

Ăn mòn và bảo vệ kim loại

Trịnh Xuân Sén



NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2006.

Từ khoá: Ăn mòn kim loại, Phản ứng ăn mòn, Faraday, Pin điện hóa, Bình điện phân, Độ dẫn điện, Linh độ ion, Số vận tải, Dung dịch chất điện ly, Đo độ dẫn điện, Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Thế điện cực, Sức điện động của bin điện, Điện cực, Lớp điện kép, Sức điện động. Ăn mòn, Kim loại, Tốc độ ăn mòn.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 1 Phần mở đầu	5
1.1 Định nghĩa về sự ăn mòn kim loại	5
1.2 Tầm quan trọng về mặt kinh tế của vấn đề ăn mòn kim loại	6
1.3 Những khái niệm cơ bản	7
1.3.1 Các phản ứng ăn mòn kim loại	7
1.3.2 Định luật Faraday	8
1.3.3 Pin điện hóa và bình điện phân	8
Chương 2 Sự dẫn điện của dung dịch chất điện li	14
1.4 Mở đầu	14
1.5 Độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng	14
2.2.1 Độ dẫn điện riêng	14
2.2.2 Độ dẫn điện đương lượng	15
1.6 Quan hệ giữa độ dẫn điện riêng và tốc độ chuyển động của ion.....	16

1.7	Linh độ ion	17
1.8	Sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nồng độ dung dịch chất điện li	19
1.9	Số vận tải	22
1.10	Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng	25
2.7.1	Phương pháp đo độ dẫn điện	25
2.7.2	Ứng dụng của phương pháp đo độ dẫn điện	26
Chương 3	Thế điện cực và sức điện động của pin điện.....	28
3.1	Điện cực và nguyên nhân sinh ra thế điện cực	28
3.2	Lớp điện kép trên bề mặt điện cực	28
3.3	Sự phụ thuộc của giá trị thế điện cực vào nồng độ chất phản ứng, phương trình Nernst 30	
3.4	Phân loại điện cực	32
3.4.1	Điện cực loại 1	32
3.4.2	Điện cực loại 2	33
3.4.3	Điện cực khí	36
3.4.4	Điện cực oxi hoá khử (Redox)	38
3.4.5	Điện cực oxit kim loại	38
3.5	Sử dụng giá trị thế điện cực tiêu chuẩn xét chiều hướng phản ứng	40
3.6	Pin điện (Pin Ganvani hoặc mạch điện hóa)	42
3.6.1	Pin điện và các phản ứng xảy ra trong pin	42
3.6.2	Sức điện động của pin điện	43
3.6.3	Phân loại pin điện	44
3.7	Phương pháp đo sức điện động và ứng dụng	46
Chương 4	Giản đồ thế điện cực -pH	50
4.1	Mở đầu	50
4.2	Cơ sở số liệu để xây dựng giản đồ E - pH	50
1.10.1	Hệ oxi hoá khử thuần túy	50
1.10.2	Hệ axit - bazơ thuần túy	51
1.10.3	Hệ phản ứng hỗn hợp - Có sự trao đổi electron và có mặt ion tham gia phản ứng	52
4.3	Một số giản đồ E - pH (giản đồ M. Pourbaix)	53
4.3.1	Giản đồ của nước tinh khiết ở 25°C	53
4.3.2	Giản đồ E - pH của kim loại tiếp xúc với nước (Me - H ₂ O)	55
Chương 5	Ăn mòn điện hóa học	62

5.1	Những khái niệm cơ bản	62
5.1.1	Điện cực đơn và sự phân cực	62
5.1.2	Điện cực phức tạp - điện cực hỗn hợp	62
5.2	Hiện tượng ăn mòn điện hoá và các giai đoạn của quá trình ăn mòn điện hoá	63
5.3	Phương trình động học điện hoá	65
5.3.1	Phương trình động học điện hoá xảy ra trên điện cực đơn.....	65
5.3.2	Sự chuyển vật chất	72
5.3.3	Phương trình động học của quá trình bị khống chế hỗn hợp	76
5.4	Ăn mòn điện hoá - hệ điện cực phức tạp xảy ra nhiều phản ứng	77
5.4.1	Sự ăn mòn kim loại đồng đều trong môi trường axit	77
5.4.2	Một số yếu tố ảnh hưởng đến dòng ăn mòn i_{am}	82
5.5	Giản đồ Evans xác định tốc độ ăn mòn kim loại.....	84
5.6	Ăn mòn điện hoá của kim loại bởi môi trường chất điện li có mặt oxi.....	89
5.7	Sự thụ động hoá kim loại	92
5.7.1	Kim loại hoạt động và kim loại thụ động	92
5.7.2	Các phương pháp thụ động hoá kim loại.....	93
5.7.3	Hợp kim và sự thụ động hoá	100
5.7.4	Thuyết thụ động hoá.....	103
Chương 6 Các dạng ăn mòn		104
1.11	Ăn mòn đều	104
1.12	Ăn mòn cục bộ	104
1.12.1	Ăn mòn tiếp xúc (còn gọi là ăn mòn Ganvanic)	104
1.12.2	Sự ăn mòn kim loại do sự chênh lệch khí	109
1.13	Ăn mòn lỗ hay còn gọi là ăn mòn điểm (pitting corrosion).....	113
1.14	Một số dạng ăn mòn khác	115
6.5.1	Ăn mòn ranh giới	115
6.5.1	Ăn mòn nứt do ứng suất	116
6.5.1	Ăn mòn mỏi.....	117
6.5.1	Ăn mòn chọn lọc	117
6.5.1	Ăn mòn mài mòn.....	118
6.5.1	Ăn mòn do ma sát.....	118
1.15	Ảnh hưởng của môi trường đến quá trình ăn mòn kim loại	118
6.5.1	Ăn mòn trong môi trường khí quyển.....	118
6.5.2	Ăn mòn khí quyển vùng thành phố và khu công nghiệp.....	120

6.5.3	Ăn mòn trong khí quyển biển.....	120
6.5.4	Ăn mòn trong môi trường đất.....	121
6.5.5	Ăn mòn trong bê tông cốt thép.....	121
6.5.6	Ăn mòn vi sinh.....	123
Chương 7 Sự ăn mòn vật liệu kim loại và các biện pháp bảo vệ kim loại chống ăn mòn điện hóa		125
7.1	Lựa chọn vật liệu kim loại thích hợp	125
7.1.1	Kim loại đen.....	125
7.1.2	Gang.....	127
7.1.3	Thép không gỉ.....	127
7.1.4	Đồng và hợp kim đồng.....	129
7.1.5	Titan và hợp kim titan	130
7.1.6	Niken và hợp kim niken	131
7.1.7	Nhôm và hợp kim nhôm.....	131
7.2	Xử lý môi trường để bảo vệ kim loại	133
7.2.1	Loại trừ các cấu tử gây ăn mòn	133
7.2.2	Sử dụng chất ức chế bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn.....	134
7.3	Nâng cao độ bền chống ăn mòn kim loại bằng các lớp sơn phủ	136
7.3.1	Phủ kim loại lên bề mặt kim loại.....	136
7.3.2	Lớp phủ vô cơ	139
7.3.3	Lớp phủ hữu cơ	141
7.3.4	Lớp phủ chất dẻo.....	142
7.4	Bảo vệ kim loại chống ăn mòn kim loại bằng phương pháp điện hoá.....	142
7.4.1	Phương pháp bảo vệ catot bằng dòng ngoài.....	143
7.4.2	Bảo vệ bằng anot hy sinh	144
7.4.3	Bảo vệ anot.....	146
Chương 8 Các phương pháp xác định tốc độ ăn mòn kim loại.....		147
8.1	Mở đầu	147
8.2	Các phương pháp xác định tốc độ ăn mòn kim loại	148
8.2.1	Phương pháp trọng lượng.....	148
8.2.2	Phương pháp thể tích.....	149
8.2.2	Các phương pháp phân tích.....	149
8.2.3	Phương pháp điện hoá.....	149
Tài liệu tham khảo.....		183

Chương 1

Phần mở đầu

1.1 Định nghĩa về sự ăn mòn kim loại

Cụm từ “ăn mòn” được dịch ra từ chữ “corrosion”, nó xuất phát từ từ ngữ latin “corrodere” có nghĩa là “gặm nhấm” hoặc “phá huỷ”. Về nghĩa rộng sự ăn mòn được dùng để chỉ cho sự phá huỷ vật liệu trong đó bao gồm kim loại và các vật liệu phi kim loại khi có sự tương tác hoá học hoặc vật lý giữa chúng với môi trường ăn mòn gây ra. Có thể đơn cử một số hiện tượng ăn mòn sau:

- Sự chuyển hoá thép thành gỉ thép khi thép tiếp xúc với không khí ẩm.
- Sự rạn nứt của đồng thau, kim loại đồng khi tiếp xúc với môi trường amoniac.
- Sự lão hoá của các vật liệu polyme do tác dụng của tia cực tím, do tác dụng của dung môi, của nhiệt độ v.v...
- Sự ăn mòn thủy tinh do môi trường kiềm gây ra v.v...

Ở đây chúng ta chỉ quan tâm đến *vấn đề ăn mòn kim loại*, vì kim loại là vật liệu được sử dụng phổ biến nhất trong các ngành công nghiệp, nó có một số ưu điểm hơn hẳn các vật liệu khác:

- độ dẫn nhiệt, dẫn điện cao;
- độ bền cơ học cao, độ co giãn, độ kháng kéo cao;
- độ bền nhiệt cao.

và đặc biệt từ nó dễ dàng chế tạo ra các thiết bị, máy móc v.v... Do những tính ưu việt vốn có của kim loại cho nên kim loại đã xâm nhập vào hầu hết các ngành công nghiệp được dùng để chế tạo các thiết bị, các cấu kiện, máy móc trong các ngành sau đây: cơ khí chế tạo máy; công nghiệp năng lượng - các nhà máy nhiệt điện; nhà máy điện nguyên tử; công nghiệp quốc phòng - chế tạo vũ khí; công nghiệp hàng không - chế tạo máy bay; giao thông vận tải - chế tạo các phương tiện giao thông: tàu biển, ô tô, xe hoả, cầu cống v.v...; công nghiệp xây dựng: xây dựng nhà, đặc biệt nhà cao tầng tại các khu ven biển, các cầu cảng; và công nghiệp dầu khí - các thiết bị khai thác và chế biến dầu khí v.v...

Sự ăn mòn ở đây ngầm hiểu là ăn mòn kim loại do tác động hoá học hoặc vật lý của môi trường xâm thực làm suy giảm tính chất của vật liệu làm giảm chất lượng, giảm thời gian khai thác của các máy móc, thiết bị và cấu kiện, và đương nhiên gây ra tổn thất lớn đối với nền

kinh tế của một quốc gia, đặc biệt đối với các nước có nền công nghiệp đang phát triển. Vậy việc nghiên cứu về ăn mòn và bảo vệ kim loại là một vấn đề rất có ý nghĩa về khoa học và thực tiễn.

Về định nghĩa ăn mòn kim loại có thể phát biểu ở nhiều dạng khác nhau. Xin đơn cử một số cách phát biểu sau đây:

Trên quan điểm nhìn nhận vấn đề ăn mòn kim loại là sự phá huỷ kim loại và gây ra thiệt hại thì: *sự ăn mòn kim loại là quá trình làm giảm chất lượng và tính chất của kim loại do sự tương tác của chúng với môi trường xung quanh gây ra.*

Song cũng cần phải lưu ý rằng do mục đích hoàn thiện sản phẩm thì đôi khi hiện tượng ăn mòn lại có tác dụng tích cực. Ví dụ sự oxi hoá nhôm để tạo ra bề mặt nhôm có lớp oxit nhôm bền vững chống lại sự ăn mòn tiếp theo của nhôm do môi trường gây ra, mặt khác còn làm tăng vẻ đẹp, trang trí cho sản phẩm. Việc xử lý bề mặt kim loại bằng phương pháp hoá học hoặc điện hoá để làm tăng độ bóng của sản phẩm, nó gắn liền với sự hoà tan bề mặt kim loại (đánh bóng các sản phẩm thép không gỉ, đánh bóng các vật mạ trước khi mạ điện v.v...). Trong điều kiện đó thì có thể dùng định nghĩa sau đây về sự ăn mòn kim loại:

Ăn mòn kim loại là một phản ứng không thuận nghịch xảy ra trên bề mặt giới hạn giữa vật liệu kim loại và môi trường xung quanh được gắn liền với sự mất mát hoặc tạo ra trên bề mặt kim loại một thành phần nào đó do môi trường cung cấp.

Nếu xem hiện tượng ăn mòn kim loại xảy ra theo cơ chế điện hoá thì sự ăn mòn kim loại có thể định nghĩa như sau:

Ăn mòn kim loại là một quá trình xảy ra phản ứng oxi hoá khử trên mặt giới hạn tiếp xúc giữa kim loại và môi trường chất điện li, nó gắn liền với sự chuyển kim loại thành ion kim loại đồng thời kèm theo sự khử một thành phần của môi trường và sinh ra một dòng điện.

1.2 Tầm quan trọng về mặt kinh tế của vấn đề ăn mòn kim loại

Vấn đề ăn mòn kim loại có liên quan đến hầu hết các ngành kinh tế. Người ta đã tính được rằng giá tiền chi phí cho lĩnh vực ăn mòn chiếm khoảng 4% tổng thu nhập quốc dân đối với những nước có nền công nghiệp phát triển.

Chi phí này tính cho các khoản sau:

– Những mất mát trực tiếp: Tiền chi phí cho việc thay thế các vật liệu đã bị ăn mòn và những thiết bị xuống cấp do ăn mòn gây ra.

– Những tổn thất gián tiếp: Chi phí cho việc sửa chữa số lượng sản phẩm giảm chất lượng trong quá trình sản xuất hoặc bị mất mát do hiện tượng ăn mòn kim loại gây ra.

– Chi phí cho các biện pháp để phòng ngừa, các biện pháp để bảo vệ chống hiện tượng ăn mòn kim loại.

Thông thường, chi phí trực tiếp ít hơn rất nhiều so với chi phí gián tiếp. Vì vậy, việc nghiên cứu bảo dưỡng và bảo vệ chống ăn mòn, kéo dài thời gian sử dụng các thiết bị, máy móc, các cấu kiện, cầu cảng, tàu biển, các công trình ven biển... thường xuyên là một vấn đề rất có ý nghĩa về mặt khoa học kỹ thuật cũng như về mặt kinh tế.

1.3 Những khái niệm cơ bản

1.3.1 Các phản ứng ăn mòn kim loại

Ăn mòn kim loại là phản ứng oxi hoá khử bất thuận nghịch được xảy ra giữa kim loại và một chất oxi hoá có trong môi trường xâm thực. Sự oxi hoá kim loại gắn liền với sự khử chất oxi hoá. Có thể công thức hoá sự ăn mòn kim loại như sau:

Kim loại + chất oxi hoá → kim loại bị oxi hoá + chất khử

Ví dụ:



Trong môi trường dung dịch, axit HCl và muối FeCl₂ được kí hiệu là axit HCl_(l); FeCl_{2(l)} tồn tại dạng ion. Vậy có thể viết:



Trong trường hợp trên, chất oxi hoá là proton H⁺ bị xonvat hoá. Những sản phẩm của phản ứng là ion Fe²⁺ bị xonvat hoá và khí H₂. Các ion Cl⁻ không trực tiếp tham gia phản ứng, vậy (1.2) được viết ở dạng đơn giản:



Trong môi trường kiềm và trung tính, sự ăn mòn kim loại là phản ứng xảy ra giữa kim loại và oxi. Ví dụ trong không khí ẩm, sắt bị ăn mòn tạo ra gỉ sắt dạng FeOOH theo phản ứng:



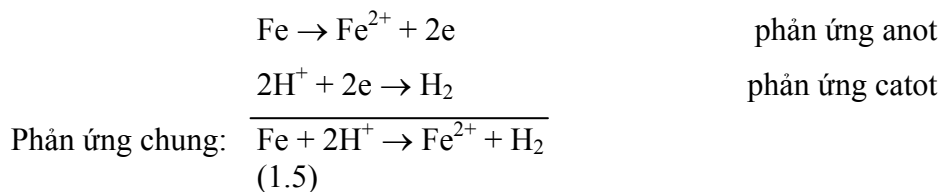
Đương nhiên trong môi trường axit nếu nồng độ oxi thấp thì sự ăn mòn kim loại chủ yếu gắn liền với phản ứng giải phóng khí hiđro.

Trong điều kiện nhiệt độ thường và không khí ẩm xảy ra sự ăn mòn kim loại và được gọi là ăn mòn ẩm. Các chất oxi hoá trong môi trường ăn mòn là: những proton bị xonvat hoá hoặc là lượng oxi bị hoà tan vào môi trường ăn mòn. Ngoài ra còn có một số chất oxi hoá khác cũng gây ra sự ăn mòn kim loại, ví dụ:

- Các cation kim loại: Cu²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺;
- Các anion: NO₂⁻, NO₃⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, OCl⁻;
- Các chất khí hoà tan vào môi trường ăn mòn: O₂, SO₂, Cl₂.

Ở nhiệt độ cao, sự ăn mòn kim loại xảy ra là do tác dụng hoá học giữa kim loại và các chất oxi hoá ở dạng khí và còn gọi là sự ăn mòn khô. Các chất khí có tác dụng phá huỷ kim loại ở nhiệt độ cao: khí O₂, hơi nước, khí CO₂, khí SO₂ v.v...

Trong quá trình xảy ra sự ăn mòn kim loại, phản ứng oxi hoá khử luôn bao gồm hai phản ứng riêng biệt gọi là phản ứng riêng phần: phản ứng oxi hoá gọi là phản ứng riêng phần anot hay là phản ứng anot và phản ứng khử gọi là phản ứng catot. Từ phản ứng (1.3) có thể viết:



Trong quá trình xảy ra hiện tượng ăn mòn điện hoá luôn luôn xuất hiện phản ứng anot và phản ứng catot gắn liền với sự trao đổi electron của phản ứng oxi hoá. Dòng electron này được truyền từ anot sang catot và sinh ra dòng điện.

Về mặt điện hoá thì một phản ứng điện hoá xảy ra là sự biến đổi hoá học gắn liền với sự chuyển điện tích trên mặt giới hạn của hai pha tiếp xúc là chất dẫn điện loại một, dẫn điện electron và chất dẫn điện loại hai, dung dịch chất điện li. Một phản ứng điện hoá có thể bao gồm một hoặc nhiều phản ứng điện cực. Vậy phản ứng ăn mòn (1.3) cũng là một phản ứng điện hoá, trong đó nguyên tử sắt chuyển thành ion Fe^{2+} đi vào dung dịch kèm theo sự trao đổi hai electron trên bề mặt kim loại với các proton H^+ trong dung dịch. Nó gồm hai phản ứng điện cực: sự oxi hoá sắt và sự khử các proton.

Theo định nghĩa trên thì tất cả các phản ứng ăn mòn dẫn đến sự oxi hoá kim loại (kim loại tiếp xúc với dung dịch chất điện li) đều là các phản ứng điện hoá.

1.3.2 Định luật Faraday

Theo định luật Faraday, khi có n_i mol của một chất i nào đó trong bình điện phân được tạo thành hay là mất đi thì tỷ lệ với một điện lượng Q đi qua mặt giới hạn của điện cực và dung dịch chất điện li.

$$Q = ZFn_i \quad (1.6)$$

trong đó: $F = 96493 \text{ C/mol}$; Z : số electron trao đổi.

Ví dụ: Theo phản ứng (1.3), sự hoà tan anot của sắt với $Z = 2$.

Nếu thực hiện phép vi phân phương trình (1.6) theo thời gian, ta nhận được biểu thức sau đây (dạng khác của định luật Faraday) được dùng rất phổ biến:

$$\frac{dQ}{dt} = ZF \frac{dn_i}{dt} = I \quad (1.7)$$

I : cường độ dòng điện (ampe - A)

$$\text{hoặc} \quad \frac{dn_i}{dt} = \frac{I}{ZF} \quad (1.8)$$

$\frac{dn_i}{dt}$: tốc độ phản ứng (mol/s)

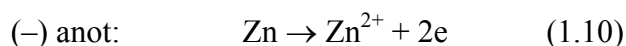
Vậy theo định luật Faraday thì tốc độ phản ứng tỷ lệ với cường độ dòng điện đi qua mặt giới hạn pha giữa điện cực và chất điện li.

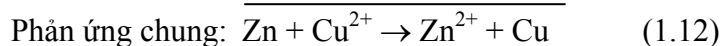
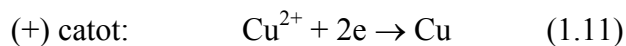
1.3.3 Pin điện hóa và bình điện phân

– *Pin điện hoá:* Pin điện hoá là một hệ gồm hai điện cực có sự tiếp xúc giữa các dung dịch chất điện li và giữa chúng được nối với nhau bằng dây dẫn electron. Ví dụ pin Daniel - Jacobi:



Trong pin này, trên anot (-) kim loại kẽm bị oxi hoá thành ion Zn^{2+} :





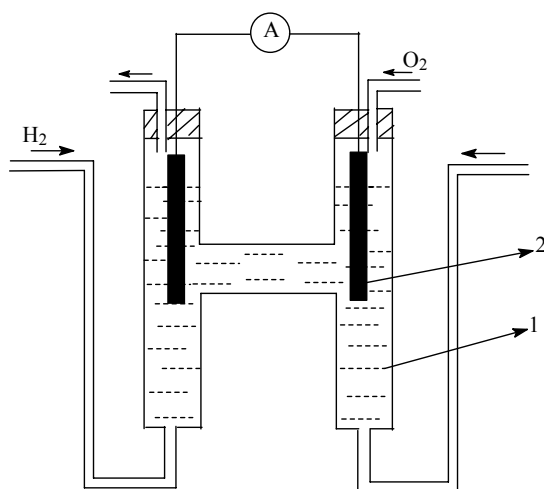
Khi mạch pin (1.9) khép kín thì sinh ra dòng điện do electron di chuyển từ anot đến catot. Trong pin (1.9) anot Zn có tham gia phản ứng chuyển kim loại Zn thành ion Zn^{2+} đi vào dung dịch.

Pin hydro và oxi (xem hình 1.1) được tạo thành hai điện cực hydro $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{H}^+$ và điện cực oxi $\text{Pt}(\text{O}_2) | \text{H}^+$.



Điện cực Pt là vật liệu trơ hoá học, không tham gia phản ứng.

Pin (1.13) được mô tả trên hình 1.1:



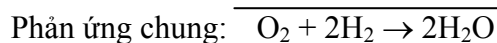
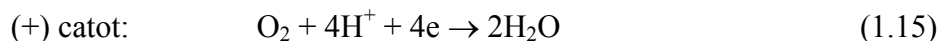
Hình 1.1

Pin hydro – oxi

1. Dung dịch axit H_3PO_4 hoặc H_2SO_4 ;

2. Các tấm Pt làm điện cực (tấm Pt có diện tích lớn để hấp phụ các khí H_2 và O_2)

Khi khép kín mạch pin hydro và oxi xảy ra các phản ứng:

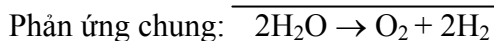
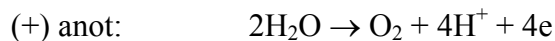


Vậy khi pin làm việc phản ứng hình thành nước từ khí hydro và oxi diễn ra một cách tự diễn biến đồng thời sinh ra dòng điện.

Cường độ dòng điện đi qua pin tỷ lệ trực tiếp với số mol khí H_2 và khí O_2 , phản ứng trên các điện cực với $Z = 4$ và $Z = 2$ ứng với oxi và hydro.

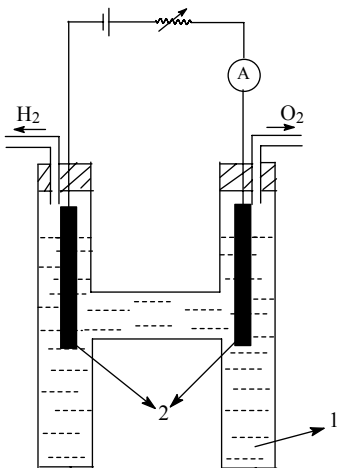
$$\text{Vậy: } \quad I = 4F \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = 2F \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \quad (1.16)$$

Từ pin điện (1.13) phân tử nước được tạo thành do sự kết hợp của các phân tử H_2 và O_2 . Song ngược lại, từ phân tử nước bằng con đường điện phân dung dịch axit H_3PO_4 hoặc H_2SO_4 với các điện cực trơ ta lại thu được các khí H_2 và O_2 (xem hình 1.2), ứng với các phản ứng điện cực.



Số mol khí O_2 và H_2 được tạo ra tỷ lệ với lượng điện từ bên ngoài đi qua bình điện phân. Quan hệ giữa chúng tuân theo định luật Faraday.

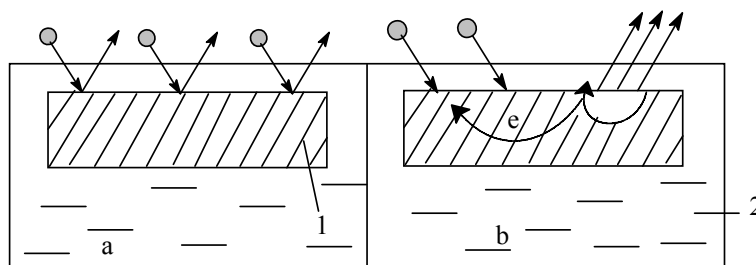
Cần phải lưu ý rằng: trong bình điện phân anot ứng với cực dương (+) còn trong pin điện thì anot ứng với cực âm (-). Trong hai trường hợp có sự ngược nhau, song cần phải nhớ rằng anot là nơi xảy ra của phản ứng oxi hoá, còn trên catot luôn luôn xảy ra phản ứng của sự khử.



Hình 1.2

Bình điện phân nước điều chế H_2 và O_2

1. Dung dịch axit H_3PO_4 hoặc H_2SO_4 ;
2. Cốc điện cực Pt; A. Đồng hồ ampe



- → Sự khử
- Sự oxi hoá

Hình 1.3

Sự ăn mòn đồng đều (a) và ăn mòn định xứ (ăn mòn vùng) (b)

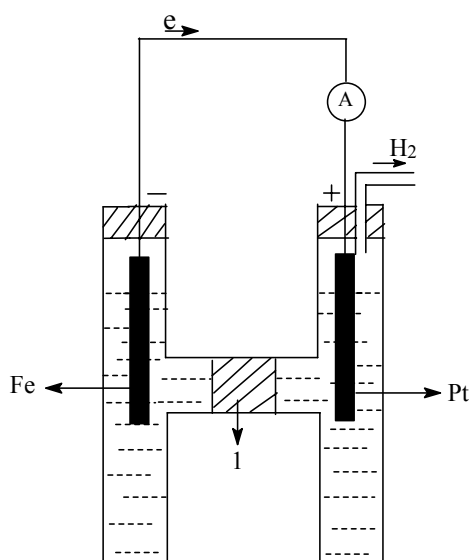
1. Kim loại ; 2. Môi trường ăn mòn

• → Sự khử → Sự oxi hoá

– *Ăn mòn định xứ* (local corrosion): Ăn mòn định xứ là sự phá huỷ kim loại tại một chỗ (hoặc là một vùng) nào đó trên bề mặt kim loại, tại đó là vùng anot (xem hình 1.3b).

Trong thực tế công nghiệp, ăn mòn định xứ xảy ra phổ biến hơn nhiều so với ăn mòn đồng đều.

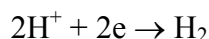
Ăn mòn định xứ hoạt động như là một pin điện, ta có thể mô phỏng hiện tượng ăn mòn định xứ đối với kim loại sắt trong môi trường axit bằng cách tạo ra pin ăn mòn sau đây (xem hình 1.4):

**Hình 1.4**

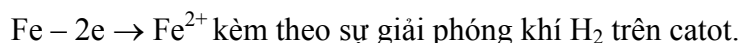
Pin ăn mòn Fe - Pt trong dung dịch axit

1. Dung dịch axit

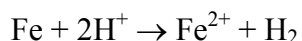
Sự ăn mòn định xứ (xem h.1.3b) có thể được mô phỏng như là một pin ăn mòn (xem h.1.4), trong đó vùng catot và anot được tách ra. Phản ứng catot trên hình 1.4 là sự giải phóng hydro trên điện cực platin:



Tại anot sắt bị ăn mòn và hoà tan thành ion chuyển vào dung dịch:



và phản ứng tổng cộng là:



Có thể nói rằng hoạt động ăn mòn phá huỷ kim loại do môi trường gây ra phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố:

- Thành phần hóa học, vi cấu trúc của kim loại;
- Thành phần hóa học của môi trường;
- Các thông số vật lý - nhiệt độ; sự đối lưu; sự phát xạ v.v...
- Những tác động cơ học - sự va đập; ma sát; ứng lực v.v...

