلزات را نام ببرید.
- پاسخ:** درجه خلوص فلز، تغییرات فیزیکی و مکانیکی در قطعه؛ غلظت و ماهیت ماده خورنده؛ مقدار اکسیژن، pH محیط، درجه حرارت.
- ۲** چند مثال عملی برای خوردگی فلزات در صنایع را بنویسید.
- پاسخ:** چند مثال خوردگی در صنایع:
- زنگ زدن فولاد و چدن در تانک‌ها و لوله‌های آب صنایع مختلف و سازه‌های مستقر در آب دریاها مثل سکوها و پایه پل‌ها و اسکله‌ها
 - نشت آب از سامانه لوله‌کشی‌های فلزی ساختمان‌های مسکونی در اثر سوراخ‌شدگی و ترک‌های ناشی از پوسیدگی
 - خوردگی فلزات مس، آلومینیم و چدن در سامانه‌های خنک‌کننده
 - خوردگی آلیاژها در فرایندهای شیمیایی مثل آلیاژهای پایه آهن، مس و نیکل
 - خوردگی اگزوز اتومبیل در اثر تماس فلز با گازهای حاصل از احتراق
 - خوردگی پره‌های توربین‌های گازی در اثر تماس با گازهای داغ ناشی از احتراق
 - تخریب سازه‌های بتنی و سنگی در اثر واکنش با رطوبت و آلودگی‌های اسیدی موجود در هوا از قبیل اکسیدهای گوگرد و نیتروژن
- ۳** چند دلیل عملی برای حفاظت از فلزات در برابر خوردگی را ذکر کنید.
- پاسخ:** کنترل خوردگی از سه جنبه ایمنی و اقتصادی و کاهش منابع طبیعی حائز اهمیت است. تجهیزات، ماشین‌آلات و قطعات در کارخانجات در اثر خوردگی شکسته شده و می‌تواند علاوه بر خسارت‌های مالی، خسارات جانی نیز در پی داشته باشد. از بعد ایمنی نیز باید مسائل خوردگی دقت شود که آلاینده‌های سمی فلزات سنگین وارد مواد غذایی و دارویی نشود، به خصوص وقتی که راکتورهای با فشار بالا برای تولید مواد غذایی و دارویی استفاده می‌شوند، جنس داخلی راکتورها باید از موادی انتخاب شوند که دچار خوردگی نشوند. از طرف دیگر مطالعه خوردگی، کاهش منابع طبیعی نیز حایز اهمیت است زیرا منابع طبیعی محدود و به علاوه پیشرفت‌های انقلاب صنعتی بیشتر فلزات در حال تمام شدن هستند. خوردگی سبب کاهش منابع طبیعی می‌شود. به عنوان 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 می‌گردد.
- ۴** سه روش کلی برای جلوگیری از خوردگی را شرح دهید.
- پاسخ:** روش‌های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی وجود دارد که عبارت‌اند از:

استفاده از پوشش‌های محافظ، حفاظت الکتروشیمیایی (حفاظت کاتدی و آندی)، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی و انتخاب آلیاژ و مواد مناسب در محیط خورنده.

۵ دلیل اهمیت الکتروشیمی در خوردگی فلزات چیست؟

پاسخ: خوردگی یکی از فرایندهای الکتروشیمیایی است که در آن مبادله الکترون صورت می‌گیرد. این دسته از واکنش‌ها، واکنش‌های الکتروشیمیایی نامیده می‌شوند.

۶ پیل خوردگی، پیل گالوانی محسوب می‌شود یا پیل الکترولیزی؟ در پیل خوردگی، فلز مورد نظر که تحت حمله خوردگی قرار می‌گیرد، نقش آند دارد یا کاتد؟ و این الکتروود قطب مثبت است یا منفی؟

پاسخ: پیل گالوانی، آند، منفی.

۷ بر طبق جدول پتانسیل‌های استاندارد کاهش، اتصال کدام یک از فلزات زیر به آهن از خوردگی آن می‌تواند جلوگیری کند (نقش آند قربانی شوندند داشته باشد):

الف) مس ب) منیزیم ج) روی د) آلومینیم

پاسخ: روی، منیزیم و آلومینیم پتانسیل کاهش استاندارد کمتر از آهن دارند لذا در برابر آهن نقش آند قربانی شوندند را خواهند داشت.

۸ افزایش دما چه اثری روی مقدار پتانسیل الکتروودها دارد؟

پاسخ: با توجه به معادله نرنست $E = E^\circ - \frac{2/3RT}{nF} \log Q$ بخش دوم معادله

$(\frac{2/3RT}{nF} \log Q)$ با دما نسبت مستقیم دارد و با افزایش دما این قسمت بزرگ‌تر می‌شود و با کم کردن آن از E° مقدار E کاهش می‌یابد.

۹ پتانسیل‌های الکتروودی چگونه در تعیین میزان تمایل فلزات برای خورده شدن در محیط‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد؟

پاسخ: پیل خوردگی یک پیل الکتروشیمیایی گالوانیک است. بنابراین واکنش آن خودبه‌خودی و دارای پتانسیل مثبت می‌باشد در نتیجه زمانی که پتانسیل پیل خوردگی محاسبه می‌شود، اگر پتانسیل پیل مثبت باشد خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است.

۱۰ تمایل مس برای خوردگی در محلول مس کلرید با غلظت دسی‌مولار را محاسبه کنید.

پاسخ:

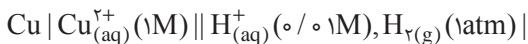
$$E_{Cu} = E_{Cu}^\circ - \frac{0/0592}{n} \log Q = +0/337 - \frac{0/0592}{2} \log \left[\frac{1}{[Cu^{2+}]} \right]$$

$$= +0/337 - 0/0296 \log \frac{1}{0/1} = +0/3074 \text{ ولت}$$

پتانسیل مس در این غلظت مثبت است و از نظر ترمودینامیکی تمایل به خوردگی ندارد.

۱۱ میزان علاقه مس به خوردگی در محیط سولفوریک اسید سانتی مولار را محاسبه کنید.

پاسخ: سل خوردگی به صورت زیر است:



پتانسیل الکترودی هیدروژن به عنوان کاتد از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$E_c = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q = 0.0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -0.0592 \log \frac{1}{0.01}$$

ولت -0.1184

محاسبه نیروی محرکه پیل:

ولت $E_{\text{cell}} = E_c - E_a \rightarrow E_{\text{cell}} = -0.1184 - (0.337) = -0.4554$
 و با توجه به اینکه پتانسیل پیل منفی است، می توان گفت که واکنش خودبه خودی خوردگی انجام نمی شود و مس از نظر ترمودینامیکی تمایل برای خوردگی ندارد.

ارزشیابی شایستگی پیشگیری خوردگی در صنایع شیمیایی

<p>شرح کار: چگونگی استفاده از تجهیزات آزمایشگاهی را بداند و کار داده شده را با دقت انجام دهد. هنگام کار مراقب باشد که دستگاه صدمه نبیند. پس از انجام کار، وسایل را تمیز و سالم در حالت اولیه قرار دهد.</p>			
<p>استاندارد عملکرد: به کارگیری روش‌های حفاظت از خوردگی در صنایع شیمیایی طبق دستور کار</p>			
<p>شاخص‌ها:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ رعایت مسائل ایمنی حین کار ■ انجام کار طبق دستور کار 			
<p>شرایط انجام کار و ابزار و تجهیزات: شرایط مکان: آزمایشگاه شرایط دستگاه: تمیز و آماده برای کار زمان: یک جلسه آموزشی</p> <p>ابزار و تجهیزات: pHسنج، کولیس، منبع تغذیه، ترازوی دقیق ۰/۰۰۰۱ گرم، میلی ولت سنج در گستره ۰-۱۰۰۰ میلی‌ولت، میلی آمپرسنج در گستره ۰-۱۰۰۰ میکروآمپر، گرمکن صفحه‌ای، دماسنج، سیم‌های رابط، وسایل آزمایشگاهی شیشه‌ای، کپسول‌های اکسیژن و نیتروژن، الکتروود مرجع نقره - نقره کلرید، الکتروود کمکی پلاتین، الکتروود استاندارد هیدروژن.</p>			
<p>معیار شایستگی:</p>			
ردیف	مرحله کار	حداقل نمره قبولی از ۳	نمره هنرجو
۱	به کارگیری مفاهیم خوردگی	۱	
۲	به کارگیری پیل‌های الکتروشیمیایی	۲	
۳	به کارگیری روش‌های جلوگیری از خوردگی	۱	
۴			
	<p>شایستگی‌های غیرفنی، ایمنی، بهداشت، توجهات زیست محیطی و نگرش:</p> <p>۱- ایمنی: انجام کار کارگاهی یا رعایت موارد ایمنی و استفاده از وسایل ایمنی شخصی ۲- نگرش: صرفه‌جویی ۳- توجهات زیست محیطی: جلوگیری از صدمه زدن به محیط زیست از طریق انجام کار بدون ریخت و پاش ۴- شایستگی‌های غیرفنی: ۱- اخلاق حرفه‌ای ۲- مدیریت منابع ۳- محاسبه و کاربست ریاضی ۵- مستندسازی: گزارش‌نویسی</p>	۲	
	<p>میانگین نمرات</p>		*

* کم‌ترین میانگین نمرات هنرجو برای قبولی و کسب شایستگی، ۲ است.