Vậy độ bền chống ăn mòn của kim loại không hoàn toàn phụ thuộc vào tính chất vốn có của kim loại mà chủ yếu phụ thuộc vào tính chất của mặt giới hạn kim loại - môi trường và tất nhiên là phụ thuộc vào thành phần hoá học, trạng thái cấu trúc cũng như tính chất điện hoá của mặt giới hạn pha. Vậy sự ăn mòn kim loại diễn ra rất phức tạp và đa dạng. Sau đây là một số dạng ăn mòn điển hình thường gặp được phân loại dựa vào trạng thái bề mặt kim loại bị phá huỷ (xem hình 1.5).

a) *Ăn mòn đồng đều* (uniform corrosion): là sự mất đi một lượng ít hoặc nhiều vật liệu kim loại được phân bố một cách đồng đều trên mọi phần của bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn (ăn mòn kim loại do môi trường axit) (xem hình 1.5a)

b) *Ăn mòn Ganvani* (galvanic corrosion): (pin ăn mòn) còn được gọi là ăn mòn lưỡng kim loại, nó xảy ra là do sự hình thành pin điện từ hai kim loại và không ngừng làm giảm độ bền kim loại (xem hình 1.5b).

c) *Ăn mòn hang hốc* (crevice corrosion): là do sự hoạt động của pin điện gồm hai điện cực được tạo ra tại hai vị trí trên kim loại tiếp nhận oxi với mức độ khác nhau. Tại các khe kim loại hoặc các chỗ kim loại bị che khuất do gấp khúc, tiếp nhận oxi trong khí quyển với lượng thấp hơn thì nó đóng vai trò là anot, tại đó kim loại bị hoà tan (xem hình 1.5c).

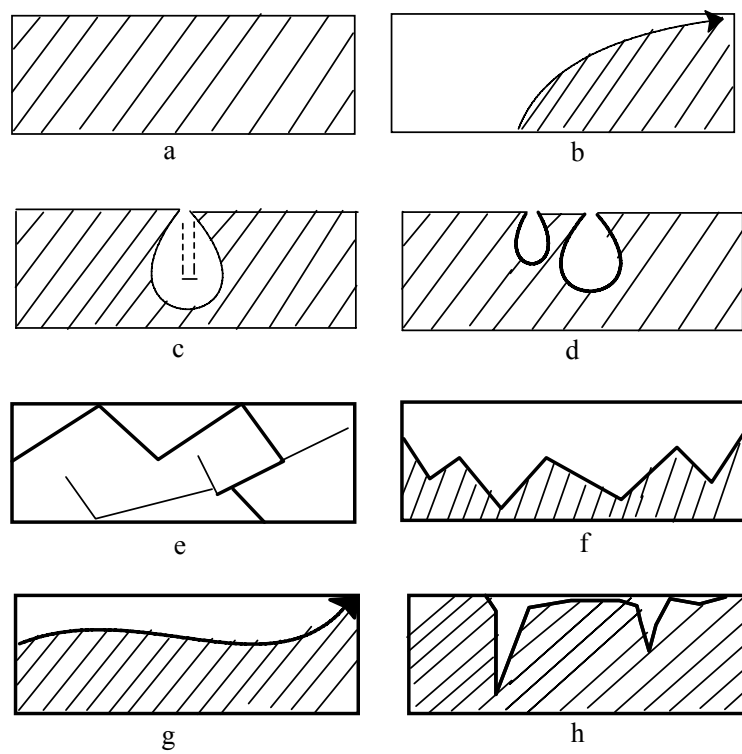
d) *Ăn mòn điểm* (pitting corrosion): Dạng ăn mòn này thường xảy ra trên bề mặt kim loại được bảo vệ bằng một lớp màng mỏng (Al_2O_3/Al) tiếp xúc với dung dịch chất điện li có mặt một số anion và chủ yếu là anion clo. Anion tác dụng lên màng mỏng tạo ra các lỗ nhỏ có kích thước cỡ vài chục micrô mét và làm mất tính bảo vệ của màng dẫn đến sự phá huỷ kim loại (xem hình 1.5d).

e) *Ăn mòn ven tinh thể* (intergranular corrosion): là sự phá huỷ kim loại có tính chọn lọc tại chỗ nối các hạt tinh thể, và là một pha được kết tinh lại do xử lý nhiệt tạo ra (xem hình 1.5e).

f) *Ăn mòn chọn lọc* (selective corrosion): là sự oxi hoá một thành phần của hợp kim và thường tạo ra một cấu trúc kim loại xốp (xem hình 1.5f).

g) *Ăn mòn mài mòn* (erosion corrosion): là sự ăn mòn kim loại gây ra do tác động cơ học vào bề mặt kim loại. Ví dụ sự ăn mòn xảy ra tại chỗ kim loại có dòng chất lỏng chảy qua rất nhanh (xem hình 1.5g).

h) *Ăn mòn ứng lực* (stress corrosion cracking): sự rạn nứt kim loại do tác động đồng thời của sự cường bức cơ học và xảy ra phản ứng điện hoá khi kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Ví dụ sự rạn nứt của máy bay, sự rạn nứt của các nồi phản ứng hoá học làm việc ở áp suất cao v.v...



Hình 1.5

Các dạng ăn mòn thường gặp trong thực tế

Chương 2

Sự dẫn điện của dung dịch chất điện li

1.4 Mở đầu

Dung dịch chất điện li còn gọi là chất dẫn điện loại hai, sự dẫn điện của nó nhờ sự tải điện của các ion. Kim loại và oxit kim loại dẫn điện bằng electron được gọi là chất dẫn điện loại 1 và có điện trở khoảng $10^{-6} \div 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Nghiên cứu về độ dẫn điện của dung dịch chất điện li có liên quan chặt chẽ với hiện tượng ăn mòn điện hoá và cho phép giải thích sự khác biệt về tốc độ ăn mòn trong môi trường nước biển và nước sông, ao, hồ.

Để đánh giá khả năng dẫn điện của dung dịch chất điện li người ta sử dụng hai đại lượng: độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng của dung dịch chất điện li.

1.5 Độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng

2.2.1 Độ dẫn điện riêng

Độ dẫn điện riêng của dung dịch chất điện li đã cho là độ dẫn điện của nó được đặt giữa hai điện cực song song có diện tích 1 cm^2 và cách nhau 1 cm .

Độ dẫn điện riêng χ là đại lượng nghịch đảo của điện trở suất.

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

Để tìm đơn vị đo χ ta xét điện trở của một ống dung dịch chất điện li tương tự một dây dẫn kim loại có chiều dài l (cm) và tiết diện S (cm^2), điện trở suất của dây kim loại là ρ . Vậy điện trở R của dây dẫn được tính:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (2.2)$$

Suy ra:
$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (2.3)$$

Khác với chất dẫn điện kim loại, độ dẫn điện riêng của chất dẫn điện loại 2 tăng khi tăng nhiệt độ.

$$\chi_t = \chi_{18}[1 + k(t - 18^\circ\text{C})] \quad (2.4)$$

trong đó: χ_t – độ dẫn điện riêng ở nhiệt độ t bất kỳ, $t^\circ\text{C} > 18^\circ\text{C}$;

χ_{18} – độ dẫn điện riêng ở nhiệt độ 18°C .

Giá trị hệ số k thay đổi tùy thuộc vào bản chất dung dịch, đối với dung dịch axit mạnh $k = 0,0164$, đối với dung dịch bazơ mạnh $k = 0,0190$, đối với dung dịch muối $k = 0,022$.

2.2.2 Độ dẫn điện đương lượng

Độ dẫn điện đương lượng λ của dung dịch chất điện li khảo sát là độ dẫn điện của một dung dịch chứa đúng một đương lượng gam chất điện li được đặt giữa hai điện cực platin song song với nhau và cách nhau 1 cm.

Giữa độ dẫn điện đương lượng λ và độ dẫn điện riêng χ có quan hệ với nhau theo phương trình:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C} \quad (2.5)$$

trong đó C là nồng độ đương lượng gam/lit.

Từ đó suy ra đơn vị đo của λ bằng $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dl}^{-1}$.

Nếu đặt $V = \frac{1}{C}$ gọi là độ pha loãng thì công thức (2.5) có dạng:

$$\lambda = 1000 \cdot V \cdot \chi \quad (2.6)$$

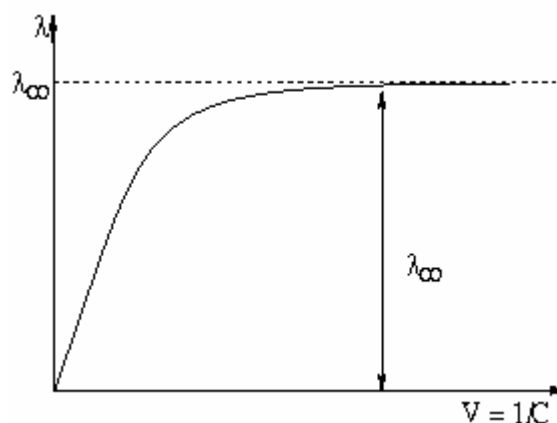
Từ phương trình (2.5) cho thấy khi dung dịch rất loãng ($C \rightarrow 0$) thì giá trị λ đạt đến giá trị tới hạn $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$.

Đối với dung dịch chất điện li yếu, sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng λ vào nồng độ chất điện li thực chất là phụ thuộc vào sự biến đổi độ điện li α (hình 2.1).

Vậy: $\lambda_C = \alpha \cdot \lambda_{\infty} \quad (2.7)$

Suy ra: $\alpha = \frac{\lambda_C}{\lambda_{\infty}} \quad (2.8)$

trong đó: λ_C – độ dẫn điện đương lượng của dung dịch có nồng độ C .



Hình 2.1

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng λ vào độ pha loãng V

1.6 Quan hệ giữa độ dẫn điện riêng và tốc độ chuyển động của ion

Trong trường hợp đơn giản ta hãy xét một ống dung dịch chất điện li 1-1 (ví dụ KCl, KNO₃...). MA phân li thành các ion M⁺ và A⁻.

Gọi U₀ - tốc độ chuyển động tuyệt đối của cation M⁺

và V₀ - tốc độ chuyển động tuyệt đối của anion A⁻.

Nếu đặt ống dung dịch vào điện trường E (V/cm) thì:

Tốc độ chuyển động của cation:

$$U = U_0 \cdot E \text{ (cm/giây)} \quad (2.9)$$

Tốc độ chuyển động của anion:

$$V = V_0 \cdot E \text{ (cm/giây)} \quad (2.10)$$

Khi E = 1 (V/cm) thì U = U₀ và V = V₀ $\left(\frac{\text{cm}}{\text{s} \cdot (\text{v/cm})} = \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s} \right)$

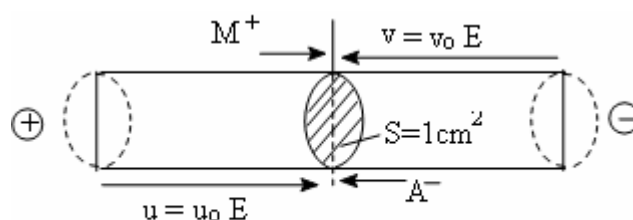
Dưới tác dụng của điện trường, trong một đơn vị thời gian 1 giây số cation μ₊ và anion μ₋ đi qua tiết diện S = 1 cm² bằng:

$$\mu_+ = C' \alpha v_+ N_A \cdot U_0 \cdot E \quad (2.11)$$

$$\mu_- = C' \alpha v_- N_A \cdot V_0 \cdot E \quad (2.12)$$

trong đó: C' = $\frac{C}{1000}$ gọi là nồng độ ion trong một đơn vị thể tích 1 cm³.

U₀ và V₀ là tốc độ tuyệt đối của cation và anion và chính là độ dài do cation di chuyển trong 1 đơn vị thời gian 1 giây với E = 1 (V/cm).



Hình 2.2

Sự di chuyển của các ion dưới tác dụng của điện trường

Phương trình (2.11) và (2.12) có thể viết:

$$\mu_+ = C \alpha v_+ N_A \cdot U_0 \cdot E \cdot 10^{-3} \quad (2.13)$$

$$\mu_- = C \alpha v_- N_A \cdot V_0 \cdot E \cdot 10^{-3} \quad (2.14)$$

trong đó: α - độ phân li;

v₊, v₋ - số cation và anion;

N_A - là số Avogadro.

Nếu gọi Q là điện lượng do cation và anion tải thì:

$$Q = \mu_+ Z_+ \cdot e + \mu_- Z_- \cdot e \quad (2.15)$$

trong đó: Z_+, Z_- là số oxi hoá của cation và anion;

e là điện tích cơ bản, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$.

Đối với chất điện li 1-1, $Z_+ = Z_- = 1$

$$\text{hoặc} \quad Q = C \alpha N_A e \cdot 10^{-3} \cdot E (v_+ Z_+ U_o + v_- Z_- V_o) \quad (2.16)$$

Dung dịch chất điện li luôn trung hoà điện nên $v_+ Z_+ = v_- Z_- = v Z$

Vậy phương trình (2.16) có dạng:

$$Q = i = 10^{-3} \alpha C F v Z (U_o + V_o) E \quad (2.17)$$

Ở đây lượng điện Q do ion tải trong một đơn vị thời gian đi qua 1 cm^2 chính là cường độ dòng điện i đi qua ống dung dịch (hình 2.2).

Tương tự đối với dây dẫn kim loại có điện trở R có dòng điện i đi qua dây dẫn và điện thế E , đối với ống dung dịch chất điện li (hình 2.2), theo định luật Ôm ta có:

$$i = \chi \cdot E \quad (2.18)$$

So sánh (2.17) và (2.18) rút ra:

$$\chi = 10^{-3} \alpha C F v Z (U_o + V_o) \quad (2.19)$$

Mặt khác, ta có:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C_{dlg/l}} = \alpha F (U_o + V_o) \quad (2.20)$$

Các phương trình (2.19) và (2.20) thể hiện mối quan hệ giữa độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng với tốc độ chuyển động tuyệt đối của cation và anion.

1.7 Linh độ ion

Tích số của hằng số Faraday và tốc độ tuyệt đối của cation U_o được gọi là linh độ cation:

$$U = F \cdot U_o \quad (2.21)$$

và linh độ anion:

$$V = F \cdot V_o \quad (2.22)$$

Kết hợp (2.22) và (2.20) ta có:

$$\lambda = \alpha (U + V) \quad (2.23)$$

Đối với dung dịch loãng $C \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$ khi đó độ dẫn điện đương lượng λ được gọi là độ dẫn điện đương lượng ở nồng độ vô cùng loãng λ_∞ và phương trình (2.23) có dạng:

$$\lambda_\infty = U_\infty + V_\infty \quad (2.23a)$$

trong đó U_∞ và V_∞ là linh độ cation và anion ở nồng độ vô cùng loãng (còn gọi là linh độ tới hạn) hoặc:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^- \quad (2.24)$$

λ_{∞}^{+} và λ_{∞}^{-} là độ dẫn điện đương lượng của cation và anion ở nồng độ vô cùng loãng ($C \rightarrow 0$).

Dựa vào công thức (2.24) khi biết độ dẫn điện đương lượng của ion tại nồng độ vô cùng loãng tính được độ dẫn điện đương lượng phân tử ở nồng độ vô cùng loãng.

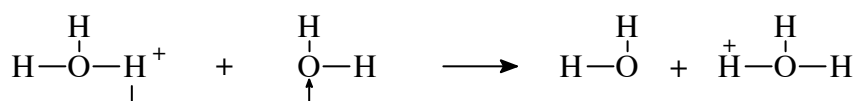
Ví dụ: Tính λ_{∞} của axit axetic cho biết:

Chất điện li	HCl	CH ₃ COONa	NaCl
λ_{∞} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{đlg}^{-1}$)	426,00	91,00	126,50

Theo công thức (2.24) ta có thể viết:

$$\begin{aligned}\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \lambda_{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \\ &= \lambda_{\infty}(\text{HCl}) + \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda_{\infty}(\text{NaCl}) \\ &= 426,00 + 91,00 - 126,50 = 390,6\end{aligned}$$

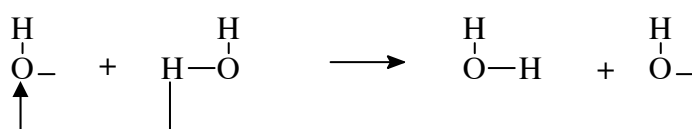
Giá trị linh độ tới hạn của ion H_3O^+ và OH^- rất lớn so với các cation và anion khác. Trong môi trường nước các ion này chuyển động theo cơ chế đặc biệt - cơ chế truyền cho proton giữa chúng và phân tử HOH bên cạnh.



Bảng 2.1 Giá trị linh độ tới hạn của một số cation và anion

Cation	H_3O^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Zn^{2+}
Giá trị linh độ V_{∞} (25°C)	349,8	50,1	73,5	73,5	59,5	52,8
Anion	OH^-	F^-	ClO_4^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	
Giá trị linh độ V_{∞} (25°C)	197,6	55,4	67,3	64,6	80	

Đối với ion OH^-



Mặt khác trong cùng một điều kiện giá trị linh độ tới hạn của ion phụ thuộc vào nồng độ, nhiệt độ và dung môi (xem bảng 2.2).

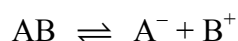
Bảng 2.2 Giá trị linh độ tới hạn của ion phụ thuộc vào một số điều kiện

	Dung môi 25°C		Nhiệt độ		Nồng độ H ⁺ ở 25°C	
	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	0°C	50°C	0,01N	0,1N
Giá trị linh độ U _∞ (H ⁺)	349,8	62	240	465	338,9	325,5
			Trong dung môi nước			

1.8 Sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nồng độ dung dịch chất điện li

Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li phụ thuộc vào toàn bộ ion có mặt trong dung dịch, nghĩa là phụ thuộc vào nồng độ dung dịch và độ điện li α .

Đối với chất điện li yếu 1-1 với nồng độ C và độ điện li α :



Vậy tổng số ion trong một đơn vị thể tích 1 cm³ bằng:

$$\mu_+ + \mu_- = \frac{2 \cdot \alpha \cdot C \cdot N_A}{1000} = \text{const } \alpha \cdot C \quad (2.25)$$

Tổng số ion trong một đơn vị thể tích tỉ lệ với tích số $\alpha \cdot C$.

Đối với dung dịch chất điện li yếu, trong dung dịch đậm đặc độ điện li α rất nhỏ. Vì vậy, nồng độ ion tỉ lệ với tích số của $\alpha \cdot C$ và trong dung dịch không có khái niệm khí quyển ion. Khi dung dịch rất loãng, khoảng cách giữa các ion rất lớn cho nên các ion chuyển động một cách độc lập, độ dẫn điện đương lượng của các ion đạt giá trị tới hạn λ_{∞}^+ và λ_{∞}^- .

Độ dẫn điện riêng χ và độ dẫn điện đương lượng của dung dịch chất điện li yếu được tính theo các phương trình sau:

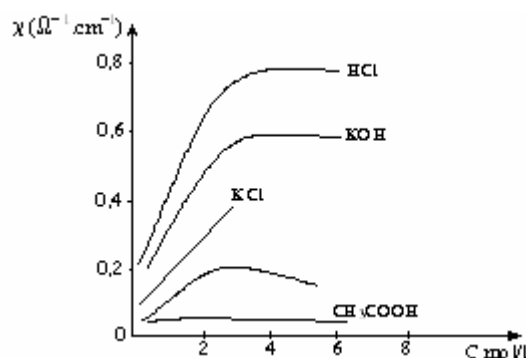
$$\chi = \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-) \quad (2.26)$$

và
$$\lambda = \alpha (\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-) \quad (2.27)$$

Kết hợp với (2.24) ta có:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (2.28)$$

Vậy độ dẫn điện riêng χ của chất điện li yếu phụ thuộc vào nồng độ (xem hình 2.3) song sự biến đổi của nó rất nhỏ khi tăng nồng độ chất điện li.



Hình 2.3

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng χ vào nồng độ C

Đối với chất điện li mạnh có liên kết ion, ví dụ hợp chất muối, mạng tinh thể của nó cấu tạo từ các ion và khi hoà tan trong nước hoặc trong các dung môi có hằng số điện môi lớn thì xung quanh ion luôn hình thành các lớp vỏ hydrat (hoặc xonvat) ngăn cản sự tái kết hợp tạo thành các phân tử. Trong những môi trường đó chất điện li bị phân li hoàn toàn hoặc gần hoàn toàn ngay cả khi nồng độ cao và nồng độ ion bằng nồng độ dung dịch. Vậy độ dẫn điện đương lượng λ của hợp chất bằng tổng số độ dẫn điện đương lượng của các ion:

$$\lambda = \lambda^+ + \lambda^- \quad (2.29)$$

Vậy độ dẫn điện đương lượng của các chất điện li mạnh trong dung dịch nước phụ thuộc vào nồng độ được xác định chủ yếu bằng các lực tương tác giữa các ion, nghĩa là vào khoảng cách giữa các ion và bản chất của môi trường.

Sự có mặt của những tương tác này gây ra sự kìm hãm nhất định đối với sự chuyển động của cation và anion, nghĩa là làm giảm linh độ của chúng khi tăng nồng độ.

Gọi λ_∞ là độ dẫn điện đương lượng tới hạn của dung dịch chất điện li mạnh trong dung dịch rất loãng không tính đến tương tác giữa các phân tử trong dung dịch. Tại nồng độ xác định, độ dẫn điện đương lượng λ (2.29) luôn luôn nhỏ hơn λ_∞ và bằng:

$$\lambda = \lambda_\infty - \lambda_I - \lambda_{II} \quad (2.30)$$

trong đó:

– λ_I là hiệu ứng kìm hãm điện di do sự tương tác tĩnh điện của lớp vỏ ion ngược dấu với ion trung tâm bị dịch chuyển dưới tác dụng của điện trường ngoài. Theo Onsager hiệu ứng kìm hãm λ_I tỉ lệ với căn bậc hai nồng độ \sqrt{C} .

– λ_{II} là hiệu ứng kìm hãm phục hồi còn lại gọi là hiệu ứng bất đối xứng. Sự tồn tại của hiệu ứng này là do sự tương tác của một phần lớp vỏ khí quyển ion có điện tích trái dấu chưa bị phá vỡ hoàn toàn với ion trung tâm bị dịch chuyển dưới tác dụng của điện trường ngoài. Hiệu ứng λ_{II} cũng tỉ lệ với \sqrt{C} và độ nhớt.

Phương trình (2.30) có thể viết:

$$\lambda = \lambda_\infty - a\sqrt{C} \quad (2.31)$$

Phương trình (2.31) chỉ áp dụng cho dung dịch chất điện li mạnh có nồng độ không vượt quá 10^{-2} đlg/l.

Hệ số a phụ thuộc vào bản chất dung môi, nghĩa là vào hằng số điện môi cũng như độ nhớt của nó, vào nhiệt độ. Có thể xác định nó bằng thực nghiệm hoặc tính trên cơ sở lý thuyết dung dịch.

Cũng cần phải nhấn mạnh rằng, đối với dung dịch chất điện li mạnh rất loãng $C \rightarrow 0$ thì $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$ và trong dung dịch không còn tồn tại khí quyển ion và có thể viết:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (2.32)$$

Phương trình (2.32) tương tự phương trình (2.24) áp dụng cho dung dịch chất điện li yếu và cũng được gọi là *định luật chuyển động độc lập của ion*.

Tỉ số giữa độ dẫn điện đương lượng λ của chất điện li mạnh tại nồng độ đã cho trước so với độ dẫn điện đương lượng tới hạn λ_{∞} gọi là hệ số độ dẫn f_{λ} . Đại lượng này đặc trưng cho sự tương tác giữa các ion.

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\lambda^{+} + \lambda^{-}}{\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}} \quad (2.33)$$

Hệ số độ dẫn phụ thuộc vào hoá trị của các ion (xem bảng 2.3).

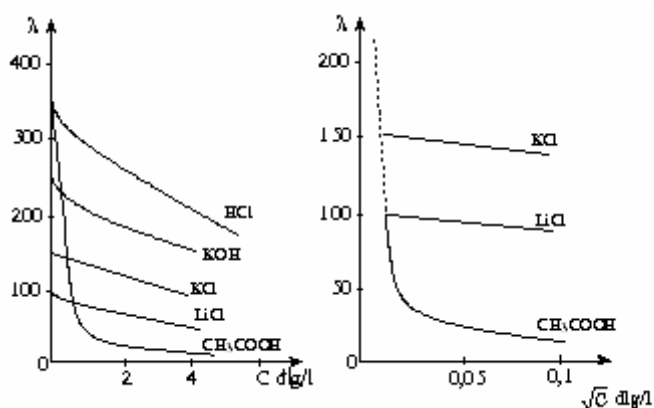
Bảng 2.3 Giá trị hệ số độ dẫn f_{λ} phụ thuộc vào hoá trị ion

Loại dung dịch chất điện li với nồng độ 0,1N	1-1	1-2	1-3
Giá trị f_{λ}	0,8	$\approx 0,75$	0,4

Khi dung dịch rất loãng, lực tương tác tĩnh điện rất nhỏ, tác dụng kìm hãm rất nhỏ và có thể bỏ qua sự khác biệt của f_{λ} phụ thuộc vào hoá trị ion.

Độ dẫn điện riêng của chất điện li mạnh phụ thuộc vào số ion trong 1 cm^3 dung dịch và tốc độ tuyệt đối của chúng. Khi tăng nồng độ thì số ion trong 1 cm^3 dung dịch tăng lên song tốc độ tuyệt đối giảm. Sự tương quan giữa các yếu tố đó dẫn đến sự xuất hiện độ dẫn điện riêng cực đại (xem hình 2.3).

Việc so sánh ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện đương lượng của các chất điện li mạnh và yếu được thể hiện trên các đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của λ vào nồng độ C (hình 2.4) và vào \sqrt{C} (hình 2.5).

**Hình 2.4**

Sự phụ thuộc của độ dẫn đương lượng λ vào nồng độ C

Hình 2.5

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng λ vào \sqrt{C} dl/g/l

Chất điện li mạnh có độ dẫn điện đương lượng rất lớn ngay cả đối với dung dịch đậm đặc. Khi tăng độ pha loãng độ dẫn điện đương lượng tăng.

Trong miền dung dịch loãng sự phụ thuộc của λ vào \sqrt{C} đối với chất điện li mạnh có quan hệ tuyến tính và tuân theo phương trình (2.31) (xem hình 2.5).

Đối với dung dịch chất điện li yếu, ngay cả khi nồng độ rất loãng giá trị độ dẫn điện đương lượng λ cũng rất nhỏ và chỉ khi nồng độ rất nhỏ $C \rightarrow 0$ thì nó tăng đột ngột đạt đến giá trị tới hạn λ_{∞} . Trên hình 2.5 cũng cho thấy sự phụ thuộc λ và \sqrt{C} đối với chất điện li yếu là tuyến tính tại vùng nồng độ rất nhỏ.

Dựa vào đường cong trên hình (2.5) cho phép ngoại suy và tính được λ_{∞} đối với chất điện li mạnh (đối với dung dịch KCl, LiCl).

1.9 Số vận tải

Khi dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện li, trên catot xảy ra phản ứng phóng điện của các cation và trên anot các anion nhường điện tử hoặc có sự hoà tan kim loại. Hiện tượng đó gọi là sự điện phân.

Theo định luật Faraday, lượng chất được thoát ra hoặc bị mất đi trên các điện cực trong quá trình điện phân tỉ lệ với lượng điện đi qua bình điện phân cũng như tỉ lệ với đương lượng hoá học của các chất.

Để có được một đương lượng gam chất thoát ra hoặc mất đi trên các điện cực cần phải có một Faraday (96493 C) - 1 F điện lượng đi qua bình điện phân.

Biểu thức định lượng của định luật Faraday:

$$\mu = \frac{g}{a} = \frac{I.t}{96493} \quad (2.34)$$

trong đó:

μ - Số đương lượng chất biến đổi trên điện cực,

g - Lượng chất thoát ra hoặc mất đi trên điện cực (gam),

a - Đương lượng chất tính theo gam và $a = A/Z$, trong đó A là khối lượng phân tử (hoặc nguyên tử tính theo gam), Z là số electron tham gia phản ứng (hoặc số oxi hoá - hoá trị của ion);

I - Cường độ dòng điện (Ampe) đi qua bình điện phân;

t - Thời gian (giây) điện phân.

Vậy từ (2.34) ta có:

$$g = \frac{A}{Z} \cdot \frac{I \cdot t}{96493} = \frac{A}{Z} \cdot \frac{I \cdot t}{F} \quad (2.35)$$

Khi điện phân, các ion chuyển điện tích, lượng điện đi qua các điện cực luôn luôn bằng nhau, nhưng mỗi loại ion chuyển điện không giống nhau vì tốc độ chuyển động của chúng khác nhau.

Phần điện do cation hoặc anion tải đi trong quá trình điện phân gọi là số tải t .

Số tải cation là:

$$t_+ = \frac{U_o}{U_o + V_o} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{U}{U + V} \quad (2.36)$$

t_+ là số vận tải cation bằng tỉ số tốc độ tuyệt đối của cation so với tổng tốc độ tuyệt đối của hai loại ion (hoặc biểu diễn qua linh độ ion).

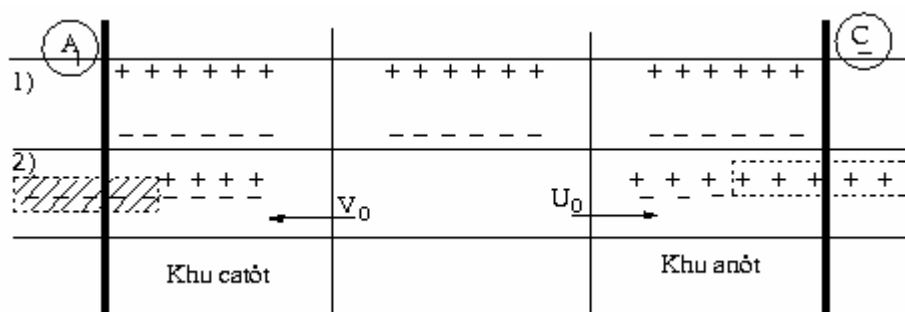
Tương tự t_- là số tải anion chính bằng tỉ số tốc độ tuyệt đối của anion so với tổng tốc độ tuyệt đối của cả hai loại ion (hoặc biểu diễn qua linh độ ion).

$$t_- = \frac{U_o}{U_o + V_o} = \frac{U}{U + V} = \frac{\lambda_-}{\lambda_- + \lambda_+} \quad (2.37)$$

Vậy $t_+ + t_- = 1$ (2.38)

Dựa vào sự biến đổi nồng độ tại các khu vực catot và anot có thể xác định được số tải.

Xét quá trình điện phân với các điện cực trơ (platin). Giả thiết chia bình điện phân thành ba khu vực - khu catot, khu giữa và khu anot (xem hình 2.6).



Hình 2.6

Sơ đồ các khu vực của bình điện phân ứng với sự biến đổi nồng độ khi tỉ số tốc độ chuyển động tuyệt

đổi $U_o/V_o = 2/3$

1. Trạng thái trước điện phân;
2. Trạng thái sau điện phân

Trước khi điện phân nồng độ hai khu catot và anot bằng nhau (mỗi dấu +, - thể hiện phần đương lượng gam, ví dụ 0,01 đlg).

Giả thiết tốc độ tuyệt đối cation U_o và anion V_o là $\frac{U_o}{V_o} = \frac{2}{3}$, nghĩa là khi xảy ra điện phân có $0,01 \times 2$ đương lượng gam cation được chuyển đến catot, ngược lại có $0,01 \times 3$ đương lượng gam anion được chuyển đến anot (xem hình 2.4, trạng thái 2). Những ion không cặp đôi tham gia phóng điện và tổng số đương lượng cation và anion phóng điện trên catot và anot đều bằng:

$$0,03 + 0,02 = 0,05 \text{ đlg} = \Delta n$$

Gọi Δn_a và Δn_c là độ giảm nồng độ đương lượng của chất điện li tại khu anot và khu catot sau điện phân, ta có:

$$\frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} = \frac{U_o}{V_o} = \frac{0,01.2}{0,01.3} = \frac{2}{3} \quad (2.39)$$

Mặt khác:

$$\Delta n = \Delta n_a + \Delta n_c \quad (2.40)$$

Từ (2.39) và (2.40) ta có:

$$t_+ = \frac{U_o}{U_o + V_o} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n}$$

và
$$t_- = \frac{V_o}{U_o + V_o} = \frac{\Delta n_c}{\Delta n} \quad (2.41)$$

Từ (2.41) rút ra:

Số tải cation t_+ bằng tỉ số độ giảm nồng độ tại anot (Δn_a) so với độ giảm lượng chất của toàn bộ (Δn) quá trình điện phân, một cách tương tự số tải anion t_- chính bằng tỉ số độ giảm nồng độ tại khu catot (Δn_c) so với độ giảm lượng chất của toàn bộ quá trình điện phân (Δn).

Trong một số trường hợp số tải cation t_+ bằng tỉ số độ giảm nồng độ tại khu catot (Δn_c) và số tải anion t_- bằng tỉ số độ giảm nồng độ tại khu anot (Δn_a) so với độ giảm lượng chất của toàn bộ quá trình điện phân (Δn). Ví dụ tính số tải t_+ và t_- đối với quá trình điện phân dung dịch NaOH và H₂SO₄.

Sự hiểu biết về số tải có ý nghĩa nhất định đối với lí thuyết dung dịch chất điện li, cho phép tính được giá trị độ dẫn điện của ion theo công thức:

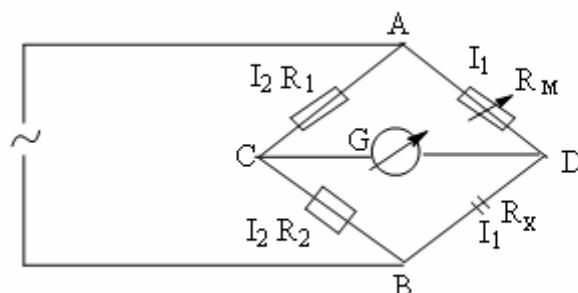
$$\lambda_{\infty}^+ = \lambda_{\infty} \cdot t_+ \quad (2.42)$$

λ_{∞} - độ dẫn điện đương lượng của phân tử ở nồng độ vô cùng loãng.

1.10 Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng

2.7.1 Phương pháp đo độ dẫn điện

Sử dụng cầu đo bằng dòng xoay chiều để xác định độ dẫn điện của dung dịch chất điện li (xem hình 2.7).



Hình 2.7

Sơ đồ mạch đo độ dẫn điện của dung dịch chất điện li

Các điện trở R_1 và R_2 được chọn trước để có $\frac{R_1}{R_2} = 1$. Điều chỉnh R_M sao cho không có dòng điện đi qua CD. Khi đó đồng hồ G chỉ số không (hoặc dùng ống nghe có giá trị nhỏ nhất). Khi cầu cân bằng ta có:

$$I_1 R_M = I_2 R_1$$

và
$$I_1 R_x = I_2 R_2$$

Vậy
$$\frac{R_M}{R_x} = \frac{R_1}{R_2} = 1 \longrightarrow R_M = R_x$$

R_x - là điện trở của bình đo điện hoá gồm hai điện cực platin phủ kim loại platin có diện tích hình học 1cm^2 và cách nhau 1cm , trong đó chứa dung dịch chất điện li cần xác định điện trở.

Các điện trở R_1 và R_2 được chọn trước.

Điện trở mẫu R_M (biến đổi).

R_x - điện trở bình đo độ dẫn.

Theo công thức (2.3) độ dẫn điện riêng χ của dung dịch điện li được tính:

$$\chi = \frac{1}{R_x} = \frac{\ell}{S} = \frac{K}{R_x} \quad (2.43)$$

$K = \frac{\ell}{S} [\text{cm}^{-1}]$ gọi là hằng số bình.

R_x được xác định bằng thực nghiệm, biết hằng số K là tính được χ .

Để xác định hằng số K phải sử dụng dung dịch chuẩn KCl 0,02N có giá trị χ đã biết, $\chi = 0,002765 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ở 25°C. Bằng thực nghiệm đo điện trở R_{KCl} của dung dịch 0,02N KCl và suy ra hằng số K:

$$K = 0,002765 \cdot R_{\text{KCl}}$$

Theo phương trình (2.43), biết hằng số K có thể đo được điện trở R_x của dung dịch chất điện li bất kì và suy ra độ dẫn điện riêng χ .

2.7.2 Ứng dụng của phương pháp đo độ dẫn điện

Phương pháp đo độ dẫn điện có rất nhiều ứng dụng trong nghiên cứu và thực tế, dưới đây xin nêu hai trường hợp.

a) Xác định độ tan muối ít tan

Đối với dung dịch muối ít tan, độ tan S (tính theo số đương lượng gam có trong một lít dung dịch) chính bằng nồng độ C (đlg/l hoặc mol/l) của muối ít tan trong dung dịch. Độ tan rất nhỏ và xem dung dịch là vô cùng loãng khi đó độ dẫn điện đương lượng của dung dịch được tính bằng:

$$\lambda_{\infty} = \frac{1000 \cdot \chi}{S} \rightarrow S = \frac{1000 \cdot \chi}{\lambda_{\infty}} \quad (2.44)$$

Đo giá trị χ , λ_{∞} - độ dẫn điện đương lượng ở nồng độ vô cùng loãng cho trước ($\lambda_{\infty} = U_{\infty} + V_{\infty}$), từ đó suy ra S.

b) Chuẩn độ bằng phương pháp đo độ dẫn điện (chuẩn độ dẫn điện kế)

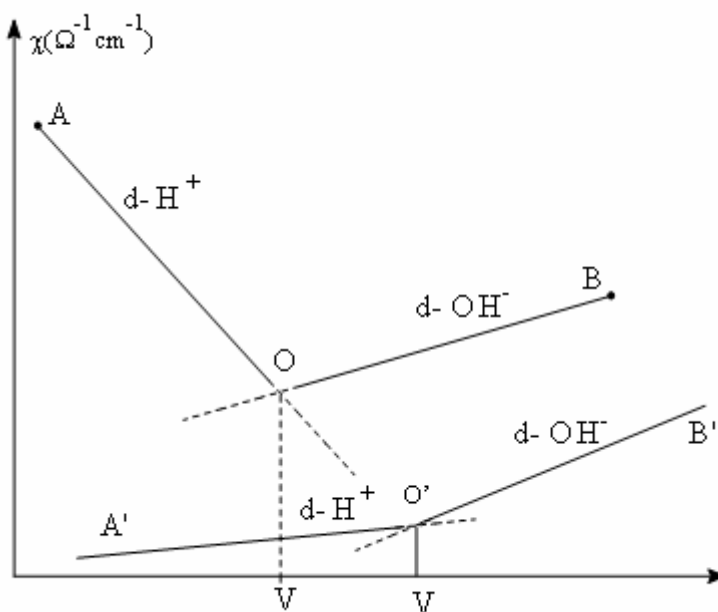
Nguyên tắc của việc chuẩn độ dẫn điện là đo độ dẫn điện riêng theo dõi sự thay thế ion có linh độ ion lớn (H^+) bằng ion có linh độ bé hơn (OH^-) hoặc ngược lại. Từ đó xác định điểm tương đương cho quá trình chuẩn độ.

Ví dụ: Chuẩn độ dung dịch axit mạnh HCl bằng bazơ mạnh NaOH (xem hình 2.8).

Phản ứng xảy ra trong quá trình chuẩn độ:



Tại điểm A - ứng với nồng độ ban đầu của ion H^+ có giá trị χ lớn nhất. Theo sự tăng dần số ml dung dịch NaOH cho vào dung dịch axit ban đầu xảy ra phản ứng (2.45), (2.46), nồng độ ion H^+ giảm do đó độ dẫn điện χ giảm, χ có giá trị cực tiểu khi $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.



Hình 2.8

Đường cong chuẩn độ dẫn điện kế

AOB - chuẩn độ axit HCl bằng dung dịch NaOH;

A'O'B' - chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh; V - điểm tương đương

Cho dư $[\text{OH}^-]$ thì độ dẫn điện χ tăng theo đường OB. Điểm O được xác định bằng cách ngoại suy 2 đoạn thẳng AO và BO, và gọi là điểm tương đương của phép chuẩn độ. Đường thẳng OB luôn luôn có độ dốc nhỏ hơn OA là vì linh độ ion H^+ lớn hơn linh độ OH^- .

Đường A'O'B' biểu diễn sự biến đổi của độ dẫn điện riêng phụ thuộc vào số ml dung dịch NaOH trong quá trình chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh.

Axit yếu phân li thành H^+ với độ α rất nhỏ, vậy nồng độ H^+ rất nhỏ và độ dẫn điện χ rất nhỏ (điểm A'). Khi thêm dung dịch NaOH vào dung dịch axit yếu, dung dịch axit yếu bị loãng ra vì thế nồng độ $[\text{H}^+]$ và nồng độ $[\text{Na}^+]$ tăng lên và dẫn đến sự tăng dần giá trị độ dẫn điện χ theo đoạn thẳng A'O'.

Tăng dần nồng độ OH^- , khi OH^- dư và độ dẫn điện của dung dịch tăng theo O'B'. Độ dốc đoạn thẳng O'B' lớn hơn O'A' vì linh độ OH^- lớn. Điểm ngoại suy O' cắt nhau của 2 đoạn thẳng A'O' và O'B' chính là điểm tương đương của quá trình chuẩn độ.

Chương 3

Thế điện cực và sức điện động của pin điện

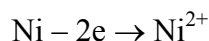
3.1 Điện cực và nguyên nhân sinh ra thế điện cực

Điện cực là một hệ điện hóa gồm chất dẫn điện loại 1 tiếp xúc với chất dẫn điện loại 2.

Ví dụ: Kim loại Cu tiếp xúc với dung dịch muối sunfat đồng $\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4/\text{Cu}$ hoặc Cu^{2+}/Cu hoặc Zn^{2+}/Zn ; $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$ vv... (mặt giới hạn giữa hai pha rắn và lỏng được kí hiệu bằng gạch chéo / hoặc là gạch thẳng).

Về mặt hóa học tạm phân ra điện cực trơ và không trơ. Một điện cực được gọi là điện cực trơ nếu dây dẫn loại 1 không tham gia phản ứng và chỉ có chức năng là trao đổi electron, ví dụ điện cực Pt trong các hệ điện phân dung dịch NaOH, dung dịch H_2SO_4 ... Ngược lại, một điện cực gọi là không trơ nếu chất dẫn điện loại 1 có tham gia phản ứng oxi hoá khử trên mặt giới hạn pha và sau một thời gian làm việc không còn nguyên vẹn như lúc ban đầu

Ví dụ: Anot Ni trong các quá trình mạ điện. Điện cực Ni bị hòa tan theo phản ứng:



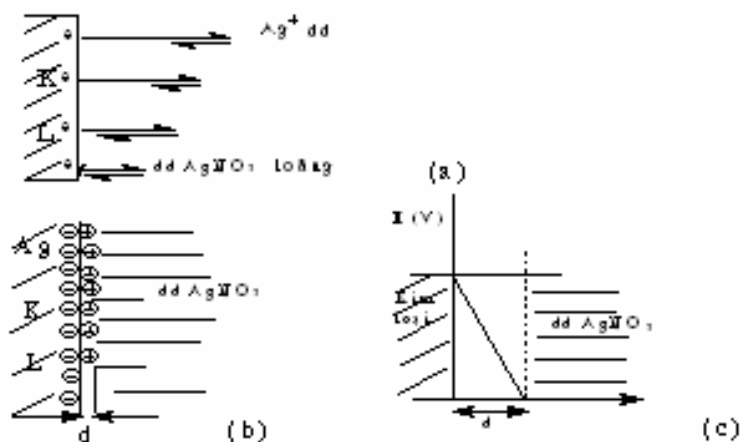
Sau thời gian phản ứng khối lượng anot niken bị giảm đi vì đã bị chuyển thành ion Ni^{2+} đi vào dung dịch.

Trên bề mặt giới hạn của hai pha chất dẫn điện loại 1 và 2 luôn tồn tại lớp điện kép và nó là nguyên nhân sinh ra thế điện cực

3.2 Lớp điện kép trên bề mặt điện cực

Khi nhúng một kim loại Me vào trong dung dịch muối chứa ion Me^{n+} của nó (ví dụ nhúng kim loại bạc vào dung dịch AgNO_3 loãng, kim loại đồng trong dung dịch CuSO_4 ...) trên bề mặt giới hạn xảy ra hiện tượng chuyển ion kim loại từ kim loại vào dung dịch.

Ta xét trường hợp kim loại bạc trong dung dịch AgNO_3 loãng (hình 3.1).



Hình 3.1

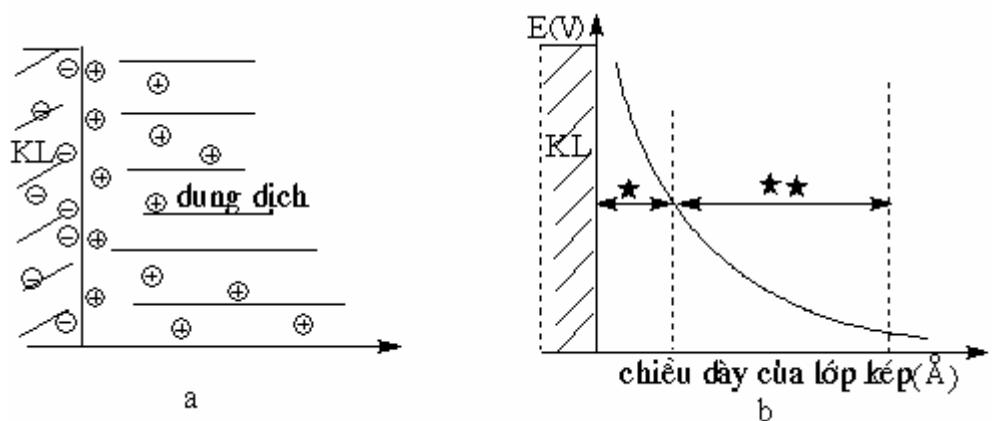
Sự hình thành lớp điện kép trên mặt giới hạn pha của điện cực Ag trong dung dịch $AgNO_3$ loãng

- a) Sự di chuyển của ion Ag^+ (từ kim loại) vào trong dung dịch;
 b) Lớp điện kép trên bề mặt giới hạn pha; c) Sự phân bố thế theo chiều dày lớp điện kép

Trên hình 3.1a mô tả sự dịch chuyển ion Ag^+ trên bề mặt kim loại (Ag_{KL}^+) đi vào dung dịch $AgNO_3$, thoát đầu ion Ag_{KL}^+ đi vào dung dịch với tốc độ lớn và để lại electron trong kim loại. Vì bề mặt kim loại Ag dư điện tích âm nên ion Ag_{KL}^+ thứ 2 đi vào dung dịch khó khăn hơn, tiếp theo sau các ion thứ 3, thứ 4... đi vào trong dung dịch càng khó khăn hơn nữa. Ngược lại, theo thời gian nồng độ ion Ag^+ ở gần sát bề mặt kim loại tăng dần lên và làm dễ dàng cho sự dịch chuyển ion Ag^+ từ dung dịch đi vào bề mặt kim loại. Sau một thời gian nhất định trên bề mặt giới hạn pha đạt trạng thái cân bằng của hai quá trình ion Ag_{KL}^+ đi vào dung dịch và ion Ag^+ từ dung dịch đi vào trong kim loại. Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, trên bề mặt giới hạn hình thành lớp điện kép, với hai bản tích điện ngược dấu và chiều dày lớp kép cỡ bán kính nguyên tử (Å) (xem hình 3.1c). Do có lớp điện kép sinh ra thế điện cực E, sự phân bố thế điện cực của lớp điện kép trên mặt giới hạn pha theo chiều dày của lớp d là tuyến tính (hình 3.1c).

Lớp điện kép gọi tắt là lớp kép trên hình 3.1b còn gọi là lớp kép đặc - lớp kép Helmholtz - lớp kép này chủ yếu là do lực tương tác tĩnh điện và được áp dụng cho các dung dịch tương đối đậm đặc

Khi dung dịch tương đối loãng và tính đến sự chuyển động nhiệt các ion gần bề mặt điện cực, thì sự phân bố thế của lớp kép theo chiều dày lớp kép gồm 2 phần: phần tuyến tính và phần không tuyến tính.



Hình 3.2

- a) Lớp kép có tính đến chuyển động nhiệt;
 b) Sự phân bố thế E(V) theo chiều dày lớp kép

Trong trường hợp này Stern chia lớp kép thành 2 phần:

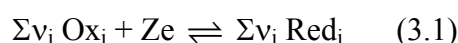
+ Phần Helmholtz - Còn gọi là lớp kép đặc (được kí hiệu là (*) trên hình 3.2b).

+ Phần khuếch tán - Phần Gouy- Chapman (được kí hiệu (***) trên hình 3.2b).

Nghiên cứu về cấu trúc lớp kép là một vấn đề rất hấp dẫn các nhà điện hóa, vì nó có ý nghĩa khoa học rất lớn, song có những hạn chế nhất định vì lớp kép rất phức tạp. Vấn đề này được trình bày đầy đủ hơn trong các giáo trình chuyên đề.

3.3 Sự phụ thuộc của giá trị thế điện cực vào nồng độ chất phản ứng, phương trình Nernst

Trên bề mặt giới hạn pha chất dẫn điện loại 1 và loại 2 của điện cực xảy ra phản ứng oxi hóa khử dạng:



Khi $v_i = 1$ ta có:



Ví dụ trên điện cực Cu^{2+}/Cu xảy ra phản ứng :



Giữa biến thiên hóa thế $\Delta\mu$ của phản ứng (3.3) và thế điện cực E quan hệ với nhau theo phương trình:

$$-\Delta\mu = A'_{\text{Max}} = Z.F.E \quad (3.4)$$

trong đó: Z là số electron trao đổi;

F là hằng số Faraday (96493 C);

A'_{Max} là công cực đại hữu ích.

Áp dụng phương trình (3.4) cho phản ứng (3.3) ta có:

$$-\Delta\mu = \Sigma\mu_{\text{CD}} - \Sigma\mu_{\text{SP}} \quad (3.5)$$

trong đó: $\Sigma\mu_{\text{CD}}$: Tổng hóa thế của các chất đầu tham gia phản ứng;

$\Sigma\mu_{\text{SP}}$: Tổng hóa thế của các chất sản phẩm được tạo ra.

Ta có:

$$-\Delta\mu = \mu_{\text{Cu}^{2+}} + 2\mu_e - \mu_{\text{Cu}}$$

$$-\Delta\mu = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}} + \mu_e - \mu_{\text{Cu}}$$

$$-\Delta\mu = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + 2\mu_e - \mu_{\text{Cu}} + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = ZFE$$

Vậy thế điện cực E bằng:

$$E = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + 2\mu_e - \mu_{\text{Cu}}}{ZF} + \frac{RT}{ZF} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3.6)$$

trong đó: $E^{\circ} = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + 2\mu_e - \mu_{\text{Cu}}}{ZF}$ gọi là thế điện cực tiêu chuẩn (ở 25°C).

Vậy: $E = E^{\circ}$ khi hoạt độ $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$.

Phương trình (3.6) gọi là phương trình Nernst. Cần chú ý rằng bằng con đường lí thuyết và thực nghiệm không xác định trực tiếp được giá trị tuyệt đối của thế điện cực tiêu chuẩn E° .

Phương trình Nernst viết cho phản ứng tổng quát (3.1) như sau:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\prod a_{\text{oxi}}^{\text{vi}}}{\prod a_{\text{Redi}}^{\text{vi}}} \quad (3.7)$$

hoặc ở 25°C ta có:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{\prod a_{\text{oxi}}^{\text{vi}}}{\prod a_{\text{Redi}}^{\text{vi}}} \quad (3.8)$$

trong đó kí hiệu Π là tích số các hoạt độ.

Ví dụ viết phương trình Nernst cho các điện cực sau:

• Zn^{2+}/Zn với phản ứng điện cực $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ ở 25°C:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

• $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$ với phản ứng điện cực $\text{Fe}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ở 25°C:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

• $\text{O}_2(\text{Pt})/\text{H}_2\text{O}$ với phản ứng điện cực $\text{O}_2 + 4e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ở 25°C:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Thông thường hoạt độ kim loại tham gia phản ứng được quy ước bằng đơn vị (trừ trường hợp kim loại trong hỗn hống thủy ngân), hoặc hoạt độ của nước bằng đơn vị.

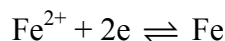
Đối với chất khí thay cho việc biểu diễn nồng độ người ta dùng khái niệm áp suất ví dụ P_{O_2} , P_{H_2} ...

Từ các phương trình (3.6), (3.7), (3.8) cho thấy rằng, muốn xác định giá trị thế điện cực E cần phải biết chính xác nồng độ các chất tham gia phản ứng và giá trị thế điện cực tiêu chuẩn E° .

Giá trị thế điện cực tiêu chuẩn E° của một điện cực bất kì được xác định dựa vào thế điện cực tiêu chuẩn hydro có giá trị chấp nhận bằng 0,00 V. Ví dụ thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực kẽm: Zn^{2+}/Zn có giá trị bằng $-0,76$ V NHE, có nghĩa là nó đã được so với thế của hydro (về điện cực hydro sẽ được đề cập đến trong phần sau) hoặc với điện cực đồng Cu^{2+}/Cu có giá trị thế tiêu chuẩn bằng $0,34$ V NHE; qua những ví dụ đó ta có thể định nghĩa giá trị thế điện cực tiêu chuẩn E° như sau: "*Giá trị thế điện cực tiêu chuẩn E° của một điện cực bất kì cần xác định là sức điện động E của pin điện gồm điện cực tiêu chuẩn hydro ($a_{\text{H}^+} = 1$ và $P_{\text{H}_2} = 1$ atm) và điện cực tiêu chuẩn của điện cực cần xác định*". Dấu của giá trị thế điện cực tiêu chuẩn chấp nhận là dấu dương so với điện cực tiêu chuẩn hydro nếu trong pin điện, điện cực tiêu chuẩn cần xác định là cực dương (catot) so với điện cực tiêu chuẩn hydro và ngược lại. Trên cơ sở đo giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực người ta xếp các giá trị thế điện cực tiêu chuẩn thành bảng (xem bảng 3.1) gọi là bảng giá trị thế điện cực tiêu chuẩn.

Nồng độ các chất phản ứng của điện cực thường được biểu diễn qua đại lượng hoạt độ a của các ion tham gia phản ứng, trong trường hợp dung dịch loãng thì hoạt độ a của chất phản ứng được thay bằng nồng độ C (mol/l).

Ví dụ đối với điện cực Fe^{2+}/Fe với phản ứng điện cực là:



ở 25°C với $C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$ mol/l thì ta có giá trị thế điện cực của cặp Fe^{2+}/Fe là:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}}}$$

hoặc

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,441 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,618 \text{ V}$$

3.4 Phân loại điện cực

Trong điện hóa có nhiều cách phân loại điện cực và có thể chia thành một số loại chính như sau:

3.4.1 Điện cực loại 1

Điện cực loại 1 là điện cực làm việc thuận nghịch với cation. Đa số các điện cực gồm kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó đều thuộc điện cực loại 1 và có thể viết ở dạng tổng quát sau:

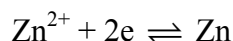
Me^{n+}/Me với phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst có dạng:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}} \quad \text{ở } 25^{\circ}\text{C} \quad (3.10)$$

Ví dụ 1: Zn^{2+}/Zn hoặc $(\text{ZnSO}_4/\text{Zn})$ với phản ứng điện cực:



ở 25°C ta có:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Ví dụ 2: Cu^{2+}/Cu hoặc $(\text{CuSO}_4/\text{Cu})$ với phản ứng điện cực:

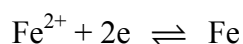


ở 25°C ta có:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Ví dụ 3: Fe^{2+}/Fe hoặc $(\text{FeSO}_4/\text{Fe})$ với phản ứng điện cực:



ở 25°C ta có:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,441 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

Các điện cực kim loại trong hỗn hống tiếp xúc với dung dịch muối của nó cũng thuộc vào điện cực loại 1.

3.4.2 Điện cực loại 2

Điện cực loại 2 là điện cực làm việc thuận nghịch với anion. Thông thường điện cực loại này gồm kim loại nhúng vào dung dịch muối ít tan của nó.

Ví dụ: Điện cực bạc $\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}$ có phản ứng điện cực là:



Ta thấy rằng nồng độ Ag^+ rất nhỏ vì muối AgCl rất ít tan và bằng:

$$C_{\text{Ag}} = \frac{T_{\text{AgCl}}}{C_{\text{Cl}^-}}$$

trong đó T_{Ag} là tích số tan của muối AgCl , phương trình Nernst đối với điện cực bạc ở 25°C là:

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg C_{\text{Ag}^+} \\ E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg T_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-} \quad (3.11) \end{aligned}$$

trong đó: $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg T_{\text{AgCl}}$

hoặc $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,2224 \text{ V NHE}$ khi $C_{\text{Cl}^-} = 1\text{M}$

Vậy $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,2224 - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-}$

Giá trị thế điện cực bạc phụ thuộc vào nồng độ ion Cl^- (bảng 3.1).

Bảng 3.1 Giá trị thế điện cực bạc phụ thuộc vào nồng độ ion Cl^- ở 25°C

Điện cực	Giá trị thế (V) v NHE
1,00N KCl, AgCl/Ag	0,2384
0,10N KCl, AgCl/Ag	0,2900
0,10N HCl, AgCl/Ag	0,2890

Trường hợp tổng quát đối với điện cực loại 2 là: X^- , $\text{Me}_x\text{X}_y/\text{Me}$, trong đó X^- là halogen, phương trình Nernst ở 25°C là:

$$E_{\text{Me}_x\text{X}_y/\text{Me}} = E_{\text{Me}_x\text{X}_y/\text{Me}}^{\circ} - \frac{0,059}{y} \lg a_{\text{X}^-}^y \quad (3.12)$$

Ví dụ 2: Điện cực calomen, điện cực này có sơ đồ Cl^- , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$.

Phản ứng điện cực: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

Áp dụng công thức 3.12, giá trị thế điện cực calomen được xác định theo phương trình:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\circ} - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-} \quad (3.13)$$

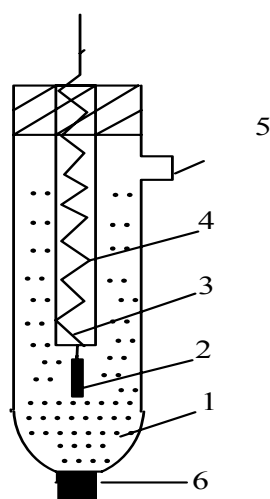
hoặc $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,2768 - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-}$

Giá trị thế điện cực calomen thay đổi theo hoạt độ ion Cl^- và phụ thuộc nhiệt độ.

Bảng 3.2. Sự phụ thuộc của giá trị thế điện cực calomen vào nồng độ ion Cl^- và nhiệt độ

Nồng độ dung dịch KCl	Giá trị thế điện cực trong khoảng $0^{\circ} \div 100^{\circ}\text{C}$
0,1N	$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,336 - 7 \cdot 10^{-5}(t - 25^{\circ}\text{C})$
1,0N	$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,2801 - 2 \cdot 10^{-4}(t - 25^{\circ}\text{C})$
Bão hòa	$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,2412 - 7 \cdot 10^{-5}(t - 25^{\circ}\text{C})$

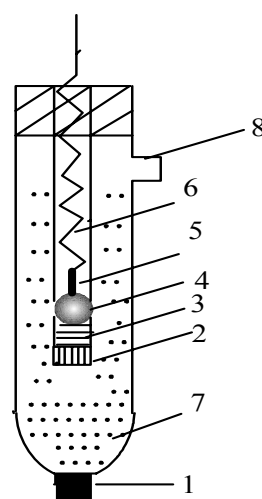
Điện cực calomen (xem hình 3.4) cho giá trị thế rất ổn định, do đó được dùng phổ biến, song vì sử dụng thủy ngân nên ngày nay có xu hướng thay thế điện cực calomen bằng điện cực bạc.



Hình 3.3

Cấu tạo điện cực bạc

1. Dung dịch HCl; 2. Muối AgCl;
3. Dây bạc kim loại; 4. Dây dẫn điện;
5. Lỗ bổ sung dung dịch; 6. Lỗ xóp



Hình 3.4

Sơ đồ điện cực calomen

1. Lỗ xóp; 2. Lỗ xóp; 3. Hg_2Cl_2 ;
4. Thủy ngân; 5. Dây platin;
6. Dây dẫn điện; 7. Dung dịch KCl;
8. Lỗ nạp dung dịch KCl

Ví dụ 3: Điện cực thủy ngân sunfat, $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$.

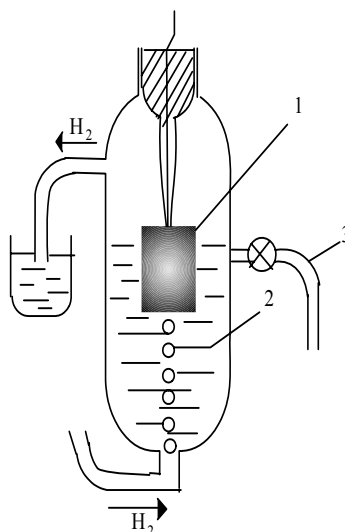
Phản ứng điện cực là: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

Phương trình Nernst tính giá trị thế điện cực:

$$E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = 0,6156 - \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3.14)$$

3.4.3 Điện cực khí

Thông thường các điện cực khí gồm kim loại trơ, ví dụ platin có diện tích rất rộng để hấp thụ khí, khí tiếp xúc với dung dịch chất điện li có chứa ion của nguyên tố ở dạng khí. Việc nghiên cứu các điện cực khí hydro và oxi rất có ý nghĩa đối với việc giải thích ăn mòn điện hóa của kim loại trong các môi trường chất điện li, chúng ta sẽ lần lượt xét các điện cực khí hydro và oxi.



Hình 3.5

Sơ đồ điện cực khí hydro

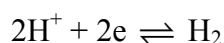
1. Platin; 2. Dung dịch H_x^+

3. Cầu nối

Ví dụ 1: Điện cực hydro (xem hình 3.5).

Sơ đồ điện cực hydro: $H_x^+/H_2(Pt)$

Phản ứng xảy ra trên điện cực:



Có thể xem điện cực hydro là điện cực làm việc thuận nghịch với cation.

Phương trình Nernst tính giá trị thế điện cực ở 25°C:

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (3.15)$$

Nếu áp suất của khí hydro bằng đơn vị $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ và $a_{H^+} = 1$ thì ta có:

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^{\circ} = 0,0000 \text{ V}$$

và gọi là thế điện cực tiêu chuẩn của hiđro.

Người ta dùng điện cực tiêu chuẩn hiđro để xác định thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực khác. Vì vậy ta có bảng giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực theo thang hiđro (kí hiệu là NHE hoặc SHE), khi $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ phương trình 3.15 có dạng:

$$E_{2H^+/H_2} = -0,059\text{pH} \quad (3.16)$$

hoặc đặt $rH = -\lg P_{H_2}$ ta có:

$$E_{2H^+/H_2} = -0,059 + 0,0295rH \quad (3.17)$$

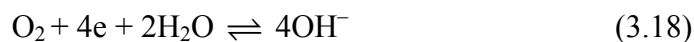
Điện cực này công kênh, dễ bị ngộ độc làm sai lệch giá trị thế điện cực. Ngày nay người ta có thể thay nó bằng điện cực calomen, do đó có thang thế calomen (SCE) hoặc thay bằng điện cực bạc và ta cũng có thang chuẩn theo điện cực bạc.

Ví dụ 2: Điện cực khí oxi

Cấu tạo điện cực oxi: $\text{OH}^- / \text{O}_2(\text{Pt})$

Khác với điện cực hiđro, điện cực oxi là điện cực không thuận nghịch vì oxi có thể phản ứng với kim loại bị hấp phụ.

Phản ứng điện cực trong môi trường kiềm:



$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} = 0,401 \text{ V (NHE)}$$

Trong môi trường axit:



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,229 \text{ V (NHE)}$$

Về mặt động học các phản ứng trên đều được xem là thuận nghịch, do đó thế cân bằng của chúng ứng với các giá trị sau:

Đối với phản ứng (3.18):

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} = 0,401 + 0,059 \lg \frac{P_{\text{O}_2}^{1/4}}{a_{\text{OH}^-}} \quad (3.20)$$

Đối với phản ứng (3.19):

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,229 + 0,059 \lg (a_{\text{H}^+} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4}) \quad (3.21)$$

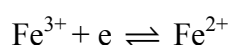
Hai phương trình (3.20) và (3.21) là tương đương nhau nếu thay thế hoạt độ OH^- $a_{\text{H}_2} = \frac{K_W}{a_{\text{H}^+}}$; nếu đặt $-\lg P_{\text{O}_2} = rO$ thì các phương trình (3.20) và (3.21) có dạng:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,059\text{pH} - 0,0148rO \quad (3.22)$$

3.4.4 Điện cực oxi hoá khử (Redox)

Điện cực oxi hoá khử là một hệ điện hoá gồm một dây dẫn kim loại trơ (ví dụ Pt) tiếp xúc với dung dịch chứa chất oxi hoá khử.

Ví dụ 1: Điện cực oxi hoá khử thuần túy, trong dung dịch chỉ có một hệ oxi hoá khử Fe^{3+} , Fe^{2+}/Pt với phản ứng điện cực:



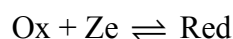
Phương trình Nernst tính thế điện cực:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

hoặc

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (3.23)$$

Trong trường hợp tổng quát:



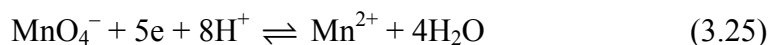
và

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (3.24)$$

Ví dụ 2: Điện cực oxi hoá khử hỗn hợp. Đối với trường hợp này, trong dung dịch ngoài các chất oxi hóa và khử còn có các chất đóng vai trò là môi trường phản ứng, ví dụ H^+ hoặc OH^- .

Ví dụ: Điện cực MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+/Pt

Phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst tính thế điện cực ở 25°C :

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

hoặc

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,507 - 0,0945\text{pH} + 0,0118 \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

3.4.5 Điện cực oxit kim loại

Điện cực oxit kim loại có công thức $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Me}$, OH^- .

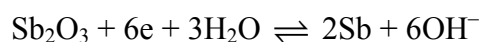
Phản ứng điện cực:



Loại điện cực này thường xảy ra trong quá trình tạo màng thụ động kim loại.

Ví dụ 1: Điện cực oxit antimon có công thức: $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}$, OH^- trên bề mặt có phủ lớp Sb_2O_3 hoặc lớp $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst tính thế điện cực của điện cực này ở 25°C là:

$$E_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}, \text{OH}^-} = E_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}, \text{OH}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} \quad (3.27)$$

Đối với môi trường axit điện cực này có cấu tạo: Sb_2O_3 , H^+/Sb hoặc $\text{Sb}(\text{OH})_3$, H^+/Sb với phản ứng điện cực:



Phương trình Nernst tính thế điện cực của điện cực này ở 25°C:

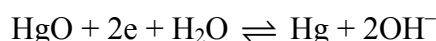
$$E_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+/\text{Sb}} = E_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+/\text{Sb}}^{\circ} - \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{Sb}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}$$

Nếu chấp nhận $a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = 1$, $a_{\text{Sb}} = 1$ và $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ thì ta có:

$$E_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+/\text{Sb}} = E_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+/\text{Sb}}^{\circ} - 0,059 \text{pH} \quad (3.28)$$

Ví dụ 2: Điện cực oxit thủy ngân, cấu tạo của điện cực: HgO/Hg , OH^- .

Phản ứng điện cực:



hoặc $\text{HgO} + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$

Phương trình giá trị thế điện cực ở 25°C:

$$E_{\text{HgO}/\text{Hg}, \text{OH}^-} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}, \text{OH}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{HgO}}}{a_{\text{Hg}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}$$

Nếu $a_{\text{HgO}} = 1$, $a_{\text{Hg}} = 1$ thì ta có:

$$E_{\text{HgO}/\text{Hg}, \text{OH}^-} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}, \text{OH}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} \quad (3.29)$$

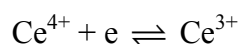
Có thể dùng điện cực này làm điện cực so sánh nếu môi trường có $\text{pH} > 7$, còn trong môi trường axit thì oxit thủy ngân bị hoà tan.

3.5 Sử dụng giá trị thế điện cực tiêu chuẩn xét chiều hướng phản ứng

Bảng giá trị thế điện cực tiêu chuẩn được giới thiệu trong phần phụ lục bao gồm các giá trị thế điện cực tiêu chuẩn khác nhau và chúng được xếp theo chiều tăng giá trị thế điện cực, sự dịch chuyển từ giá trị âm nhất đến giá trị dương nhất (từ $-3,02 \text{ V}$ ÷ $3,06 \text{ V}$).

Cặp oxi hoá khử có thế tiêu chuẩn càng âm thì chất khử của cặp càng dễ dàng nhường điện tử và khả năng nhận điện tử của chất oxi hoá càng kém.

Hãy xét chiều hướng của phản ứng oxi hoá khử xảy ra khi trộn 2 cặp oxi hoá khử vào nhau. Ví dụ xét hai cặp oxi hoá khử $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ và $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ứng với các giá trị thế tiêu chuẩn $1,61 \text{ V}$ và $0,77 \text{ V}$. Phản ứng riêng của các cặp là:



Từ thế cân bằng của nó ở 25°C bằng:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}} \quad (3.30)$$

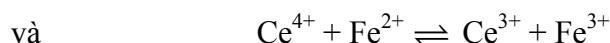


Với thế cân bằng ở 25°C bằng:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (3.31)$$

Sau khi trộn hai hệ oxi hoá khử trên vào nhau và phản ứng đạt trạng thái cân bằng nếu các phương trình (3.30) và (3.31) bằng nhau:

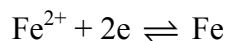
$$1,61 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$



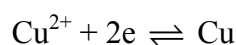
với
$$K_{\text{cb}} = \frac{a_{\text{Ce}^{3+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}} = 10^{14}$$

K_{cb} rất lớn, nghĩa là phản ứng xảy ra với nồng độ chất tạo thành $C_{\text{Ce}^{3+}}$ và $C_{\text{Fe}^{3+}}$ rất lớn. Vậy phản ứng xảy ra theo hướng oxi hoá ion Fe^{2+} thành Fe^{3+} và khử ion Ce^{4+} thành ion Ce^{3+} .

Ta cũng có thể lấy ví dụ khác xét chiều hướng phản ứng xảy ra khi cho kim loại hoạt động phản ứng với dung dịch muối để đẩy kim loại kém hoạt động ra khỏi muối. Ví dụ nhúng kim loại sắt vào dung dịch CuSO_4 . Các phản ứng xảy ra ở 25°C :

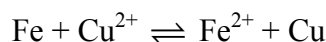


$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,4402 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (3.32)$$



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,3370 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3.33)$$

Tại trạng thái cân bằng:



và các phương trình (3.32) và (3.33) bằng nhau ta có:

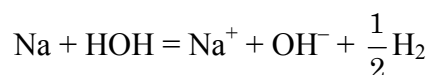
$$-0,4402 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,3370 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

với
$$K_{\text{cb}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{26}$$

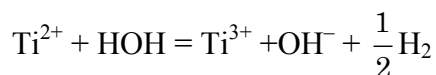
Hằng số cân bằng rất lớn, vậy phản ứng xảy ra theo chiều kim loại sắt chuyển thành ion Fe^{2+} và ion Cu^{2+} chuyển thành đồng kim loại một cách hoàn toàn, nghĩa là nếu hoạt độ của ion $\text{Fe}^{2+} = 1$ thì hoạt độ của ion $\text{Cu}^{2+} = 10^{-26}$, khi đó trong dung dịch nồng độ ion Cu^{2+} rất nhỏ.

Tất cả những nguyên tố ở dạng khử trong dãy thế oxy hóa khử có điện thế âm hơn thế điện cực tiêu chuẩn hydro đều không bền nhiệt động học khi tiếp xúc với nước.

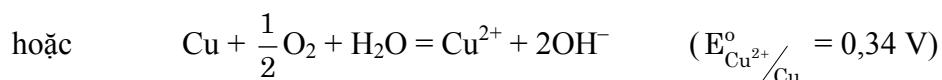
Ví dụ 1 : Kim loại Na trong cặp oxy hóa khử Na^+/Na có $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^{\circ} = -2,71 \text{ V}$, khi cho vào nước sẽ phân hủy nước giải phóng hydro:



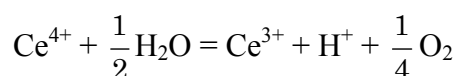
Ví dụ 2: Cho Ti^{2+} trong cặp oxy hóa khử $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ với $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} = -0,37 \text{ V}$, khi cho vào nước sẽ phân hủy nước giải phóng hydro:



Tất cả những điện cực có thế điện cực tiêu chuẩn âm hơn so với thế điện cực oxy đều không bền nhiệt động học khi chúng tiếp xúc với oxy và nước, dẫn đến chúng sẽ dễ dàng khử oxy, ví dụ kim loại sắt tác dụng với oxy trong không khí theo phản ứng:



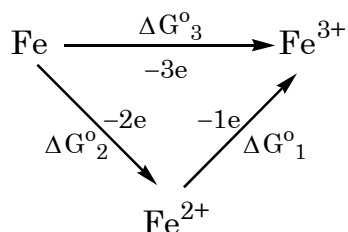
Trong trường hợp với những cặp oxy hóa khử có thế điện cực tiêu chuẩn dương hơn thế điện cực tiêu chuẩn của oxy ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,229 \text{ V}$), ở trạng thái cân bằng chúng không bền về mặt nhiệt động học và làm phân hủy nước giải phóng oxy. Ví dụ trong dung dịch chứa ion Ce^{4+} ($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = 1,61 \text{ V}$) dễ dàng chuyển thành ion Ce^{3+} và giải phóng hydro theo phản ứng:



Để đánh giá độ bền nhiệt động học của các điện cực trong dung dịch nước người ta dùng giản đồ thế - pH (xem phần tiếp theo) của Pourbaix.

Dựa vào các giá trị thế điện cực tiêu chuẩn đã biết để tính gián tiếp thế điện cực tiêu chuẩn của một cặp oxi hóa khử khó xác định.

Ví dụ: Tính $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ}$ khi biết $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ V}$ và $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$. Để tính được giá trị thế tiêu chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe ta lập chu trình sau:



Dựa vào chu trình trên ta có:

$$\Delta G_3^{\circ} = \Delta G_2^{\circ} + \Delta G_1^{\circ}$$

và suy ra:

$$3FE_3^{\circ} = 2FE_2^{\circ} + FE_1^{\circ}$$

$$3E_3^{\circ} = 2E_2^{\circ} + E_1^{\circ}$$

Vậy

$$E_3^{\circ} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ} = \frac{2E_2^{\circ} + E_1^{\circ}}{3}$$

hoặc

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ} = \frac{2E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{3} = -0,036 \text{ V}$$

3.6 Pin điện (Pin Ganvani hoặc mạch điện hóa)

3.6.1 Pin điện và các phản ứng xảy ra trong pin

Mạch điện hóa là một hệ điện hóa gồm ít nhất 2 điện cực ghép lại. Việc nghiên cứu về pin điện rất có ý nghĩa khoa học trong việc giải thích ăn mòn điện hóa.

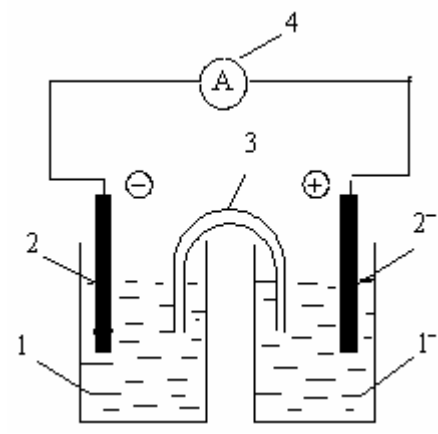
Khi mô tả một pin điện được quy ước như sau:

– Các điện cực được xếp thành một hàng, giữa các mặt tiếp xúc được quy ước: một gạch thẳng đứng là giới hạn giữa pha rắn và pha lỏng, hai gạch thẳng là mặt giới hạn pha giữa hai chất lỏng tiếp xúc (hoặc là cầu nối của hai dung dịch chất điện li).

– Điện cực đặt bên trái là cực âm được gọi là anot, điện cực đặt bên phải là điện cực dương được gọi là catot.

Ví dụ: Ghép hai điện cực CuSO_4/Cu và ZnSO_4/Zn thành pin điện:



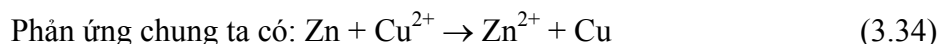
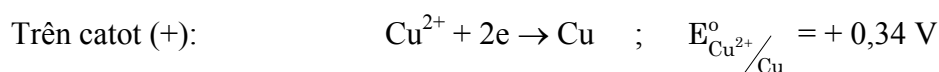
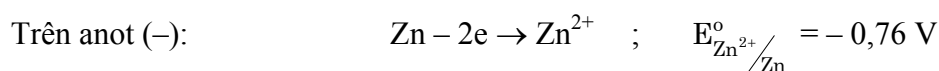


Hình 3.6

Sơ đồ pin điện Daniell - Jacobi (pin đồng kẽm)

1. Dung dịch $ZnSO_4$; 1'. Dung dịch $CuSO_4$; 2, 2'. Kẽm và đồng kim loại;
3. Cầu nối 2 dung dịch (cầu aga); 4. Ampe kế

Khi khép kín mạch bằng dây dẫn loại 1 (dây đồng) pin sẽ hoạt động và được chỉ thị qua đồng hồ ampe, trên hai điện cực xảy ra các phản ứng sau:



3.6.2 Sức điện động của pin điện

Biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp của phản ứng (3.34) và công điện của pin Daniell - Jacobi có quan hệ với nhau theo phương trình:

$$\Delta G = -A'_{\text{Max}} = -ZF\varepsilon \quad (3.35)$$

trong đó: A'_{Max} là công cực đại hữu ích; ε sức điện động của pin điện; F hằng số Faraday (96493 C); Z số electron trao đổi.

Theo quy ước, sức điện động ε của pin điện được tính theo công thức sau:

$$\varepsilon = E_+ - E_- \quad (3.36)$$

trong đó: E_+ thế điện cực dương; E_- thế điện cực âm.

Từ phương trình 3.34, dựa vào biến thiên hoá thế có quan hệ với sức điện động ε của pin điện rút ra được công thức tính sức điện động phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng xảy ra trong pin.

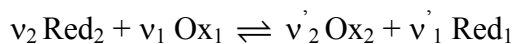
Vậy:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \lg \frac{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}} \quad (3.37)$$

Phản ứng ở 25°C thì ta có:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}$$

Với phản ứng tổng quát xảy ra trong pin là:



$$\text{Vậy} \quad \varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \lg \frac{a_{\text{Red}_2}^{v_2} \cdot a_{\text{Ox}_1}^{v_1}}{a_{\text{Ox}_2}^{v_2'} \cdot a_{\text{Red}_1}^{v_1'}} \quad (3.38)$$

Với điều kiện thế điện cực tiêu chuẩn $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} > E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ}$, khi hoạt độ các chất phản ứng bằng đơn vị ($a_{\text{Ox}_1}, a_{\text{Ox}_2}, a_{\text{Red}_1}, a_{\text{Red}_2} = 1$) thì sức điện động của pin bằng sức điện động tiêu chuẩn ε° . Đối với pin Daniell - Jacobi sức điện động tiêu chuẩn bằng:

$$\varepsilon^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,337 - (-0,76) = 1,097 \text{ V}$$

Nếu $a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$; phương trình (3.37) có dạng:

$$\varepsilon = 1,097 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (3.39)$$

Vậy sức điện động ε của pin điện phụ thuộc vào hai giá trị là sức điện động tiêu chuẩn và nồng độ các chất tham gia phản ứng.

3.6.3 Phân loại pin điện

Pin điện có nhiều loại, song có thể chia làm hai nhóm chính sau đây:

1. Pin hoá học

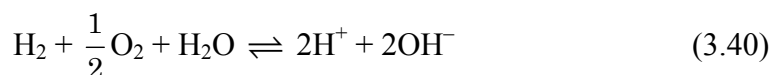
Pin hoá học là một hệ điện hoá gồm hai điện cực có tính chất hoá học khác nhau ghép lại, nó được phân chia thành nhiều loại

a) Pin hoá học đơn giản

Pin hoá học đơn giản là hệ điện hoá gồm hai điện cực khác nhau nhưng có chung chất điện li ghép lại.

Ví dụ 1: Pin hydro và oxi, pin này có sơ đồ Pt, H₂/H₂O/Pt, O₂.

Phản ứng chung xảy ra trong pin là:



Giá trị sức điện động ở 25°C là:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - 0,059 \lg K + \frac{0,059}{2} \lg P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - 0,059 \lg 10^{-14} + \frac{0,059}{2} \lg P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,0295 \lg P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (3.41)$$

Ví dụ 2: Pin tiêu chuẩn Weston

Sơ đồ pin: (-) Hg(25% Cd) / CdSO₄(dd) / HgSO₄ / Hg (+)

Trong pin dung dịch CdSO₄ được dùng chung cho cả hai điện cực, cực âm là điện cực loại 1, cực dương là điện cực loại 2, phản ứng xảy ra trong pin là:



Giá trị sức điện động:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon^0 - \frac{RT}{2F} \lg a_{Cd^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \\ \varepsilon &= \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \lg a_{\pm CdSO_4} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Với dung dịch CdSO₄ bão hoà, giá trị sđđ của pin bằng 1,018 V, giá trị này rất ổn định và phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$\varepsilon = 1,018 - 4 \cdot 10^{-5}(t - 20^\circ C) \text{ V}$$

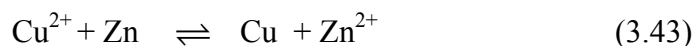
Các ắc quy axit, ắc quy kiềm được xếp vào loại pin hóa học đơn giản.

b) Pin hoá học phức tạp

Pin hoá học phức tạp là một hệ điện hoá gồm hai điện cực loại 1 khác nhau ghép lại. Ví dụ Pin Daniell - Jacobi.

Sơ đồ pin: (-) Zn / ZnSO₄ // CuSO₄ / Cu (+)

Khép kín mạch xảy ra phản ứng tổng cộng:



Trong ăn mòn điện hoá thường tồn tại loại pin này khi có hai kim loại tiếp xúc với nhau được đặt trong môi trường chất điện li (sẽ nghiên cứu ở phần sau).

Đối với pin Pin Daniell - Jacobi sức điện động ε được tính:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \\ \varepsilon &= 1,1 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \end{aligned}$$

Khi pin nằm ở trạng thái cân bằng thì hằng số cân bằng K_{cb} của phản ứng được tính:

$$1,1 = \frac{0,0591}{2} \lg K_{cb}$$

Suy ra: $K_{cb} = 10^{37}$ nghĩa là khi $a_{Zn^{2+}} = 1$ thì $a_{Cu^{2+}} = 10^{-37}$, khi đó nồng độ ion Cu²⁺ rất nhỏ và kẽm hoàn toàn bị ăn mòn, quá trình hoà tan kẽm ở đây xảy ra một cách tự diễn biến.

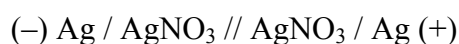
2. Pin nồng độ

Pin nồng độ là một hệ điện hoá gồm các điện cực ghép lại tạo ra pin điện, song nồng độ chất dẫn điện loại 2 hoặc chất dẫn điện loại 1 khác nhau.

Loại pin này tồn tại trong các loại ăn mòn điện hoá, ví dụ sự ăn mòn điện hoá do sự chênh lệch nồng độ oxi (ăn mòn khe, ăn mòn lỗ...).

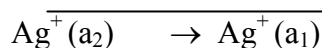
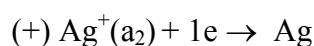
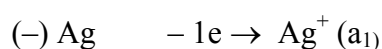
Sau đây là một số ví dụ:

Ví dụ 1: Pin nồng độ



Giả thiết $a_1(\text{AgNO}_3) < a_2(\text{AgNO}_3)$.

Tại anot xảy ra phản ứng:



Quá trình pin hoạt động gắn liền với sự giảm hoạt độ Ag^+ tại khu catot và tăng hoạt độ Ag^+ tại vùng anot. Pin không hoạt động khi hoạt độ Ag^+ tại hai vùng catot và anot bằng nhau.

Sức điện động: $\varepsilon = \frac{RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_1}$ và ở 25°C .

$$\varepsilon = 0,0591 \lg \frac{a_2}{a_1}$$

Khi nồng độ $\frac{a_2}{a_1} = 10$ thì sức điện động $E = 0,0591$ (V).

Ví dụ 2: Pin nồng độ oxi

Trong ăn mòn điện hoá hoà tan kim loại thì oxi đóng vai trò là chất nhận điện tử. Song sự có mặt của oxi tại các vùng khác nhau tạo ra các điện cực oxi có nồng độ oxi khác nhau. Khi khép kín tạo thành pin nồng độ oxi và làm tăng tốc độ ăn mòn (xem chi tiết trong phần ăn mòn kim loại trong điều kiện có mặt nồng độ oxi khác nhau).

3.7 Phương pháp đo sức điện động và ứng dụng

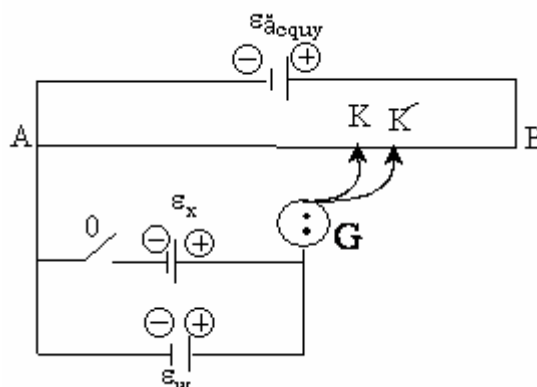
Đo sức điện động của một pin điện cho phép suy ra thế điện cực của kim loại bị ăn mòn trong môi trường chất điện li. Trong mức độ nhất định, việc so sánh thế điện cực ổn định của kim loại trong môi trường ăn mòn cho phép suy đoán độ bền vững chống ăn mòn của vật liệu. Vì vậy, việc đo chính xác giá trị thế điện cực có ý nghĩa nhất định.

Để đo chính xác sức điện động của pin điện người ta dùng phương pháp bù chính. Sơ đồ cầu bù chính đo sức điện động của pin điện được trình bày trên hình 3.7 và trong đó:

Điều kiện đo: $\varepsilon_{\text{acquy}} > \varepsilon_x$.

Nguyên tắc đo và tính ε_x : Di chuyển con chạy K trên điện trở AB sao cho không có dòng đi qua pin ε_x và điện kế G chỉ số không. Khi đó cầu cân bằng và ta có:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{ắcquy}} &\approx AB \\ \varepsilon_x &\approx AK \\ \text{Vậy: } \frac{\varepsilon_{\text{ắcquy}}}{\varepsilon_E} &= \frac{AB}{AK}\end{aligned}$$

**Hình 3.7**

Sơ đồ cầu bù chính để đo sức điện động pin điện

$\varepsilon_{\text{ắcquy}}$: Sức điện động ắcquy; AB: Dây điện trở đều; ε_x : Sức điện động pin đo;

ε_w : Sức điện động pin chuẩn; G: Điện kế; K: Con chạy tiếp xúc;

K': Con chạy tiếp xúc; O: Tiếp xúc đóng ngắt điện

Rút ra:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{\text{ắcquy}} \cdot \frac{AB}{AK} \quad (\text{a})$$

Vì giá trị điện động $\varepsilon_{\text{ắcquy}}$ không hoàn toàn chính xác nên phải chỉnh lại giá trị $\varepsilon_{\text{ắcquy}}$ bằng pin chuẩn Weston có giá trị $\varepsilon_w = 1,018 \text{ V}$. Giá trị này không thay đổi theo vị trí song có thay đổi theo nhiệt độ và khả năng phục hồi của pin này rất nhanh.

Tương tự trường hợp xác định, thay ε_x bằng ε_w (xem hình 3.7) và mở tiếp xúc O, ta lại di chuyển con chạy K, tìm vị trí ứng với điện kế G chỉ số không ví dụ điểm K', ta có:

$$\varepsilon_{\text{ắcquy}} \approx AB ; \varepsilon_w = AK'$$

Ta có:
$$\varepsilon_{\text{ắcquy}} = \varepsilon_w \cdot \frac{AB}{AK} \cdot \frac{AB}{AK'} \quad (\text{b})$$

Kết hợp hai công thức (a) và (b) ta có:

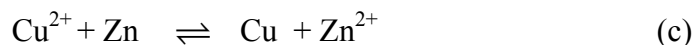
$$\varepsilon_x = \varepsilon_w \cdot \frac{AB}{AK'} \cdot \frac{AK}{AB} = 1,018 \cdot \frac{AK}{AK'} \quad (\text{V})$$

Vậy ta chỉ cần xác định AK và AK' là đo được sức điện động E của pin điện. Chú ý: có thể thay dây điện trở đều AB bằng các hộp điện trở.

Ngày nay phép đo sức điện động của pin điện được ứng dụng rất rộng rãi trong việc chế tạo các thiết bị đo: đo pH, đo thế điện cực, chuẩn độ điện thế của phương pháp điện hoá... Sau đây là một số ví dụ ứng dụng phép đo sức điện động của pin điện.

Như đã biết, thông qua việc đo nhiệt lượng kế xác định được hiệu ứng nhiệt phản ứng, hoặc năng lượng ΔG . Một khác có thể đo sức điện động pin điện để tính các hàm nhiệt động.

Ta xét phản ứng xảy ra trong pin điện Daniell - Jacobi:



Để tính ΔG phản ứng này bằng cách đo sức điện động ε của pin Daniell - Jacobi:

Chế tạo pin điện theo hình (3.6).

Đo sức điện động pin điện ở 25°C thu được giá trị đo ε .

Vậy:
$$\Delta G = -2F\varepsilon_{\text{do}} = -2 \times 96493 \cdot \varepsilon_{\text{do}} \quad (3.44)$$

Để tính ΔH của phản ứng (c) ta áp dụng:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.45)$$

Vì:
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad \text{hoặc} \quad -2F \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (3.46)$$

Vậy:
$$\Delta G = \Delta H - T2F \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p \quad (3.47)$$

hoặc:
$$-2F\varepsilon_{\text{do}} = \Delta H - T2F \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$$

và
$$\varepsilon_{\text{do}} = -\frac{\Delta H}{2F} + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p \quad (3.48)$$

Để tính ΔH của phản ứng theo (3.48) trước hết phải xác định hệ số nhiệt của sức điện động $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$ bằng cách đo sức điện động ε phụ thuộc nhiệt độ và từ các số liệu thí nghiệm suy ra $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$.

Phương trình (3.48) còn có dạng:

$$\varepsilon_{\text{do}} = \left(\frac{\overline{Q_p}}{2F}\right) + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p \quad (3.49)$$

trong đó $\overline{Q_p}$ gọi là nhiệt phản ứng. Phương trình (3.49) cho biết quan hệ giữa sức điện động và nhiệt phản ứng.

Nếu $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p = 0$ thì toàn bộ nhiệt phản ứng chuyển thành công điện và $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p < 0$ thì chỉ có một phần nhiệt phản ứng chuyển thành công điện, trong đó một phần chuyển cho môi trường. Vậy khi pin làm việc thì môi trường xung quanh nóng lên.

Nếu $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p > 0$ thì công điện thu được lớn hơn nhiệt phản ứng chuyển thành công. Để sinh công điện, pin làm việc thu nhiệt của môi trường, vì thế khi pin làm việc môi trường sẽ bị giảm nhiệt độ.

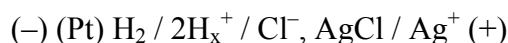
Một ví dụ khác, đo sức điện động pin điện để tính pH_x của môi trường.

Muốn đo sức điện động để tính pH_x của môi trường ta phải chọn hai điện cực tạo ra pin:

+ 1 điện cực so sánh (điện cực bạc hoặc Calomen)

+ 1 điện cực chỉ thị H_x^+ (điện cực hydro hoặc điện cực thủy tinh, điện cực oxi hoá khử quinon và hidroquinon...). Ở đây ta chọn điện cực hydro $2H_x^+ / H_2$ (Pt), với $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

Ghép các điện cực tạo thành pin điện ở 25°C :



Đo sức điện động của pin này ta được ε_{do} và theo quy ước ta có:

$$\varepsilon_{do} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

hoặc
$$\varepsilon_{do} = 0,2222 \text{ V} - (-0,0591 pH_x)$$

Vậy:
$$pH_x = \frac{\varepsilon_{do} - 0,2222}{0,0591} \quad (3.50)$$

(Trong đó thế điện cực bạc chọn bằng 0,2222 V).

Chương 4

Giản đồ thế điện cực -pH

4.1 Mở đầu

Giản đồ thế điện cực - pH trình bày sự phụ thuộc của giá trị thế điện cực vào giá trị pH của môi trường phản ứng. Giản đồ này được xây dựng trên cơ sở các số liệu nhiệt động học và cho phép giải thích trạng thái tồn tại, tính chất của đơn chất và hợp chất cũng như khả năng chuyển hoá giữa các chất có trong hệ khảo sát.

Sự ăn mòn kim loại theo cơ chế điện hoá xảy ra trong môi trường nước luôn gắn liền với hai quá trình: sự oxi hoá kim loại tại anot chuyển kim loại thành ion kim loại và luôn gắn liền với phản ứng khử xảy ra trên catot - sự khử ion H_3O^+ có trong dung dịch hoặc khử oxi hoà tan trong dung dịch hoặc khử nước.

Mặt khác, sự ăn mòn kim loại theo cơ chế điện hoá phụ thuộc vào giá trị thế điện cực của anot và catot. Trong môi trường nước các giá trị thế điện cực có phụ thuộc vào pH. Vì vậy việc xây dựng giản đồ thế điện cực cân bằng - pH là cần thiết và gọi tắt là giản đồ thế điện cực - pH (E - pH).

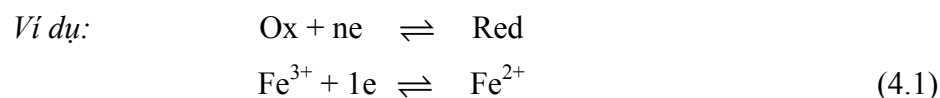
M. Pourbaix là người đầu tiên đưa ra giản đồ này (1945) và còn gọi là giản đồ M. Pourbaix.

4.2 Cơ sở số liệu để xây dựng giản đồ E - pH

Giản đồ thế điện cực E - pH của các hệ kim loại (hoặc oxit kim loại) tiếp xúc với môi trường chất điện li (dung môi nước) ở dạng đơn giản hoặc phức tạp đều dựa trên các loại đoạn thẳng ứng với các phản ứng xảy ra sau đây trong hệ khảo sát (hệ ăn mòn kim loại do môi trường chất điện li).

1.10.1 Hệ oxi hoá khử thuần tuý

Phản ứng oxi hoá khử không có sự tham gia của ion H_3O^+ và chỉ trao đổi electron:



Trong trường hợp này giá trị thế điện cực E được tính theo phương trình Nernst (ở 25°C) và không phụ thuộc pH.

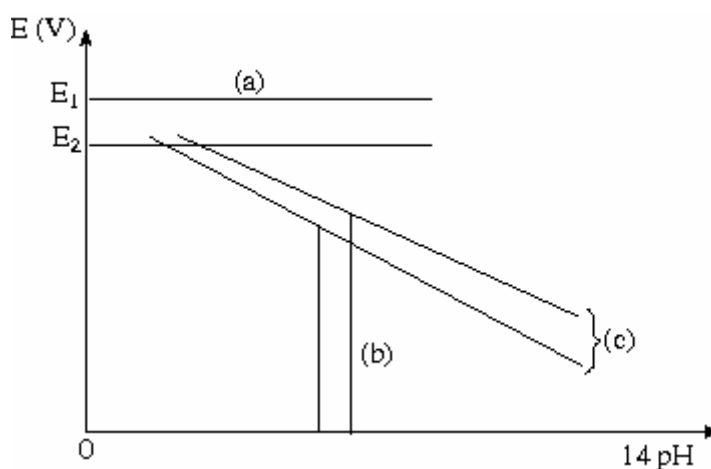
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (4.2)$$

Đối với (4.1):
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

hoặc:
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (4.3)$$

Khi tỉ số $\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 1$ thì $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ} = 0,77 \text{ V (SHE)}$.

Khi biểu diễn giá trị thế này vào pH trên giản đồ E - pH (hình 4.1a) ta được một họ đường thẳng song song với trục hoành với các giá trị thế khác nhau.



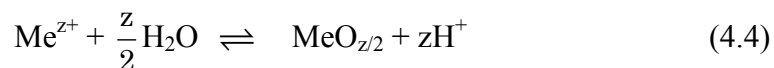
Hình 4.1

Sự phụ thuộc của giá trị thế điện cực E và pH (E - pH)

- a) Đối với hệ oxi hoá khử thuần tuý; b) Đối với hệ axit - bazơ thuần tuý;
c) Đối với hệ hỗn hợp của (a) và (b).

1.10.2 Hệ axit - bazơ thuần tuý

Phản ứng xảy ra trong hệ khảo sát chỉ có sự trao đổi proton H_3O^+ và không có sự trao đổi electron:



Ví dụ:



Hằng số cân bằng $K_{\text{cb}} = K$ của phản ứng (4.4):

$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^z}{a_{\text{Me}^{z+}}}$$

$$a_{\text{H}^+}^z = K \cdot a_{\text{Me}^{z+}}$$

Vậy:
$$\text{pH} = \frac{1}{n} \lg \frac{1}{K \cdot a_{\text{Me}^{z+}}} \quad (4.6)$$

Áp dụng phương trình (4.6) tính pH cho phản ứng (4.5) ta có:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 1,45 \cdot 10^{-8}$$

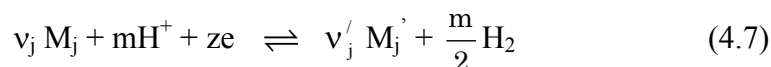
và
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg \frac{1}{1,45 \cdot 10^8} + \frac{1}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg 1,45 \cdot 10^{-8} - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ khi } a_{\text{Cu}^{2+}} = 1; \text{ pH} = 3,9$$

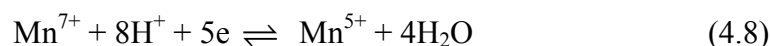
Từ phương trình (4.6) cho thấy giá trị pH của phản ứng (4.5) không phụ thuộc vào thế điện cực. Trên giản đồ E - pH (hình 4.1) họ đoạn thẳng song song với trục tung thể hiện pH không phụ thuộc thế điện cực.

1.10.3 Hệ phản ứng hỗn hợp - Có sự trao đổi electron và có mặt ion H_3O^+ tham gia phản ứng

Xét phản ứng:



Ví dụ:



trong đó: $v_j = v'_j = 1$, $\mu_j = \text{Mn}^{7+}$ và $\text{M}'_j = \text{Mn}^{5+}$

Áp dụng phương trình Nernst cho phản ứng (4.7):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\mu_j}^{v_j} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{a_{\mu'_j}^{v'_j} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{m/2}}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K - 2,303 \frac{RT}{zF} \cdot m \cdot \text{pH}$$

hoặc
$$E = a - b\text{pH} \quad (4.9)$$

trong đó: $a = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K$ và $b = 2,303 \frac{RT}{zF} \cdot m$

Ở 25°C ta có: $b = 0,059 \frac{m}{z}$

Đối với phản ứng (4.8) hệ số $b = 0,059 \frac{m}{n}$ (ở 25°C).

Từ phương trình (4.9) giá trị thế điện cực phức thuộc vào pH và trên đồ thị E - pH (hình 4.1c) quan hệ đó được thể hiện bằng họ đoạn thẳng có độ dốc $b = -0,059 \frac{m}{z}$.

4.3 Một số giản đồ E - pH (giản đồ M. Pourbaix)

4.3.1 Giản đồ của nước tinh khiết ở 25°C

Việc nghiên cứu giản đồ E - pH của nước rất có ý nghĩa đối với sự ăn mòn kim loại theo cơ chế điện hoá.

Nước là một chất điện li rất yếu:



Vì vậy nồng độ H^+ và OH^- rất nhỏ, trong nước có một lượng khí O_2 hoà tan (để đơn giản thay H_3O^+ bằng H^+).

Các phương trình oxi hoá khử có liên quan đến H^+ , OH^- và H_2O :



Phản ứng (4.11) và (4.12) là các phản ứng điện hoá dạng hỗn hợp.

Phương trình Nernst áp dụng cho phản ứng (4.11) có dạng:

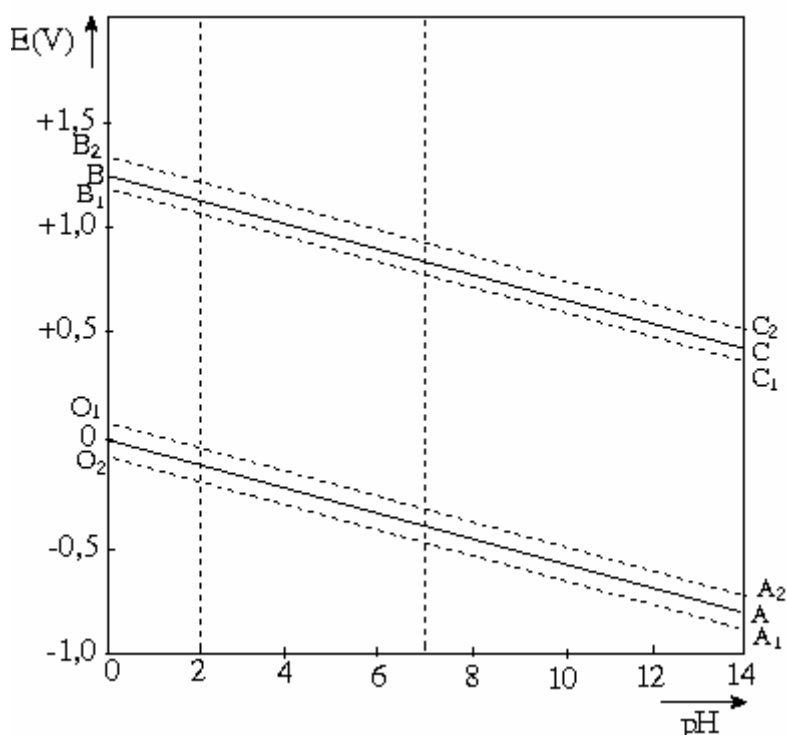
$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

Nếu áp suất của H_2 $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ta có:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} \quad (4.13)$$

Phương trình này cũng đúng cho phản ứng (4.12).

Trên giản đồ E - pH (xem hình 4.2), phương trình (4.13) được thể hiện trên đoạn thẳng OA..

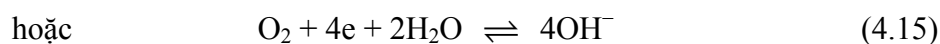
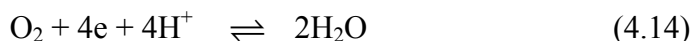


Hình 4.2

Giản đồ E - pH đối với hệ H_2O , H^+ , OH^- , O_2 ở 25°C với $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$

Khi $P_{\text{H}_2} > 1 \text{ atm}$ đoạn thẳng OA dịch chuyển về phía âm ứng với O_1A_1 và sự khử ion H^+ chiếm ưu thế, phản ứng dịch chuyển về phía phải. Ngược lại, khi $P_{\text{H}_2} < 1$ thì đoạn OA dịch chuyển về phía dương ứng với đoạn thẳng O_2A_2 , khả năng giải phóng H_2 bị hạn chế, nước ở trạng thái bền vững.

Sự có mặt của oxi đóng vai trò rất quan trọng trong ăn mòn kim loại ở môi trường trung tính. Trong trường hợp này sự hoà tan của kim loại thép xảy ra trên anốt luôn gắn liền với phản ứng catot - sự tiêu thụ oxi theo phản ứng:



Phản ứng (4.14) xảy ra trên điện cực oxi, thế điện cực được tính theo phương trình Nernst và có giá trị sau:

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C}: \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg a_{\text{H}^+}^4 \cdot P_{\text{O}_2} \quad (4.16)$$

hoặc:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,228 \text{ V} - 0,059\text{pH} + \frac{0,059}{4} \lg P_{\text{O}_2} \quad (4.17)$$

Khi $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, sự phụ thuộc của thế điện cực vào pH theo (4.17) được thể hiện trên hình 4.2 ứng với đoạn thẳng BC.

Nếu $P_{O_2} > 1$ atm đoạn thẳng BC dịch chuyển về phía dương ứng với B_2C_2 , phản ứng (4.14) dịch chuyển về phía trái chiếm ưu thế nghĩa là dễ dàng phân huỷ nước thành oxi.

Ngược lại, khi $P_{O_2} < 1$ atm thế điện cực dịch chuyển về phía âm ứng với đường B_1C_1 , sự phân huỷ nước thành oxi diễn ra rất khó khăn.

Ta có thể nói rằng trong vùng diện tích BCAO nước ở trạng thái bền vững.

4.3.2 Giảm đồ E - pH của kim loại tiếp xúc với nước (Me - H₂O)

4.3.2.1 Giảm đồ sắt - H₂O (Fe - H₂O)

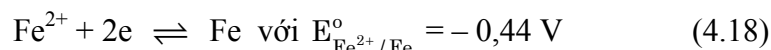
Sắt là thành phần chính của các hợp kim thép được sử dụng rất rộng rãi trong các ngành công nghiệp chế tạo máy cũng như trong công nghiệp xây dựng. Việc nghiên cứu những vấn đề có liên quan đến sắt, thép có ý nghĩa nhất định đối với thực tế.

Để thiết lập giảm đồ thế E - pH của hệ Fe - H₂O cần phải kể đến các cấu tử tồn tại trong hệ: H₂O, H⁺, OH⁻, O₂ và H₂, Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, HFeO₂⁻, Fe(OH)₃, Fe(OH)₂ và các phương trình phản ứng có liên quan.

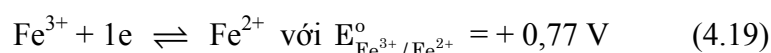
Các phương trình cân bằng giữa ion H⁺ và H₂ được thể hiện trên các phản ứng (4.11), (4.12), (4.13), sự cân bằng giữa oxi và H₂O thể hiện trên các phương trình tương ứng (4.14), (4.15) và (4.17).

Đối với hệ Fe - H₂O, các phương trình phản ứng điện cực ứng với các phương trình Nernst tính giá trị thế điện cực được trình bày trong bảng sau đây và chấp nhận $C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}} = C_{HFeO_2^-} = 10^{-6} M$ ở 25°C.

Các phản ứng oxi hoá khử thuần tuý:



$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg C_{Fe^{2+}} = -0,62 \text{ V}$$

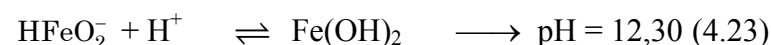


$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = +0,77 \text{ V}$$

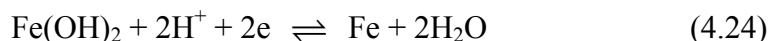


$$E_{Fe(OH)_3/HFeO_2^-}^{\circ} = -0,50 \text{ V}$$

Các phản ứng trao đổi proton thuần tuý:



Các phản ứng hỗn hợp trao đổi electron và proton:



$$E = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{H}^+}^2 \quad (4.24a)$$

Mặt khác, phương trình (4.24) có thể viết ở dạng khác với nồng độ Fe^{2+} rất bé.



Vậy: $E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Fe}^{2+}}$, nồng độ $C_{\text{Fe}^{2+}}$ rất bé.

$$E = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg T_{\text{Fe(OH)}_2} - \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{OH}^-}^2$$

$$E = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 1,9 \cdot 10^{-15} - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}^2$$

$$E = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 1,9 \cdot 10^{-15} - [0,059 \lg 10^{-14} - 0,059 \lg C_{\text{H}^+}]$$

$$E = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 1,9 \cdot 10^{-15} + 0,059 \cdot 14 - 0,059 \text{pH}$$

$$E = -0,44 - 0,434 + 0,826 - 0,059 \text{pH} = 0,048 - 0,059 \text{pH} \quad (4.24b)$$

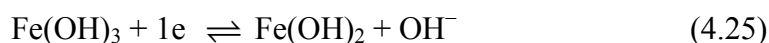
So sánh (4.24b) với (4.24a) rút ra:

$$E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^\circ = -0,048 \text{ V}$$

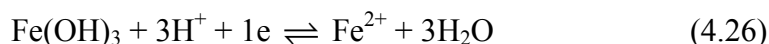
Vậy (4.24a) ứng với phản ứng (4.24) có dạng:

$$E = -0,048 - 0,059 \text{pH}$$

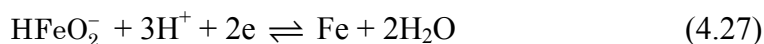
Với tích số hoà tan $T_{\text{Fe(OH)}_3} = 7 \cdot 10^{-38}$ cho phép tính thế điện cực có liên quan đến nồng độ Fe(OH)_3 .



$$E = +0,27 - 0,059 \text{pH}$$



$$E = +1,41 - 0,177 \text{pH}$$



$$E = 0,316 - 0,089 \text{pH}$$

Từ các phương trình phụ thuộc của thế - pH của hệ Fe - H₂O ta vẽ được giản đồ thế E - pH (xem hình 4.3).

Trên hình 4.3, điểm bất kì trên đoạn thẳng (4.18) ứng với thế $-0,62 \text{ V}$ và không phụ thuộc pH trong khoảng từ 0 ÷ 9,6 thể hiện trạng thái cân bằng của phản ứng $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$. Trong khoảng pH trên nếu thế âm hơn giá trị $-0,62 \text{ V}$ thì sắt ở trạng thái bền vững và bị ăn mòn với tốc độ rất nhỏ ($C_{\text{Fe}^{2+}} < 10^{-6} \text{ M}$). Vùng S nằm dưới đường abcd được gọi là vùng sắt không bị ăn mòn – “miễn dịch ăn mòn” của sắt.

Trong vùng C sắt bị ăn mòn, vùng P sắt bị thụ động. Từ giản đồ thế - pH của hệ Fe - H₂O trình bày trên hình 4.3 cho phép rút ra một số nhận xét sau:

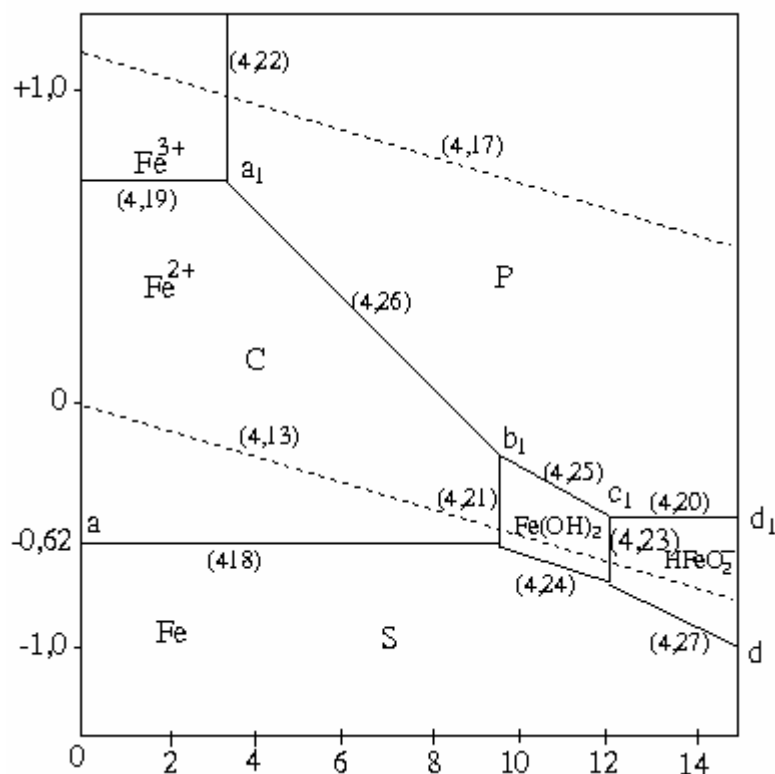
– Dự đoán khả năng bị ăn mòn và không bị ăn mòn của sắt trong môi trường nước. Tất nhiên không đem lại một thông tin gì về tốc độ của các phản ứng xảy ra.

– Rút ra nguyên tắc của phương pháp điện hoá bảo vệ chống ăn mòn sắt trong môi trường nước và cụ thể là:

+ Dịch chuyển thế điện cực sắt (thép) trong môi trường nước về phía âm hơn so với thế ăn mòn của sắt thì sắt đi vào vùng an toàn không bị ăn mòn. Đó chính là nguyên tắc bảo vệ catot chống ăn mòn kim loại (bằng cách phân cực catot bằng dòng ngoài, hoặc dùng anot hi sinh).

+ Dịch chuyển thế điện cực của sắt (thép) trong môi trường nước về phía dương so với thế ăn mòn (phân cực anot) sẽ làm cho kim loại bị thụ động - gọi là bảo vệ anot.

+ Điều chỉnh tăng pH của môi trường ăn mòn đưa kim loại thép vào vùng thụ động làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại.



Hình 4.3

Giản đồ thế - pH đối với hệ Fe - H₂O ở 25°C, P = 1 atm

4.3.2.2 Giản đồ thế E - pH của nhôm

Các phản ứng xảy ra trong hệ nhôm tiếp xúc với môi trường nước:

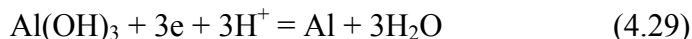


Ứng với thế oxi hóa khử ở 25°C:

$$E = -1,676 + \frac{0,059}{3} \lg C_{\text{Al}^{3+}}$$

Với $C_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-6}\text{M}$ thì $E = -1,794 \text{ V}$ (4.28a)

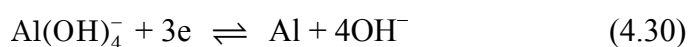
Trong môi trường gần trung tính Al bị hoà tan theo phản ứng:



Thế oxi hoá khử tương ứng ở 25°C:

$$E = -1,563 - 0,059\text{pH} \quad (4.29a)$$

Trong vùng kiềm Al bị hoà tan theo phản ứng:

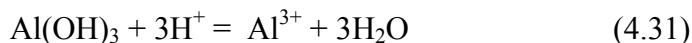


Thế oxi hoá khử tương ứng ở 25°C với $C_{(\text{OH})_4^-} = 10^{-6}\text{M}$ ta có:

$$E = -1,2 + \frac{0,059}{3} \lg C_{(\text{AlOH})_4^-} - 0,079\text{pH}$$

$$E = -1,32 - 0,079\text{pH} \quad (4.30a)$$

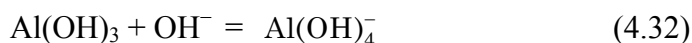
Phản ứng trao đổi proton trong vùng pH nhỏ:



Với giá trị $\text{pH} = 2,44 - \frac{1}{3} \lg C_{\text{Al}^{3+}}$

Với $C_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-6}\text{M}$ thì $\text{pH} = 4,44$ (4.31a)

Trong vùng pH lớn xảy ra phản ứng:



Với $\text{pH} = 16,53 + \lg C_{\text{Al(OH)}_4^-}$

Với $C_{\text{Al(OH)}_4^-} = 10^{-6}\text{M}$ thì $\text{pH} = 10,53$ (4.32a)

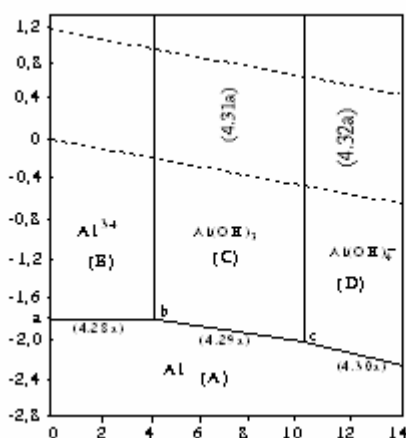
Trên cơ sở các phản ứng (4.28), (4.29), (4.30), (4.31), (4.32) và các giá trị thế điện cực, pH ứng với các phương trình: (4.28a), (4.29a), (4.30a), (4.31a), (4.32a), giản đồ thế E - pH của hệ Al - H₂O được trình bày trên hình (4.4).

Trên đồ thị của hình 4.4 cho thấy rằng: Vùng (A) nằm phía dưới đường abcd ứng với miền Al ở trạng thái bền vững không bị ăn mòn.

Vùng (B) ứng với thế dương hơn -1,794 V trong khoảng pH từ 0 ÷ 4,4 kim loại nhôm bị ăn mòn tạo ra ion Al³⁺.

Vùng (C) ứng với các giá trị thế dương hơn so với các giá trị thế trên đoạn bc, kim loại nhôm ở trạng thái bền vững nhờ lớp phủ Al(OH)₃ (theo Gibbsite lớp Al(OH)₃ này có dạng Al₂O₃.3H₂O).

Vùng (D) với pH cao, với các giá trị thế dương hơn thế trên đoạn cd thì Al bị hoà tan tạo thành $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (hoặc $\text{AlO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Hình 4.4

Giản đồ thế E(V) - pH của nhôm ở 25°C với $C_{\text{Al}^{3+}} = C_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = 10^{-6}$

4.3.2.3 Giản đồ thế E - pH của kẽm

Kim loại kẽm được dùng phổ biến làm lớp mạ kẽm trên nền sắt nhằm bảo vệ sắt khỏi sự ăn mòn của môi trường nước gây ra. Kẽm bị ăn mòn trong môi trường nước trong khoảng pH từ 0 ÷ 8.

Ở điều kiện cân bằng xảy ra phản ứng sau:



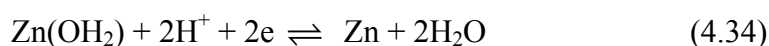
Thế cân bằng ứng với phản ứng (4.33) ở 25°C bằng:

$$E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

Với $C_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$ thì:

$$E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,937 \text{ V} \quad (4.33a)$$

Trong vùng kiềm thấp xảy ra phản ứng sau:

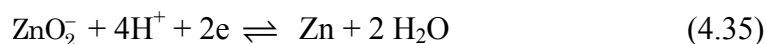


Ứng với thế cân bằng:

$$E_{\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}(\text{OH})_2} \cdot C_{\text{H}^+}^2$$

$$E = -0,439 - 0,059\text{pH} \quad (4.34a)$$

Trong vùng kiềm cao kẽm bị hoà tan tạo ra ion Zincat:

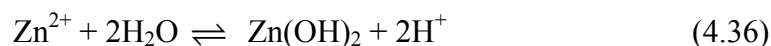


Thế cân bằng:

$$E_{\text{ZnO}_2^-/\text{Zn}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{ZnO}_2^-} \cdot C_{\text{H}^+}^2$$

$$E_{\text{ZnO}_2^-/\text{Zn}} = E^0 - 0,118\text{pH} + 0,0295 \lg C_{\text{ZnO}_2^-} \quad (4.35a)$$

Trong miền kiềm thấp ion Zn^{2+} bị chuyển thành $\text{Zn}(\text{OH})_2$ theo phản ứng:



với hằng số $K_{\text{cb}} = 7.58 \cdot 10^{-10}$

$$\text{Vậy} \quad \lg K_{\text{cb}} = \lg 7,58 \cdot 10^{-10} = 2 \lg C_{\text{H}^+} - \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\text{hoặc} \quad -\lg K_{\text{cb}} = 2\text{pH} + \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$10,88 = 2\text{pH} + (-6)$$

$$\text{Vậy} \quad \text{pH} = 8,439 \quad (4.36a)$$

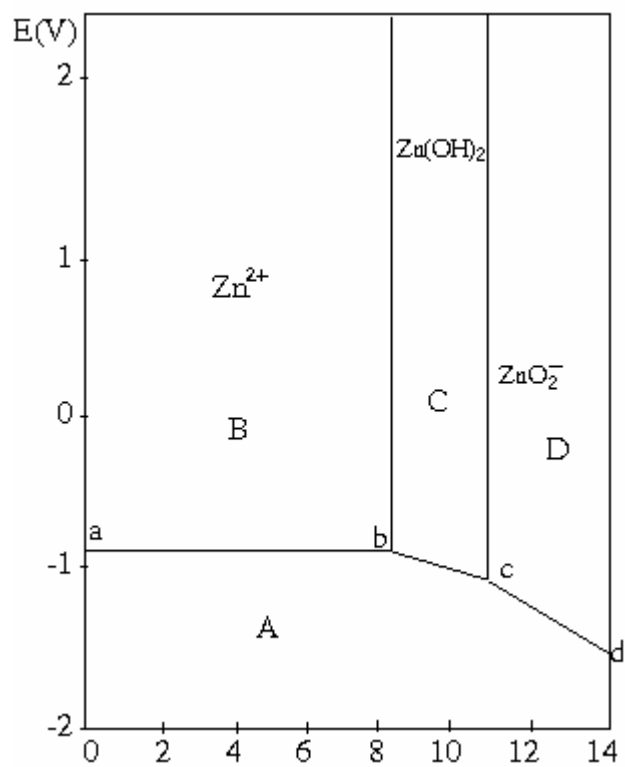
Khi pH tăng thì $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bị hoà tan thành dạng ion Zincat.



$$\text{tại giá trị pH} = 10,88 \quad (4.37a)$$

Từ những phản ứng (4.33), (4.34), (4.35), (4.36), (4.37) ứng với các giá trị thế và pH theo các phương trình (4.33a), (4.34a), (4.35a), (4.36a), (4.37a) ta vẽ được giản đồ thế E - pH đối với kim loại kẽm được trình bày trên hình (4.5).

Trên hình 4.5 cho thấy: Vùng A kẽm không bị ăn mòn. Trong khoảng ab ứng với thế dương hơn nằm phía trên ab thì kẽm bị hoà tan thành ion Zn^{2+} . Trong vùng C trên bề mặt kẽm tồn tại lớp $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ít tan tạo màng thụ động kìm hãm sự hoà tan của kẽm. Khi pH tăng trong khoảng cd, tại vùng D hidroxit kẽm bị hoà tan tạo thành ion Zincat. Vì vậy trong vùng pH > 10,88 với các giá trị thế dương hơn các giá trị thế trên đường cd thì kim loại kẽm bị ăn mòn tạo ra ion zincat ZnO_2^{2-} .



Hình 4.5

Giản đồ thế E(V) - pH của kẽm ở 25°C.

Chương 5

Ăn mòn điện hóa học

5.1 Những khái niệm cơ bản

5.1.1 Điện cực đơn và sự phân cực

Điện cực đơn là một hệ điện hoá gồm chất dẫn điện loại 1 tiếp xúc với chất dẫn điện loại 2, trên mặt giới hạn pha chỉ xảy ra một phản ứng điện hóa.

Ví dụ 1: Kim loại đồng nhúng vào CuSO_4 không chứa oxi, khi đó phản ứng điện cực (xem hình 5.1.a):



Ứng với trạng thái cân bằng có thể cân bằng E_{cb} , phản ứng tự xảy ra và không có dòng ngoài đi qua.

Ví dụ 2: Kim loại platin nhúng trong dung dịch chứa hệ oxi hoá khử Fe^{3+} , Fe^{2+} . Phản ứng điện cực là:



Đôi khi thế cân bằng E_{cb} của các phản ứng (5.1), (5.2) còn được gọi là thế thuận nghịch hoặc là thế dừng.

Khi có sự phân cực điện cực bằng dòng ngoài hoặc bằng khép kín mạch điện, thế điện cực E_i bị dịch ra khỏi thế cân bằng E_{cb} , độ lệch này được gọi là sự phân cực điện cực và thường được kí hiệu là ΔE hoặc η (quá thế).

$$\text{Vậy:} \quad \Delta E = \eta = E_i - E_{cb} \quad (5.3)$$

Nếu độ lệch $\Delta E > 0$ so với thế cân bằng E_{cb} gọi là độ phân cực anot và ngược lại là $\Delta E < 0$ - sự phân cực catot.

5.1.2 Điện cực phức tạp - điện cực hỗn hợp

Điện cực phức tạp là 1 hệ điện hoá gồm chất dẫn điện loại 1 tiếp xúc với chất dẫn điện loại 2, song trên bề mặt giới hạn pha thường xảy ra nhiều phản ứng điện cực và ít nhất có hai hệ oxi hoá khử xảy ra về mặt hình thức.

Ví dụ: Kim loại đồng nhúng vào dung dịch CuSO_4 có mặt H^+ và oxi. Trên bề mặt giới hạn pha có thể xảy ra đồng thời các phản ứng:

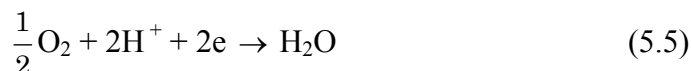
Hoà tan kim loại đồng:



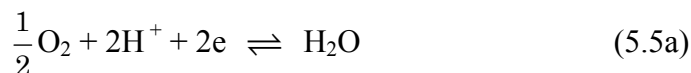
nghĩa là có thể tồn tại hệ oxi hoá khử:



Và kèm theo phản ứng:

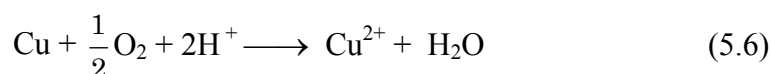


nghĩa là có thể tồn tại hệ oxi hóa khử thứ 2 là:

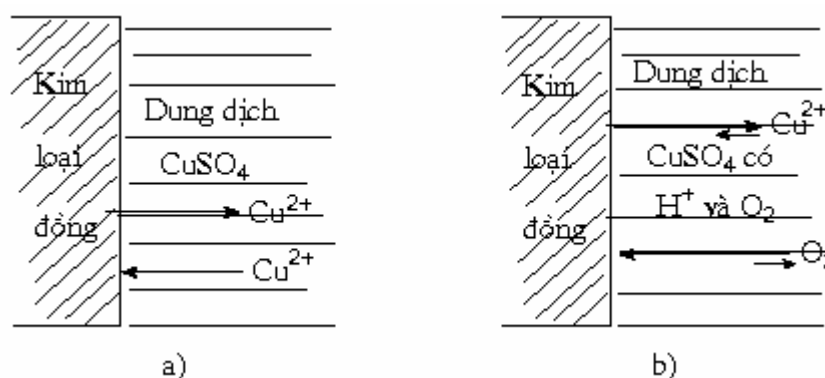


Trong điều kiện cân bằng, trên mặt giới hạn pha tồn tại hai hệ oxi hoá khử ứng với các phản ứng (5.4a) và (5.5a).

Khi có sự phân cực trên mặt giới hạn pha xảy ra đồng thời hai phản ứng (5.4) và (5.5) theo chiều thuận và có phản ứng tổng cộng:



Trong trường hợp này kim loại đồng bị hoà tan, nghĩa là đồng bị ăn mòn kèm theo sự tiêu thụ oxi và không có dòng ngoài đi qua.



Hình 5.1

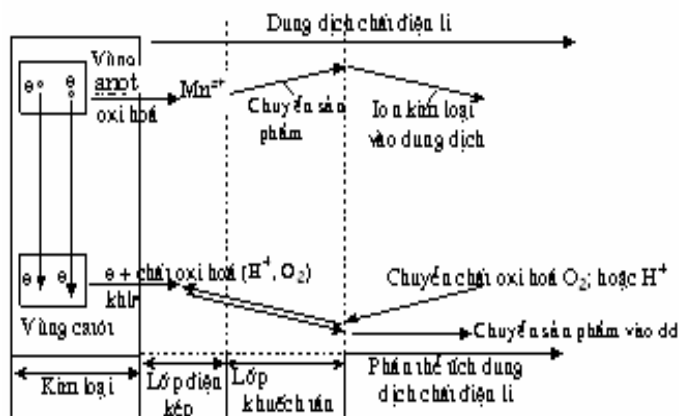
Điện cực kim loại đồng nhúng dung dịch đồng sunfat

a) Điện cực đơn; b) Điện cực phức

Phản ứng (5.6) xảy ra sau một thời gian đạt trạng thái dừng ứng với thế dừng hoặc còn gọi là thế hỗn hợp hoặc thế ăn mòn $E_{\text{âm}}$ (xem hình 5.1.b).

5.2 Hiện tượng ăn mòn điện hoá và các giai đoạn của quá trình ăn mòn điện hoá

Ăn mòn điện hoá xảy ra khi kim loại tiếp xúc với dung dịch chất điện li là sự phá huỷ kim loại xảy ra trên mặt giới hạn hai pha: kim loại và dung dịch chất điện li, khi đó kim loại bị hoà tan xảy ra trên vùng anốt và kèm theo phản ứng giải phóng hiđro hoặc tiêu thụ oxi xảy ra trên vùng catốt đồng thời sinh ra dòng điện. Quá trình ăn mòn điện hoá xảy ra tương tự sự hoạt động của một pin điện bị khép kín mạch (xem hình 5.2).



Hình 5.2

Sơ đồ ăn mòn điện hoá của kim loại đặt trong dung dịch chất điện li

Trên bề mặt kim loại có tồn tại các vùng anot và vùng catot là do sự chênh lệch về thế trên bề mặt giới hạn pha. Có rất nhiều lí do để giải thích sự chênh lệch thế này. Ví dụ do có mặt phụ gia hợp kim, do sự lệch mạng các tinh thể kim loại v.v...

Để giải thích quá trình ăn mòn điện hoá của một kim loại nhúng trong dung dịch điện li, ta xét trường hợp đơn giản được thể hiện trên hình 5.2. Trên bề mặt kim loại có hai vùng anot và vùng catot. Giá trị thế điện cực tại vùng anot âm hơn so với thế điện cực vùng catot. Hệ này được khép kín mạch và xảy ra các phản ứng sau:

Vùng anot xảy ra quá trình oxi hoá tức là kim loại bị hoà tan:



Ion kim loại trên bề mặt điện cực chuyển vào dung dịch đồng thời có electron dư trên kim loại.

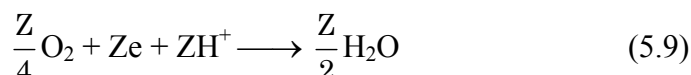
Các electron dư ở vùng anot được dịch chuyển đến vùng catot trên bề mặt kim loại và tại đó xảy ra các phản ứng kèm theo:

– Nếu môi trường có ion H^+ thì xảy ra phản ứng giải phóng hidro.



và khi đó sự ăn mòn kim loại kèm theo sự giải phóng hidro.

– Nếu trong môi trường ăn mòn có mặt ion H^+ và oxi thì xảy ra phản ứng tiêu thụ oxi.



Vậy sự ăn mòn kèm theo sự tiêu thụ oxi có mặt trong dung dịch.

Quá trình ăn mòn hoà tan kim loại cũng như quá trình xảy ra trên catot là giải phóng hidro hoặc tiêu thụ oxi thường bao gồm các giai đoạn (xem hình 5.2) sau đây:

Vùng anot

- a) Giai đoạn hoà tan kim loại để lại electron trên điện cực.
 b) Giai đoạn chuyển sản phẩm của sự oxi hoá (chuyển các ion từ bề mặt kim loại vào thể tích dung dịch).

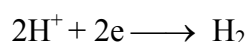
Vùng catot

Trên catot và sự giải phóng hydro cũng bao gồm nhiều giai đoạn sau:

a) Chuyển các phân tử tích điện H_3O^+ từ trong thể tích dung dịch đến lớp dung dịch phân sát bề mặt bằng nhiều cách: hoặc sự khuếch tán do chênh lệch nồng độ, hoặc bằng sự điện di, hoặc bằng chuyển động đối lưu.

b) Giai đoạn khử lớp vỏ xonvat hoá của phân tử tích điện H_3O^+ .

c) Giai đoạn phóng điện của ion H^+ :



d) Giai đoạn hấp phụ của sản phẩm H_{hf} trên bề mặt điện cực.

e) Chuyển sản phẩm vào dung dịch v.v....

Vậy phản ứng điện hoá xảy ra trên mặt giới hạn pha của quá trình ăn mòn kim loại tại vùng catot cũng như anot bao gồm rất nhiều giai đoạn, song giai đoạn nào chậm nhất sẽ khống chế động học của toàn bộ quá trình.

Tùy thuộc vào khả năng phản ứng nghĩa là độ phân cực của điện cực sẽ quyết định giai đoạn khống chế động học. Trong điện hoá cũng như quá trình ăn mòn điện hoá, động học của quá trình thường được khống chế bởi hai giai đoạn chậm nhất:

– Sự trao đổi electron của các phân tử tích điện trên bề mặt điện cực xảy ra chậm nhất và khống chế động học trao đổi electron hoặc còn gọi là động học trao đổi điện tích, động học điện hoá.

– Sự chuyển vật chất từ dung dịch đến bề mặt điện cực xảy ra chủ yếu do sự khuếch tán là giai đoạn chậm nhất trong quá trình điện hoá hoặc ăn mòn kim loại sẽ là giai đoạn khống chế động học của toàn bộ quá trình và thường gọi là động học khuếch tán.

5.3 Phương trình động học điện hoá

5.3.1 Phương trình động học điện hoá xảy ra trên điện cực đơn

Trong trường hợp tổng quát, trên bề mặt giới hạn pha của điện cực xảy ra phản ứng điện hoá.



Ở trạng thái cân bằng thì tốc độ phản ứng thuận v_c bằng tốc độ phản ứng nghịch v_a . Trong điện hoá sử dụng khái niệm dòng điện hoặc mật độ dòng thay cho tốc độ phản ứng.

$$I = \frac{dq}{dt} = ZFv$$

trong đó: I- cường độ dòng điện đi qua bình điện phân (qua điện cực);

dq - biến thiên của điện lượng;

dt - biến thiên của thời gian (phút, giờ ...);

v - là tốc độ phản ứng hoá học ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$);

Z - số electron trao đổi trong phản ứng điện hoá;

F - số Faraday ($F = 96493 \text{ C}$).

Tốc độ phản ứng thuận của phản ứng (5.10) gọi là phản ứng catot

$$\text{và} \quad I_c = ZFv_c \quad (5.11a)$$

Tốc độ phản ứng nghịch của phản ứng (5.10) gọi là phản ứng anot

$$\text{và} \quad I_a = ZFv_a \quad (5.11b)$$

Trong điện hoá thường dùng đại lượng mật độ dòng điện i (A/cm^2) thay cho cường độ dòng I (A) và bằng:

$$i = \frac{I}{S} (\text{A/cm}^2, \text{A/m}^2) \text{ trong đó } S \text{ là diện tích điện cực (cm}^2, \text{m}^2).$$

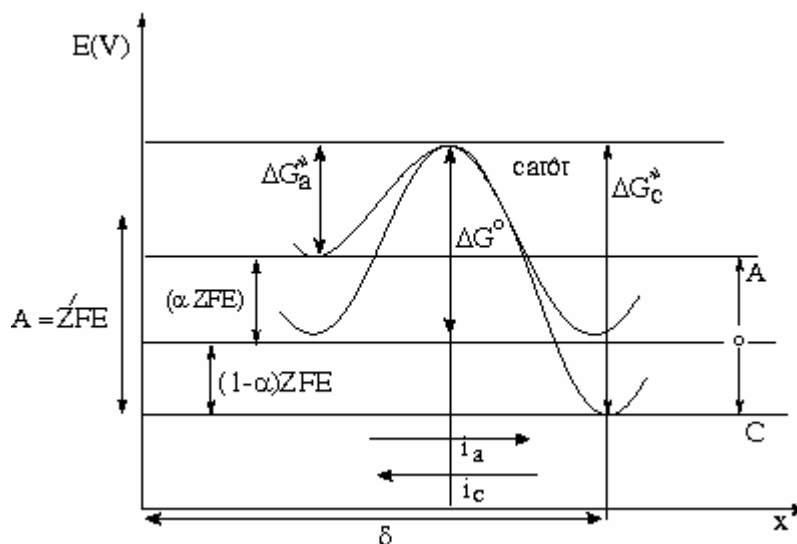
Vậy tốc độ phản ứng catot và anot được biểu diễn qua mật độ dòng tương ứng là i_c và i_a .

Tốc độ phản ứng điện hoá (5.10) được biểu diễn như sau:

Đối với phản ứng catot và anot:

$$i_c = ZF.k_c.C_{\text{ox}}.\exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (5.12a)$$

$$\text{và} \quad i_a = ZF.k_a.C_{\text{Red}}.\exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (5.12b)$$



Hình 5.3

Giản đồ quan hệ ΔG^* và thế điện cực E trên mặt giới hạn pha của điện cực. Kim loại - dung dịch điện li

Trong đó ΔG_c^* và ΔG_a^* gọi là năng lượng hoạt động hoá điện hoá đối với phản ứng catot và anot, nó quan hệ chặt chẽ với sự tồn tại của lớp điện kép trên mặt giới hạn pha của điện cực, nghĩa là với thế điện cực.

Trên hình 5.3 trình bày sự quan hệ giữa ΔG_c^* , ΔG_a^* và thế điện cực. ΔG^0 - năng lượng hoạt động hoá ứng với trạng thái cân bằng của phản ứng (5.10).

Khi có sự phân cực dương với thế điện cực E thì công tích điện A' bằng:

$$A' = ZFE$$

Khi đó quá trình anot xảy ra phản ứng $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + \text{Ze}$. Ví dụ kim loại chuyển thành ion kim loại đi vào dung dịch sẽ dễ dàng hơn với năng lượng hoạt động hoá ΔG_a^* và bằng:

$$\Delta G_a^* = \Delta G^0 - \alpha ZFE \quad (5.13)$$

Đối với quá trình catot, sự chuyển hoá các phân tử Ox thành Red từ dung dịch đến điện cực sẽ khó khăn hơn (ví dụ chuyển ion kim loại thành kim loại $\text{Me}^{Z+} + \text{Ze} \rightarrow \text{Me}$).

Với năng lượng hoạt động hoá bằng ΔG_c^* :

$$\Delta G_c^* = \Delta G^0 + (1 - \alpha)ZFE = \Delta G^0 + \beta ZFE \quad (5.14)$$

Các hệ số α và β gọi là hệ số chuyển điện và $\alpha + \beta = 1$. Kết hợp các phương trình (5.12a), (5.12b), (5.13) và (5.14) ta có:

$$i_a = ZFk_a \cdot C_{\text{Red}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0 - \alpha ZFE}{RT}\right) \quad (5.15)$$

hoặc
$$i_a = ZFk_a \cdot C_{\text{Red}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha ZFE}{RT}\right)$$

$$i_a = ZFk_a \cdot C_{\text{Red}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZFE}{RT}\right) \quad (5.16)$$

trong đó:
$$K_a = k_a \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

Một cách tương tự:

$$i_c = ZFk_c \cdot C_{\text{Ox}} \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZFE}{RT}\right) \quad (5.17)$$

trong đó:
$$K_c = k_c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

Từ các phương trình (5.16), (5.17) cho thấy tốc độ phản ứng điện hoá ngoài sự phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng còn phụ thuộc vào thế điện cực.

Nếu phản ứng (5.10) xảy ra ở điều kiện cân bằng, ứng với thế điện cực là E_{cb} , thì phương trình động học của phản ứng anot và catot được thể hiện như sau:

$$i_a = ZFK_a \cdot C_{\text{Red}}^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZFE_{\text{cb}}}{RT}\right) \quad (5.18)$$

$$\text{và} \quad i_c = ZFK_c \cdot C_{\text{Ox}}^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZFE_{\text{cb}}}{RT}\right) \quad (5.19)$$

Tại cân bằng tốc độ các phản ứng $i_a = i_c = i_o$; i_o gọi là dòng trao đổi.

$$i_o = ZFK_a \cdot C_{\text{Red}}^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZFE_{\text{cb}}}{RT}\right) = ZFK_c \cdot C_{\text{Ox}}^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZFE_{\text{cb}}}{RT}\right) \quad (5.20)$$

$$\text{Suy ra:} \quad E_{\text{cb}} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K_c}{K_a} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^{\circ}}{C_{\text{Red}}^{\circ}} \quad (5.21)$$

$$\text{Vậy:} \quad E_{\text{cb}} = E_{\text{cb}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^{\circ}}{C_{\text{Red}}^{\circ}} \quad (5.22)$$

Khi $\frac{C_{\text{Ox}}^{\circ}}{C_{\text{Red}}^{\circ}} = 1$ thì $E_{\text{cb}} = E_{\text{cb}}^{\circ}$ gọi là thế điện cực tiêu chuẩn.

Kết hợp các phương trình (5.20) và (5.22) rút ra:

$$i_o = ZFK_a^{1-\alpha} \cdot K_c^{\alpha} \cdot C_{\text{Red}}^{\circ 1-\alpha} \cdot C_{\text{Ox}}^{\circ \alpha} = ZFK_s^{\circ} \cdot C_{\text{Ox}}^{\circ \alpha} \cdot C_{\text{Red}}^{\circ 1-\alpha} \quad (5.24)$$

trong đó $K_s^{\circ} = K_a^{1-\alpha} \cdot K_c^{\alpha}$, khi cân bằng $K_c = K_a$, mặt khác giá trị K_s° không phụ thuộc vào thế điện cực.

Vậy dòng trao đổi i_o không hoàn toàn là đặc trưng duy nhất cho động học của phản ứng điện hoá mà còn phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng.

Đặt i_o° là mật độ dòng trao đổi tiêu chuẩn:

$$i_o^{\circ} = ZFK_s^{\circ} \quad (5.25)$$

$$\text{Vậy} \quad i_o = i_o^{\circ} \cdot C_{\text{Ox}}^{\circ \alpha} \cdot C_{\text{Red}}^{\circ 1-\alpha} \quad (5.26)$$

Trong động học điện hoá trao đổi electron thì đại lượng dòng i_o là một thông số rất quan trọng vì nó có quan hệ chặt chẽ với tốc độ phản ứng oxi hoá khử nào đó xảy ra trên bề mặt kim loại nhất định.

Đối với một hệ oxi hoá khử nhất định, khi xảy ra trên các bề mặt kim loại khác nhau sẽ ứng với các giá trị dòng trao đổi i_o khác nhau đối với hệ oxi hoá khử nghiên cứu, nghĩa là dòng trao đổi i_o của một hệ oxi hoá khử có phụ thuộc vào bản chất kim loại. Vì vậy, có thể dùng giá trị i_o là thước đo khả năng xúc tác của vật liệu được dùng làm điện cực.

Dựa vào phương trình (5.26) có thể tính được hệ số chuyển α theo công thức sau:

$$\left(\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{\text{Ox}}^{\circ}}\right)_{C_{\text{Red}}^{\circ}} = \alpha \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{\text{Red}}^{\circ}}\right)_{C_{\text{Ox}}^{\circ}} = 1 - \alpha \quad (5.27)$$

Các phương trình (5.16), (5.17) biểu diễn tốc độ của các phản ứng riêng biệt anot là i_a và catot là i_c . Song khi hệ điện hoá bị phân cực có một dòng điện đi qua một hệ, người ta có khái niệm dòng chung là i hoặc còn gọi là dòng tổng cộng và khi đó:

$$i = i_a + i_c \quad (5.28)$$

Quy ước dòng catot i_c có dấu âm và khi đó:

$$i = i_a - i_c$$

Kết hợp với các phương trình (5.16) và (5.17) ta có:

$$i = ZFK_a \cdot C_{\text{Red}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZFE_i}{RT}\right) - ZFK_c \cdot C_{\text{Ox}} \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZFE_i}{RT}\right) \quad (5.29)$$

Giá trị thế E_i khác thế cân bằng E_{cb} .

– Nếu đem chia phương trình (5.29) cho (5.20) ta có:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_{\text{Red}}}{C_{\text{Red}}^o} \exp\left(\frac{\alpha ZF(E_i - E_{cb})}{RT}\right) - \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Ox}}^o} \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZF(E_i - E_{cb})}{RT}\right) \quad (5.30)$$

Đặt $E_i - E_{cb} = \Delta E = \eta$ được gọi là quá thế và từ (5.30) ta có:

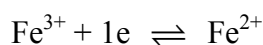
$$i = i_o \left\{ \frac{C_{\text{Red}}}{C_{\text{Red}}^o} \exp\left(\frac{\alpha ZF\eta}{RT}\right) - \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Ox}}^o} \exp\left(-\frac{\alpha ZF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (5.31)$$

Phương trình (5.31) gọi là phương trình động học điện hoá nêu lên mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng i và quá thế η và còn gọi là phương trình Butler -Volmen.

– Nếu giai đoạn khuếch tán chất phản ứng diễn ra nhanh nghĩa là $C_{\text{Red}}^o = C_{\text{Red}}$ và $C_{\text{Ox}}^o = C_{\text{Ox}}$ thì động học của toàn bộ quá trình điện hoá được khống chế bởi sự trao đổi điện tích. Khi đó phương trình động học trao đổi electron có dạng sau:

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha ZF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha ZF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (5.32)$$

Khi áp dụng phương trình (5.31) đối với hệ oxi hoá khử của điện cực $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$:



ta có phương trình động học sau:

$$i = i_o \left\{ \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}^o} \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZF\eta}{RT}\right) - \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^o} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha ZF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (5.33)$$

trong đó $C_{\text{Fe}^{2+}}, C_{\text{Fe}^{3+}}$ là nồng độ các chất khử và chất oxi hoá trên bề mặt điện cực khi có dòng i đi qua hệ điện hoá, còn $C_{\text{Fe}^{2+}}^o$ và $C_{\text{Fe}^{3+}}^o$ là nồng độ trong dung dịch chất điện li cũng là nồng độ lúc cân bằng.

Vậy khi $C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}}^o$ và $C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Fe}^{3+}}^o$ thì phương trình (5.33) sẽ có dạng của phương trình (5.32).

Trên hình 5.4 trình bày dạng đường phân cực với phương trình (5.32).

Trong miền phân cực lớn, nghĩa là quá thế η có giá trị lớn thì phương trình (5.32) sẽ có các dạng sau:

– Nếu phân cực anot lớn thì dòng $i_a \gg i_c$ và dòng chung i xấp xỉ bằng dòng anot i_a và khi đó phương trình (5.32) có dạng.

$$i = i_a = i_o \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZF\eta_a}{RT}\right) = i_o \cdot \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad (5.34)$$

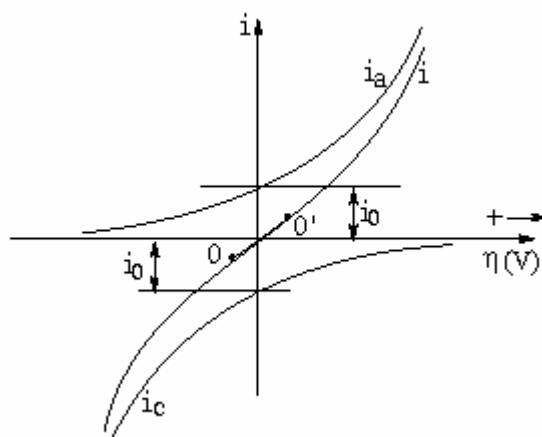
(trong đó đặt $\beta_a = \frac{RT}{\alpha ZF}$) và $\frac{\eta_a}{\beta_a} \gg 1$.

hoặc $\beta_a \ln i_a = \beta_a \ln i_o + \eta_a$

Vậy $\eta_a = \beta_a \ln i_a = \beta_a \ln i_o$ (5.35)

hoặc $\eta_a = A_a + B_a \ln i_a$ (5.36)

trong đó: $A_a = -\beta_a \ln i_o$ và $B_a = 2,303\beta_a$.



Hình 5.4

Đường phân cực - sự phụ thuộc của mật độ dòng điện i (A/cm^2) vào quá thế η (v).

Vậy khi $\frac{\eta_a}{\beta_a} \gg 1$ thì quan hệ i và η có dạng hàm mũ (đường i_a trên hình 5.4).

– Một cách tương tự khi có sự phân cực catot lớn; nghĩa là $i_c \gg i_a$ thì một cách gần đúng ta có:

$$i = i_c = -i_o \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZF\eta_c}{RT}\right) = -i_o \cdot \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (5.37)$$

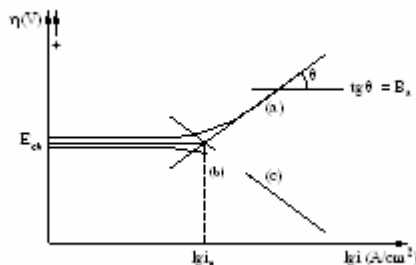
(trong đó: $\beta_c = \frac{RT}{\beta ZF}$) và $\frac{\eta_c}{\beta_c} \ll 1$.

Từ (5.37) có thể rút ra: $\eta_c = \beta_c \lg i_c - \beta_c \ln i_o$

hoặc $\eta_c = A_c + B_c \lg i_c$ (5.38)

trong đó: $A_c = -\beta_c \ln i_o$ và $B_c = -2,303\beta_c$.

Các phương trình (5.36) và (5.38) được gọi là các phương trình Tafel và được trình bày trên hình(5.5).



Hình 5.5

Sự phụ thuộc của η vào $\lg i$

(a) Đoạn thẳng Tafel anot; (b) Đoạn thẳng Tafel catot

Bằng các số liệu thí nghiệm đo i (A/m^2) theo sự biến đổi của thế hoặc ngược lại có thể vẽ được các đoạn thẳng Tafel. Bằng phép ngoại suy các đoạn thẳng catot và anot cho phép xác định được dòng trao đổi i_o của hệ oxi hoá khử khảo sát trên một loại vật liệu điện cực nhất định (xem hình 5.5). Ứng với dòng i_o xác định dễ dàng suy ra thế cân bằng thuận nghịch E_{cb} .

Nếu sự phân cực điện cực rất nhỏ, nghĩa là quá thế $\eta \ll \frac{RT}{F}$ thì phương trình(5.32) sẽ có dạng:

$$i = i_o \frac{ZF}{RT} \eta \quad (5.39)$$

hoặc

$$\eta = \frac{RT}{ZF i_o} \cdot i = R_p \cdot i \quad (5.40)$$

trong đó

$$R_p = \frac{RT}{ZF i_o} \text{ được gọi là điện trở phân cực} \quad (5.41)$$

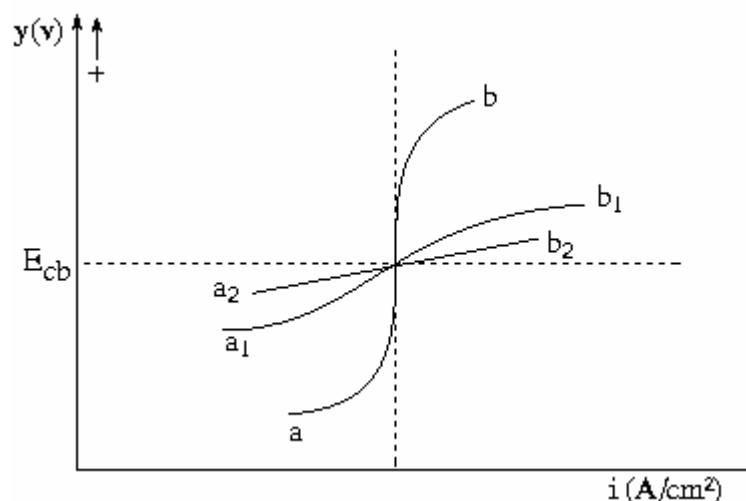
Như vậy, với sự phân cực bé, quan hệ giữa thế và mật độ dòng của đường phân cực tuân theo định luật ôhm. Sự phụ thuộc này là tuyến tính và ứng với đoạn thẳng OO' trên hình (5.4).

Bằng các số liệu thực nghiệm, trên đồ thị thế η phụ thuộc vào mật độ dòng i (A/m^2) tại miền quá thế nhỏ cho phép xác định trực tiếp R_p và dựa vào (5.41) suy ra giá trị mật độ dòng trao đổi i_o .

Mặt khác, dựa vào dạng đường cong phân cực $i = f(\eta)$ (xem hình 5.4) hoặc $\eta = f(i)$ cho phép phân loại hệ điện cực phân cực lí tưởng và hệ không phân cực.

Một hệ điện hoá được gọi là phân cực lí tưởng nếu trong khoảng thế phân cực gần thế cân bằng E_{cb} có giá trị dòng trao đổi rất nhỏ, nghĩa là $\frac{d\eta}{di}$ vô cùng lớn (xem hình 5.6). Và ngược lại,

hệ điện hoá không phân cực nếu khi phân cực tại vùng thế gần thế cân bằng E_{cb} có $\frac{d\eta}{di}$ rất nhỏ, nghĩa là có giá trị i_0 lớn và R_p rất nhỏ.



Hình 5.6

Sự phụ thuộc của η (v) vào mật độ dòng i (A/m²)

ab - Hệ phân cực lí tưởng $\frac{d\eta}{di} \rightarrow \infty$; a_2b_2 - Hệ không phân cực $\frac{d\eta}{di} \rightarrow 0$

5.3.2 Sự chuyển vật chất

Thông thường, khi có sự phân cực lớn (anot hoặc catot), phản ứng trao đổi electron trên mặt giới hạn pha của điện cực diễn ra khá nhanh và làm giảm nồng độ bề mặt chất phản ứng đáng kể. Do đó có sự chênh lệch nồng độ chất phản ứng (chất khử hoặc chất oxi hoá) tại vùng phản ứng và trong thể tích dung dịch. Sự chênh lệch này là nguyên nhân sinh ra sự phân cực nồng độ và còn gọi là quá thế nồng độ. Tốc độ chuyển vật chất, nghĩa là chuyển chất phản ứng từ trong thể tích dung dịch đến vùng phản ứng trên mặt giới hạn pha của điện cực hoặc chuyển sản phẩm vào dung dịch chất điện li có quan hệ chặt chẽ và ảnh hưởng đến quá thế nồng độ. Sau đây sẽ trình bày các vấn đề có liên quan nhằm thiết lập phương trình động học chuyển chất và thường gọi là động học khuếch tán trong phạm vi điện hoá.

5.3.2.1 Phương trình Fick 1 áp dụng cho sự khuếch tán chất điện li

Trong quá trình xảy ra phản ứng điện hoá trên bề mặt giới hạn pha của điện cực mà giai đoạn chuyển chất phản ứng nghĩa là chuyển các ion đến bề mặt điện cực hoặc chuyển sản phẩm từ bề mặt điện cực vào dung dịch là giai đoạn chậm nhất so với các giai đoạn khác thì động học của phản ứng được khống chế bởi sự chuyển chất. Sự chuyển chất có thể được thực hiện bằng các cách sau:

Sự chuyển chất lỏng bằng dòng đối lưu là do một lực tác dụng cơ học nào đó; do sự chênh lệch về tỉ trọng chất lỏng giữa các vùng khác nhau, do sự chênh lệch về nhiệt độ v.v... Song cần lưu ý rằng chất lỏng nằm sát bề mặt điện cực không chịu chuyển động đối lưu mà

chỉ có sự khuếch tán. Hiện tượng khuếch tán vật chất xảy ra là do sự chênh lệch về nồng độ chất phản ứng tại bề mặt điện cực và trong thể tích dung dịch.

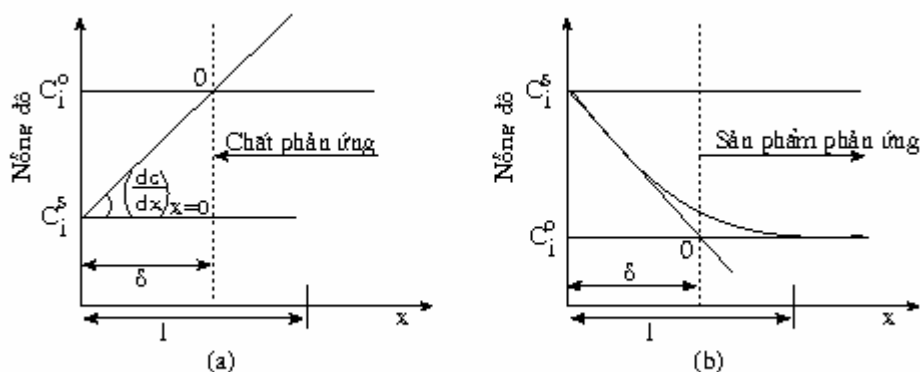
Theo định luật Fick 1, khi có sự chênh lệch nồng độ của một cấu tử i nào đó tại vùng sát bề mặt điện cực và trong thể tích dung dịch thì dòng chất lỏng N_i được di chuyển theo phương thẳng góc đến bề mặt điện cực có quan hệ với sự biến thiên nồng độ C_i theo tọa độ X được thể hiện bằng phương trình sau:

$$N_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0} \quad (5.42)$$

trong đó D_i là hệ số khuếch tán của cấu tử i (i : là ion hoặc là một chất trung tính, ví dụ O_2).

Nếu gọi C_i^o là nồng độ cấu tử i trong thể tích dung dịch và C_i^S là nồng độ cấu tử i tại gần sát bề mặt điện cực, $-\delta$ là chiều dòng lớp khuếch tán (xem hình 5.7); phương trình (5.42) có dạng sau:

$$N_i = -D_i \frac{C_i^o - C_i^S}{\delta} \quad (5.43)$$



Hình 5.7

Sự phân bố nồng độ chất phản ứng gần sát bề mặt điện cực

- Chuyển chất phản ứng i đến bề mặt điện cực;
- Chuyển sản phẩm i từ điện cực vào dung dịch

Chiều dày δ của lớp khuếch tán còn được gọi là độ dày khuếch tán Nernst. Độ dày của lớp khuếch tán trong thực tế là l thường lớn hơn δ , nghĩa là $l > \delta$. Nếu hiệu số giữa l và δ càng lớn thì sự chuyển chất do đối lưu càng tăng lên. Vậy có thể dùng độ dày δ để phân định ranh giới giữa chuyển động khuếch tán và đối lưu.

Giữa dòng chất lỏng N_i và mật độ dòng điện có quan hệ với nhau theo phương trình:

$$i = ZFN_i \quad (5.44)$$

$$\text{hoặc:} \quad i = \pm ZFD_i \frac{C_i^o - C_i^S}{\delta} \quad (5.45)$$

(quy ước dấu + đối với dòng anot và dấu - đối với dòng catot).

Khi giai đoạn trao đổi electron diễn ra nhanh và nồng độ C_i^S còn lại rất nhỏ, nghĩa là $C_i^S \rightarrow 0$ thì dòng i đạt đến dòng giới hạn i_d và bằng:

$$i_d = \pm ZFD_i \frac{C_i^o}{\delta} \quad (5.46)$$

Mặt khác, nếu trên bề mặt điện cực có sản phẩm i đạt trạng thái bão hoà C_i^{bh} , trên điện cực cũng có dòng i và được xác định theo công thức:

$$i = \pm ZFD_i \frac{C_i^{bh} - C_i^o}{\delta} \quad (5.47)$$

và khi $C_i^{bh} \gg C_i^o$ ta có dòng giới hạn i_d bằng:

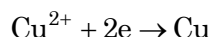
$$i = \pm ZFD_i \frac{C_i^{bh}}{\delta} \quad (5.48)$$

Khi kim loại bị ăn mòn trong môi trường chất điện li chứa oxi, động học của quá trình hoà tan kim loại được khống chế là sự khuếch tán oxi và tốc độ ăn mòn được tính theo công thức (5.46). Phương trình (5.48) áp dụng tính tốc độ hoà tan anot kim loại trong môi trường chất điện li bị khống chế bởi quá trình khuếch tán sản phẩm phản ứng từ bề mặt điện cực vào dung dịch.

5.3.2.2 Phương trình động học khuếch tán - quan hệ giữa quá thế nồng độ và mật độ dòng

Trong hệ điện hoá gồm kim loại đồng nhúng vào dung dịch loãng đồng sunfat có mặt ion H^+ .

Khi phân cực catot trên điện cực xảy ra phản ứng:



Nếu phân cực catot rất nhỏ thì nồng độ ion Cu^{2+} trên bề mặt điện cực $C_{Cu^{2+}}^S$ gần bằng nồng độ ion Cu^{2+} trong thể tích dung dịch $C_{Cu^{2+}}^o$, khi đó giai đoạn trao đổi điện tích khống chế động học của toàn bộ quá trình. Giá trị thế cân bằng ứng với nồng độ $C_{Cu^{2+}}^o$ được tính bằng phương trình:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^o + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}^o \quad (5.49)$$

Khi phân cực catot lớn, trên điện cực sự khử ion Cu^{2+} diễn ra nhanh, nồng độ $C_{Cu^{2+}}^S$ giảm đáng kể, $C_{Cu^{2+}}^S \rightarrow 0$ và sinh ra sự chênh lệch nồng độ ΔC giữa bề mặt điện cực và thể tích dung dịch. Thế điện cực E_i được tính theo phương trình:

$$E_{i(Cu^{2+}/Cu)} = E_{Cu^{2+}/Cu}^o + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}^S \quad (5.50)$$

Sự chênh lệch nồng độ $\Delta C = C_{Cu^{2+}}^o - C_{Cu^{2+}}^S$ là nguyên nhân sinh ra chênh lệch thế và còn gọi là quá thế nồng độ hoặc quá thế khuếch tán η .

$$\eta_c = E_{i_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^s}{C_{\text{Cu}^{2+}}^o} \quad (5.51)$$

Kết hợp các phương trình (5.45) (5.46) và (5.51) áp dụng cho ion Cu^{2+} ta có:

$$\frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^s}{C_{\text{Cu}^{2+}}^o} = 1 - \frac{i}{i_d} \quad (5.52)$$

Từ các phương trình (5.52) và (5.51) ta có:

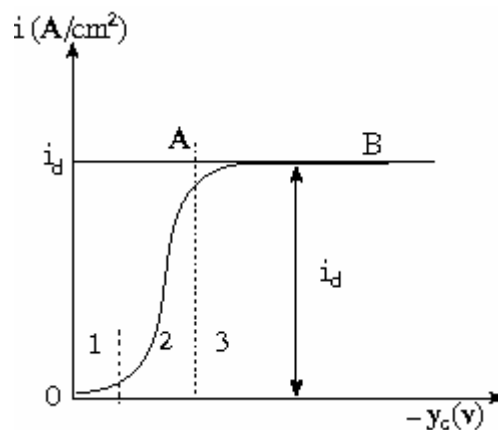
$$\eta_c = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (5.53)$$

hoặc
$$i = i_d \left(1 - \exp \frac{2F}{RT} \eta_c \right) \quad (5.54)$$

Áp dụng phương trình (5.54) cho một ion bất kỳ có số electron trao đổi bằng Z ta có:

$$i = i_d \left(1 - \exp \frac{ZF}{RT} \eta_c \right) \quad (5.55)$$

Trên hình 5.8 trình bày sự biến đổi mật độ dòng i theo sự phân cực catot.



Hình 5.8

Sự phụ thuộc của mật độ dòng i (A/m^2) và phân cực catot η (v)

Đường cong trên hình 5.8 được chia làm ba miền

Miền 1 ứng với giá trị phân cực catot η rất nhỏ $\left(\eta \ll \frac{RT}{F} \right)$, khi đó phương trình (5.55) có dạng:

$$i = -i_d \frac{ZF}{RT} \eta_c \quad (5.56)$$

hoặc
$$i = \frac{\eta_c}{R_p} \quad (5.57)$$

trong đó
$$R_p = - \frac{RT}{ZF i_d} \quad (5.58)$$

Vậy quan hệ giữa i và η_c trong miền quá thế η_c bé là tuyến tính.

Miền 3 ứng với sự phân cực catot lớn $|\eta_c| \gg \frac{RT}{F}$ và phương trình (5.55) có dạng:

$$i = i_d \quad (5.59)$$

Đoạn AB trên hình (5.8) ứng với vùng động học khuếch tán, giá trị $i = i_d$ là hằng số và không phụ thuộc vào sự dịch chuyển thế về phía âm.

Miền 2 được gọi là miền chuyển tiếp của hai loại động học, động học trao đổi electron và động học khuếch tán.

Theo phương trình (5.46), mật độ dòng giới hạn i_d tỉ lệ thuận với nồng độ chất phản ứng trong dung dịch C^o . Khi nồng độ này tăng thì dòng giới hạn i_d tăng. Ví dụ sự ăn mòn kim loại của sắt trong môi trường phân trung tính tăng lên, nghĩa là i_d tăng khi nồng độ oxi trong dung dịch tăng.

Một cách tương tự, khi hòa tan anot một kim loại nào đó trong dung dịch chất điện li, sản phẩm hoà tan tích tụ trên bề mặt điện cực, khi đó nồng độ bề mặt C^s rất lớn so với nồng độ trong dung dịch C^o . Do sự chênh lệch nồng độ cũng sinh ra sự phân cực nồng độ ứng với quá trình khuếch tán sản phẩm phản ứng vào dung dịch. Dòng khuếch tán i_d cũng được tính một cách tương tự theo công thức (5.46).

5.3.3 Phương trình động học của quá trình bị khống chế hỗn hợp

Giai đoạn chậm nhất khống chế động học điện hoá của một phản ứng điện hoá xảy ra trên bề mặt giới hạn pha tùy thuộc vào mật độ dòng hoặc giá trị thế phân cực được áp đặt cho hệ điện hoá khảo sát.

Ví dụ phản ứng catot tách kim loại đồng từ ion đồng Cu^{2+} trong dung dịch. Với mật độ dòng catot bé, sự kết tủa điện hoá theo phản ứng $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ bị khống chế bởi sự chuyển điện tích; nhưng khi tăng mật độ dòng i khá cao thì động học của toàn bộ quá trình kết tủa trên lại bị khống chế bởi sự chuyển chất - động học khuếch tán.

Từ phương trình (5.31) và (5.37) áp dụng cho quá trình catot kết tủa đồng từ ion Cu^{2+} trong dung dịch ta có mật độ dòng i_c được tính theo phương trình:

$$i_c = -i_o \frac{C_{Cu^{2+}}^s}{C_{Cu^{2+}}^o} \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (5.60)$$

Kết hợp phương trình (5.60) và (5.52) ta có:

$$i_c = -i_o \left[\left(1 - \frac{i_c}{i_d}\right) \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \right] \quad (5.61)$$

Sau khi biến đổi ta có:

$$i_c = -\frac{i_o \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)}{1 - \frac{i_o}{i_d} \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)} \quad (5.62)$$

Phương trình (5.62) là phương trình động học điện hoá bị khống chế hỗn hợp của sự trao đổi electron và sự khuếch tán. Trong điều kiện nếu i_o/i_d rất nhỏ, nghĩa là i_o rất nhỏ so với i_d thì phương trình (5.62) có dạng của phương trình Butler - Volme và khi đó động học quá trình điện hoá bị khống chế do sự trao đổi electron.

Sau khi chia 2 vế của phương trình (5.62) cho i_d ta có:

$$\frac{i_c}{i_d} = -\frac{\frac{i_o}{i_d} \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)}{1 - \frac{i_o}{i_d} \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)} \quad (5.63)$$

Nếu η_c có giá trị rất lớn thì $\frac{i_c}{i_d} \rightarrow 1$, nghĩa là $i_c = i_d$ và khi đó động học của quá trình được khống chế bởi sự khuếch tán.

5.4 Ăn mòn điện hoá - hệ điện cực phức tạp xảy ra nhiều phản ứng

Ăn mòn kim loại theo cơ chế điện hoá xảy ra trong môi trường chất điện li với dung môi nước gồm nhiều phản ứng điện hoá xảy ra cùng một lúc trên mặt giới hạn pha kim loại - dung dịch chất điện li.

Tại anot xảy ra phản ứng hòa tan kim loại thành ion kim loại đi vào dung dịch và kèm theo các phản ứng catot - khử các cấu tử oxi hoá có mặt trong dung dịch (H^+ , $O_2...$).

Do tính chất bất đẳng thế trên bề mặt kim loại cho nên trên bề mặt kim loại có rất nhiều pin điện hoá nhỏ và gọi là vi pin cho nên không cần có sự phân chia rõ ràng vùng catot và anot. Sự hoà tan kim loại tại vị trí anot đồng thời chuyển electron cho catot bên cạnh để thực hiện phản ứng khử. Sự chuyển electron này xảy ra là nhờ sự dẫn điện của kim loại.

Trên cơ sở của mô hình này Wagner và Trand đã đưa ra lý thuyết điện thế hỗn hợp của sự ăn mòn điện hoá cho phép xác định thế ăn mòn E_{am} cũng như tốc độ ăn mòn thông qua dòng ăn mòn i_{am} .

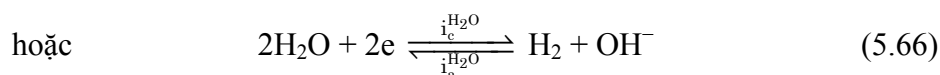
Sau đây chúng ta sẽ khảo sát một số trường hợp ăn mòn điện hoá trên cơ sở lý thuyết điện thế hỗn hợp.

5.4.1 Sự ăn mòn kim loại đồng đều trong môi trường axit

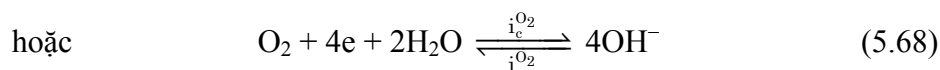
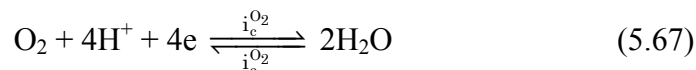
Xét trường hợp nhúng sắt sạch vào môi trường axit không chứa oxi.

Quá trình ăn mòn sắt sạch có thể xảy ra các phản ứng oxi hoá khử sau đây:





Nếu có mặt oxi sẽ có các phản ứng:



Trong môi trường axit sắt bị hoà tan gắn liền với hai phản ứng oxi hoá khử chủ yếu ứng với các phản ứng (5.64) và (5.65).

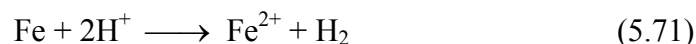
Quá trình ăn mòn điện hoá của sắt trong môi trường axit xảy ra tương tự sự hoạt động của một pin điện khép kín mạch, nghĩa là tại vị trí sắt bị hoà tan cho ion sắt Fe^{2+} sẽ đóng vai trò là anot và cân bằng dịch chuyển với $i_a^{\text{Fe}} \gg i_c^{\text{Fe}}$:



Tại vị trí trên bề mặt kim loại sắt trong môi trường axit đóng vai trò là catot sẽ xảy ra phản ứng chủ yếu là giải phóng hiđro với $i_c^{\text{H}^+} \gg i_a^{\text{H}^+}$:



Cộng hai phản ứng (5.69) và (5.70) ta có phản ứng chung sau:



Khi phản ứng (5.71) xảy ra đạt trạng thái ổn định thì các quá trình catot và tổng các quá trình anot của các hệ oxi hoá khi xảy ra trên bề mặt giới hạn của sắt và dung dịch axit bằng nhau:

$$i_a^{\text{Fe}} + i_a^{\text{H}^+} = i_c^{\text{Fe}} + i_c^{\text{H}^+} \quad (5.72)$$

Phương trình (5.71) xảy ra với điều kiện có sự phân cực và $i_a^{\text{Fe}} \gg i_c^{\text{Fe}}$; $i_c^{\text{H}^+} \gg i_a^{\text{H}^+}$ thì phương trình (5.72) có dạng:

$$i_a^{\text{Fe}} = i_c^{\text{H}^+} = i_{\text{âm}} = i_{\text{ôđ}} \quad (5.73)$$

($i_{\text{âm}}$ = dòng ăn mòn; $i_{\text{ôđ}}$ - dòng ổn định)

Ứng với dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ có giá trị thế hỗn hợp hoặc còn gọi là thế ăn mòn, $E_{\text{âm}}$, nó nằm trong khoảng giữa các giá trị thế cân bằng của phản ứng (5.64) và (5.65); nghĩa là hệ oxi hoá khử $2\text{H}^+/\text{H}_2$ bị phân cực catot và hệ oxi hoá khử Fe^{2+}/Fe bị phân cực anot. Trên hình 5.9 trình bày đường cong phân cực $i - E$ của các hệ phản ứng oxi hoá khử (5.64), (5.65) và hệ oxi hoá khử hỗn hợp theo (5.71).

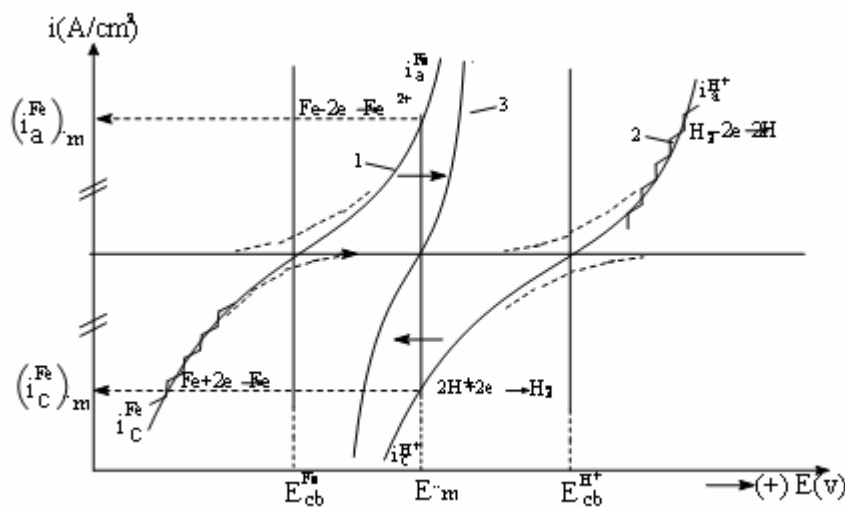
Trên hình 5.9 chỉ ra rằng tại thế ăn mòn E_{am} ứng với giá trị dòng ăn mòn $|i_{\text{am}}| = |i_a^{\text{Fe}}| = |i_c^{\text{H}^+}|$; khi đó phương trình (5.71) ứng với trạng thái ổn định.

Khác với dòng i_0 của hệ oxi hoá khử đơn, dòng ăn mòn i_{am} có yếu tố động học.

Nếu xem E_{am} là thế phân cực đối với hệ Fe^{2+}/Fe và ứng với dòng ăn mòn bằng:

$$i_{\text{am}} = (i_a^{\text{Fe}})_{E_{\text{am}}} = i_o^{\text{Fe}} \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right)(E_{\text{am}} - E_{\text{cb}}^{\text{Fe}}) \quad (5.74)$$

và
$$i_{\text{am}} = (i_c^{\text{H}^+})_{E_{\text{am}}} = i_o^{\text{H}^+} \exp\left(-\frac{\beta ZF}{RT}\right)(E_{\text{am}} - E_a^{\text{H}^+}) \quad (5.75)$$



Hình 5.9

Đường phân cực $i - E$ của các hệ oxi hoá khử đối với Fe nhưng trong môi trường axit

1. Hệ $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$
2. Hệ $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$
3. Hệ hỗn hợp

Trong trường hợp khi có sự phân cực của dòng ngoài ứng với thế $E_i \neq E_{\text{am}}$ ($E_i - E_{\text{am}} > 0$ phân cực anot và $E_i - E_{\text{am}} < 0$ phân cực catot) thì phương trình quan hệ giữa mật độ dòng i ứng với thế phân cực E_i và dòng ăn mòn i_{am} được thể hiện bằng phương trình sau đây:

Đối với sự phân cực anot $E_i - E_{\text{am}} > 0$ thì i_a^{Fe} có dạng:

$$i_a^{\text{Fe}} = i_o^{\text{Fe}} \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right)(E_i - E_{\text{cb}}^{\text{Fe}}) = i_o^{\text{Fe}} \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right)\left[(E_i - E_{\text{am}}) + (E_{\text{am}} - E_{\text{cb}}^{\text{Fe}})\right]$$

hoặc
$$i_a^{\text{Fe}} = i_o^{\text{Fe}} \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right)(E_{\text{am}} - E_{\text{cb}}^{\text{Fe}}) \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right)(E_i - E_{\text{am}}) \quad (5.76)$$

Kết hợp với (5.74) ta có:

$$i_a^{Fe} = i_{am} \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right) (E_i - E_{am}) \quad (5.77)$$

Một cách tương tự, đối với quá trình catot giải phóng hydro ta có phương trình:

$$i_a^{H^+} = -i_{am} \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZF}{RT}\right) (E_i - E_{am}) \quad (5.78)$$

Nếu gọi i là dòng chung của quá trình sắt bị ăn mòn trong môi trường axit với thế phân cực E_i và bằng $i = i_a^{Fe} + |i_c^{H^+}|$; đặt $E_i - E_{am} = \phi$, ta có:

$$i = i_{am} \left[\exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right) \phi - \exp\left(-\frac{\beta ZF}{RT}\right) \phi \right] \quad (5.79)$$

Phương trình (5.79) có dạng tương tự phương trình Butter - Volme (5.32) và ứng với đường cong phân cực số 3 trên hình 5.9.

Chấp nhận $\alpha = \beta = 0,5$ và khi có sự phân cực rất nhỏ $|\phi| \ll \frac{RT}{ZF}$ thì phương trình (5.79) có dạng:

$$i = i_{am} \cdot \frac{ZF\phi}{RT} \quad (5.80)$$

hoặc:
$$\phi = \frac{RT}{ZF} \cdot \frac{i}{i_{am}} = R_p \cdot i \quad (5.81)$$

Vậy
$$R_p = \left(\frac{d\phi}{di}\right)_{\phi=0} = \frac{RT}{ZF \cdot i_{am}} \quad (5.82)$$

R_p được gọi là điện trở phân cực.

Vậy quan hệ $i - E$ khi có sự phân cực nhỏ là tuyến tính (đường cong 3 trên hình 5.9).

Dựa vào việc xác định R_p từ thực nghiệm cho phép tính trực tiếp được dòng ăn mòn i_{am} .

Khi có sự phân cực lớn $\phi \gg \frac{RT}{ZF}$, phương trình (5.79) có dạng sau đây:

– Đối với sự phân cực anot là $i = i_a$:

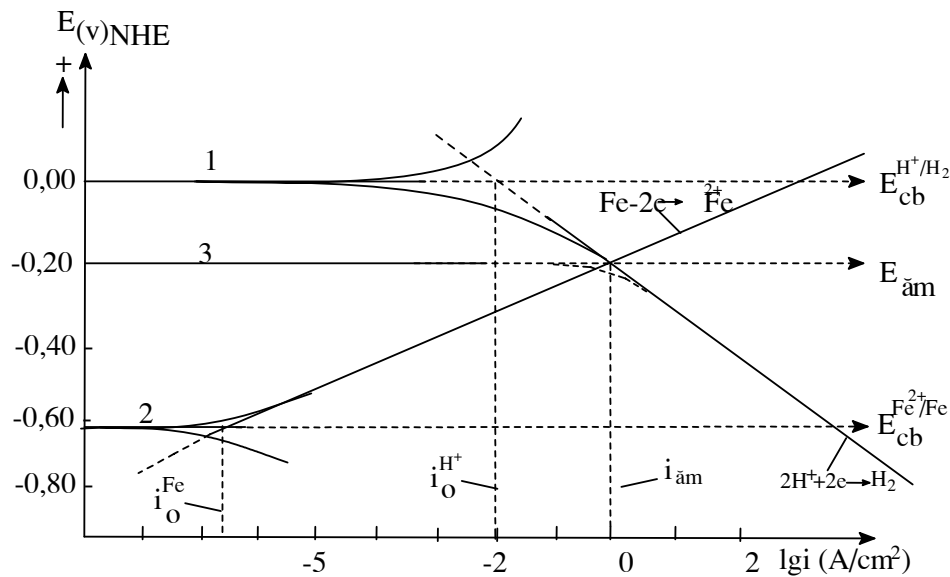
$$i_a = i_{am} \cdot \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT}\right) \phi_a \quad (5.83)$$

$$\phi_a = \frac{RT}{\alpha ZF} \cdot 2,303 \lg i_a - \frac{RT}{\alpha ZF} \cdot 2,303 \lg i_{am} \quad (5.84)$$

– Đối với sự phân cực catot: $i = i_c$

$$i_c = -i_{am} \cdot \exp\left(-\frac{\beta ZF}{RT}\right) \phi_c \quad (5.85)$$

$$\phi_c = -\frac{RT}{\beta ZF} \cdot 2,303 \lg i_c - \frac{RT}{\beta ZF} \cdot 2,303 \lg i_{\text{âm}} \quad (5.86)$$



Hình 5.10

Đường phân cực ϕ (V) – $\lg i$ (A/cm²)

1. Hệ $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ (pH = 0);
2. Hệ $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ ($C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$);
3. Hệ hỗn hợp của (1) và (2) (suy ra $E_{\text{âm}}$ và $i_{\text{âm}}$)

Các phương trình (5.84) và (5.86) có dạng phương trình Tafel (5.36) và (5.38) đối với quá trình phân cực anot và catot. Trên hình (5.10) trình bày các đường cong quan hệ giữa thế phân cực E (V) và logarit mật độ dòng $\lg i$ (A/cm²) đối với hệ sắt bị ăn mòn trong môi trường axit không chứa oxi. Từ các đường phân cực cho phép xác định được dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ của sắt và thế ăn mòn $E_{\text{âm}}$.

Giữa mật độ dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ (A/cm²) tính được từ hình (5.9) và sự tổn hao trọng lượng của kim loại sau khi ăn mòn Δm quan hệ với nhau theo phương trình sau:

$$\Delta m = \frac{A \cdot i_{\text{âm}} \cdot t}{ZF} \quad (5.87)$$

trong đó: A- nguyên tử lượng của kim loại tính theo gam;

Z- hoá trị ion kim loại;

F- số Faraday (96493 C);

$i_{\text{âm}}$ - ampe;

t- thời gian tính theo giây.

Từ (5.87) tính được tốc độ ăn mòn ρ (g/S.t) = $\frac{\Delta m}{S.t}$, trong đó S là diện tích mẫu (cm^2 , dm^2 , m^2) và t là thời gian diễn ra quá trình ăn mòn (giờ, ngày đêm, tháng, năm).

5.4.2 Một số yếu ảnh hưởng đến dòng ăn mòn i_{am}

5.4.2.1 Ảnh hưởng của mật độ dòng trao đổi i_0

Khác với mật độ dòng trao đổi i_0 của hệ oxi hoá khử đơn, dòng ăn mòn i_{am} không những phụ thuộc vào hiệu điện thế cân bằng của các hệ đơn mà còn phụ thuộc vào dạng của đường cong phân cực anot và catot của các hệ đơn, nghĩa là phụ thuộc vào mật độ dòng trao đổi i_0 của hệ đơn. Để làm sáng tỏ điều này, ta xét ví dụ sau:

Khi nhúng 2 kim loại sạch sắt và kẽm vào môi trường axit không chứa oxi sẽ xảy ra sự ăn mòn điện hoá của sắt và kẽm.

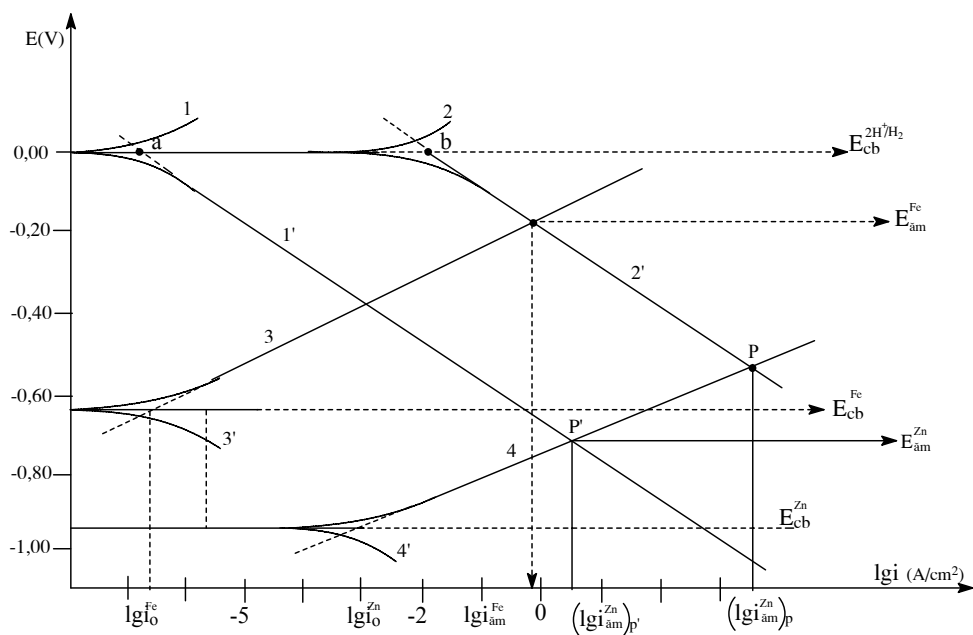
Giả thiết nồng độ ion sắt bằng $C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$ và $C_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}\text{M}$ và $C_{\text{H}^+} = 1\text{M}$. Từ đó suy ra các giá trị thuận nghịch của các hệ oxi hoá khử ở 25°C bằng:

$$E_{\text{cb}}^{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,441 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,628 \text{ V}$$

$$E_{\text{cb}}^{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,937 \text{ V}$$

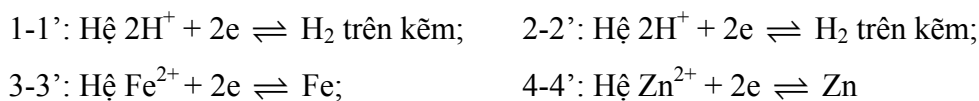
$$E_{\text{cb}}^{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V}$$

Quá trình ăn mòn sắt và kẽm trong môi trường axit đều kèm theo sự thoát khí hiđro. Về nguyên tắc, sự hoà tan kẽm với tốc độ rất lớn so với tốc độ ăn mòn sắt vì hiệu điện thế giữa hai điện cực hiđro và kẽm rất lớn so với hiđro và sắt. Trong thực tế dòng ăn mòn của kẽm trong axit có giá trị nhỏ vì dòng trao đổi $i_0^{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ trên các điện cực Zn nhỏ hơn trên điện cực sắt (xem hình 5.11).



Hình 5.11

Đường phân cực $E(V) - lgi(A/cm^2)$



Từ hình 5.10 cho thấy giá trị ăn mòn phụ thuộc vào mật độ dòng trao đổi i_0 của các hệ oxi hoá khử khảo sát.

Giả thiết dòng trao đổi của hydro trên Zn và trên sắt bằng nhau $i_{o,H_2}^{Zn} = i_{o,H_2}^{Fe}$ thì dòng ăn mòn của kẽm ứng với điểm P rất lớn so với dòng ăn mòn của sắt (xem hình 5.10):

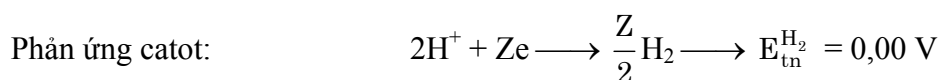
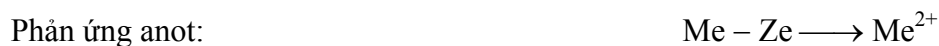
$$\left(lgi_{am}^{Zn} \right)_P > lgi_{am}^{Fe} \text{ là vì thế } E_{cb}^{Zn^{2+}/Zn} < E_{cb}^{Fe^{2+}/Fe} \text{ và } i_0^{Zn} > i_0^{Fe}$$

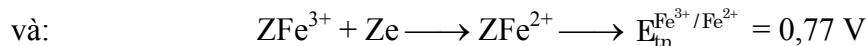
Trong thực tế $i_{o,H_2}^{Zn} < i_{o,H_2}^{Fe}$ vì thế dòng ăn mòn của kẽm bị giảm đi, nghĩa là:

$$\left(lgi_{am}^{Zn} \right)_{P'} < \left(lgi_{am}^{Zn} \right)_P$$

5.4.2.2 Ảnh hưởng của sự bổ sung chất oxi hoá

Sự có mặt của chất oxi hoá có thể oxi hoá khử dương hơn so với thế oxi hoá khử của hệ $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ sẽ làm tăng tốc độ ăn mòn kim loại. Ví dụ sự ăn mòn kim loại Me trong môi trường axit (H_2SO_4) không có mặt oxi và có thêm ion Fe^{3+} .





Do thế của hệ $E_{\text{tn}}^{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ dương so với hệ hiđro cho nên khả năng nhận điện tử của ion Fe^{3+} lớn hơn so với ion H^+ và thúc đẩy phản ứng anot và làm tăng tốc độ ăn mòn. Có thể nói rằng dòng khử catot gồm hai phần - khử ion Fe^{3+} và khử H^+ , vậy:

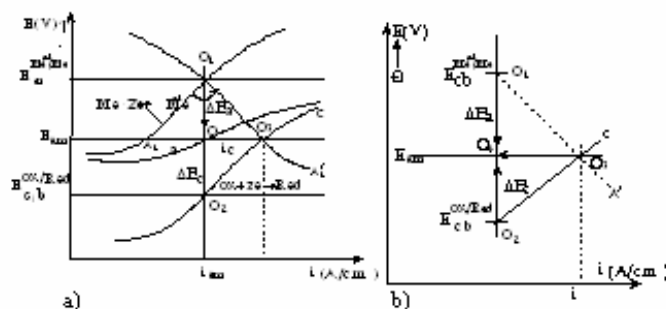
$$i_{\text{c}}(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) + i_{\text{c}}(\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}) > i_{\text{c}}(\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2)$$

Có thể nói rằng, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khử catot, đặc biệt đối với quá trình khử hiđro rất có ý nghĩa đối với việc nghiên cứu ăn mòn kim loại. Vì vậy, việc nghiên cứu các cơ chế của phản ứng khử hiđro được rất nhiều tác giả trên thế giới quan tâm trong lĩnh vực điện hoá nói chung cũng như trong quá trình ăn mòn kim loại. Chi tiết về vấn đề sẽ được đề cập trong tài liệu chuyên đề về động học các quá trình điện cực.

5.5 Giảm đồ Evans xác định tốc độ ăn mòn kim loại

Giảm đồ xác định tốc độ ăn mòn điện hoá được xây dựng dựa trên các đường phân cực $i = f(E)$ (xem hình 5.12a) riêng của từng hệ oxi hoá khử đơn ứng với các quá trình chiếm ưu thế được ghép lại thành đường phân cực chung cho toàn bộ quá trình ăn mòn. Trong đó quá trình anot là kim loại bị hoà tan và kèm theo quá trình catot với sự giải phóng hiđro hoặc tiêu thụ oxi.

Giảm đồ Evans được xây dựng dựa trên 2 nhánh của các đường phân cực catot và anot ứng với sự hoạt động của một pin ăn mòn tương tự một pin điện khép kín mạch (xem hình 5.12b).



Hình 5.12

a) Đường phân cực catot và anot của hệ ăn mòn điện hoá; b) giảm đồ Evans

Trên hình 5.12a cho thấy $E_{\text{cb}}^{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}} < E_{\text{cb}}^{\text{Ox}/\text{Red}}$ do sự chênh lệch thế nên hình thành pin ăn mòn, khi đó kim loại bị hoà tan $\text{Me} - Z\text{e} \rightarrow \text{Me}^{2+}$ chiếm ưu thế, ứng với sự phân cực anot (thế dịch chuyển về phía dương) từ O_1 đến A_1 . Tại vùng kim loại có thể dương xảy ra phản ứng catot chiếm ưu thế $\text{Ox} + 2\text{e} \rightarrow \text{Red}$ và thế dịch chuyển về phía âm từ O_2 đến C.

Điểm O - thế ăn mòn E_{am} nằm giữa $E_{\text{cb}}^{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}$ và $E_{\text{cb}}^{\text{Ox}/\text{Red}}$ ứng với giá trị dòng ăn mòn $i_{\text{am}} = |i_{\text{c}}| = |i_{\text{a}}|$.

Nếu không tính đến dấu của dòng điện và chỉ tính đến giá trị tuyệt đối và sau khi vẽ đường $O_1A'_1$ đối xứng với O_1A_1 qua trục O_1O_2 và cắt O_2C tại điểm O_3 ; khi đó ta có đoạn thẳng OO_3 bằng $i_c = i_a = i_{\text{âm}}$. Tam giác $O_1O_2O_3$ từ hình 5.12a di chuyển sang hình 5.12b gọi là giản đồ Evans về ăn mòn kim loại. Trên hình 5.12b ta có:

$$E_{\text{cb}}^{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} < E_{\text{âm}} < E_{\text{cb}}^{\text{Ox}/\text{Red}}$$

Đoạn thẳng O_1O_3 - đường phân cực anot.

Đoạn thẳng O_2O_3 - đường phân cực catot.

Đoạn thẳng O_3O_4 ứng với độ lớn dòng ăn mòn $i_{\text{âm}} = i_a = i_c$.

Theo hình 5.12b, khi một pin ăn mòn cực bộ hoạt động, dòng điện ban đầu của pin được tính theo công thức:

$$I_{\text{âm}} = \frac{E_{\text{cb}}^{\text{c}} - E_{\text{cb}}^{\text{a}}}{R} \quad (5.88)$$

(khi tính cho toàn bộ diện tích của điện cực có thể thay thế $i_{\text{âm}} = I_{\text{âm}}$).

trong đó: E_{cb}^{c} , E_{cb}^{a} - thế điện cực của catot và anot ở trạng thái cân bằng.

R - điện trở toàn mạch.

Khi khép kín mạch, dòng điện đi qua hệ thống pin ăn mòn, các điện cực bị phân cực catot và anot ứng với các giá trị điện thế E_i^{c} và E_i^{a} . Vậy:

Đối với phân cực catot:

$$E_i^{\text{c}} = E_{\text{cb}}^{\text{c}} + |\Delta E_{\text{c}}| \quad (\Delta E_{\text{c}} < 0) \quad (5.89)$$

Đối với phân cực anot:

$$E_i^{\text{a}} = E_{\text{cb}}^{\text{a}} + \Delta E_{\text{a}} \quad (\Delta E_{\text{a}} > 0) \quad (5.90)$$

Vì ΔE_{c} và ΔE_{a} có giá trị nhỏ nên quan hệ giữa i_c , i_a và E_c , E_a là tuyến tính.

Ta có $\Delta E_{\text{c}} = R_{\text{Pc}} i_c$ trong đó R_{Pc} - điện trở phân cực catot. (5.91)

$\Delta E_{\text{a}} = R_{\text{Pa}} i_a$ trong đó R_{Pa} - điện trở phân cực anot.

Kết hợp các phương trình: (5.88), (5.89), (5.90) và (5.91) ta có:

$$E_i^{\text{c}} = E_{\text{cb}}^{\text{c}} - R_{\text{Pc}} \cdot i_c \quad (5.92)$$

$$E_i^{\text{a}} = E_{\text{cb}}^{\text{a}} + R_{\text{Pa}} \cdot i_a \quad (5.93)$$

vì $i_a = i_c = i_{\text{âm}}$.

Khi pin ăn mòn có tính đến sự phân cực catot và anot thì dòng $i_{\text{âm}}$ được tính theo công thức:

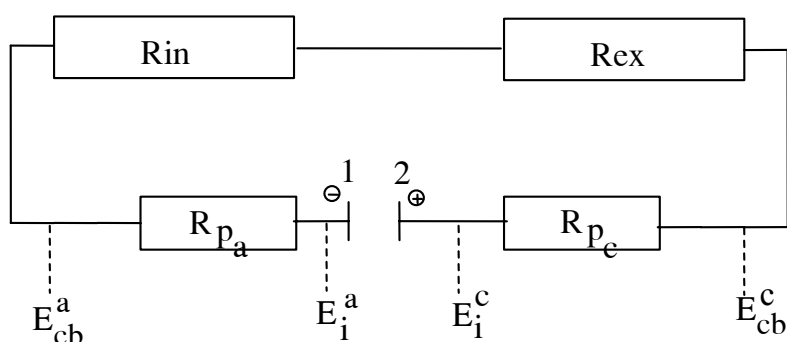
$$i_{\text{âm}} = \frac{E_i^{\text{c}} - E_i^{\text{a}}}{R} \quad (5.94)$$

$$\text{hoặc} \quad i_{\text{âm}} = \frac{E_{\text{cb}}^{\text{c}} - R_{\text{Pc}} \cdot i_{\text{âm}} - E_{\text{cb}}^{\text{a}} - R_{\text{Pa}} \cdot i_{\text{âm}}}{R} \quad (5.95)$$

$$\text{hoặc} \quad i_{\text{âm}} (R + R_{\text{Pc}} + R_{\text{Pa}}) = E_{\text{cb}}^{\text{c}} - E_{\text{cb}}^{\text{a}}$$

$$\text{Ta có:} \quad i_{\text{âm}} = \frac{E_{\text{cb}}^{\text{c}} - E_{\text{cb}}^{\text{a}}}{R + R_{\text{Pc}} + R_{\text{Pa}}} \quad (5.96)$$

Vậy tốc độ ăn mòn $i_{\text{âm}}$ của kim loại thay đổi theo độ phân cực $R_{\text{Pc}}; R_{\text{Pa}}$ và điện trở R của mạch. Điện trở R gồm hai thành phần: điện trở của môi trường ăn mòn giữa hai điện cực được gọi là điện trở nội R_{in} và điện trở của dây dẫn nối 2 điện cực gọi là điện trở ngoại R_{ex} (nghịch đảo độ dẫn điện của kim loại bị ăn mòn). Sơ đồ mạch điện tương đương của pin ăn mòn do hai kim loại khác nhau được trình bày trên hình 5.13.



Hình 5.13

Sơ đồ mạch tương đương của một pin ăn mòn gồm hai điện cực oxi hoá khử đơn, trong đó:

1. Cực âm - kim loại bị ăn mòn;
2. Cực dương, tại đó xảy ra phản ứng khử chất oxi hoá (H^+ , O_2 hoặc ion có tính oxi hoá cao);

R_{in} và R_{ex} - Điện trở nội và điện trở ngoại;

$R_{\text{Pc}}; R_{\text{Pa}}$ - Điện trở phân cực catot và anot;

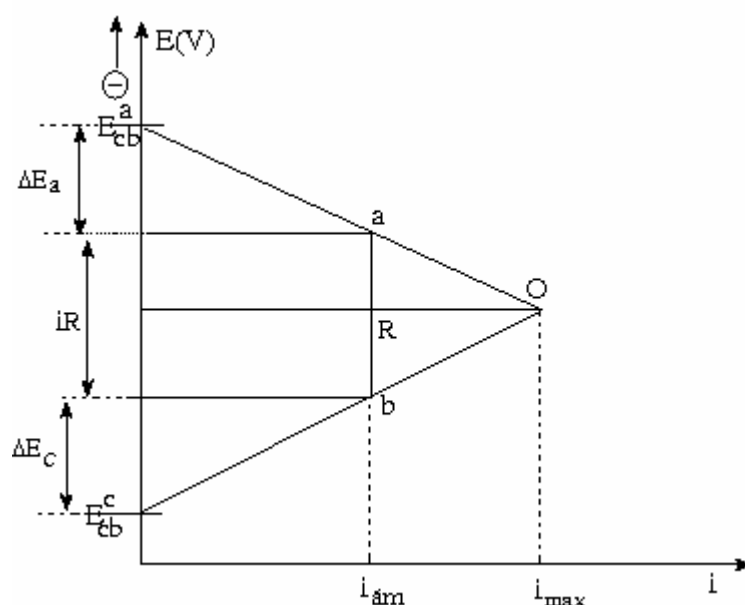
$E_{\text{cb}}^{\text{a}}, E_{\text{cb}}^{\text{c}}$ - Thế điện cực cân bằng của anot và catot;

$E_i^{\text{a}}; E_i^{\text{c}}$ - Thế điện cực của anot và catot khi có dòng $i_{\text{âm}}$ đi qua pin (còn gọi là thế phân cực anot và catot).

Kết hợp hai phương trình (5.95) và (5.96) ta có:

$$i_{\text{âm}} = \frac{E_{\text{cb}}^{\text{c}} - E_{\text{cb}}^{\text{a}}}{R_{\text{Pc}} + R_{\text{Pa}} + R_{\text{in}} + R_{\text{ex}}} \quad (5.97)$$

Trên hình 5.14 trình bày giản đồ Evans với mật độ dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ phụ thuộc vào các giá trị thế điện cực của catot và anot ở trạng thái cân bằng và điện trở R của pin ăn mòn.



Hình 5.14

Giản đồ Evans xác định dòng ăn mòn i_{am}

Theo công thức (5.97), nếu $\Delta E = E_{cb}^c - E_{cb}^a$ càng lớn thì dòng ăn mòn i_a càng lớn.

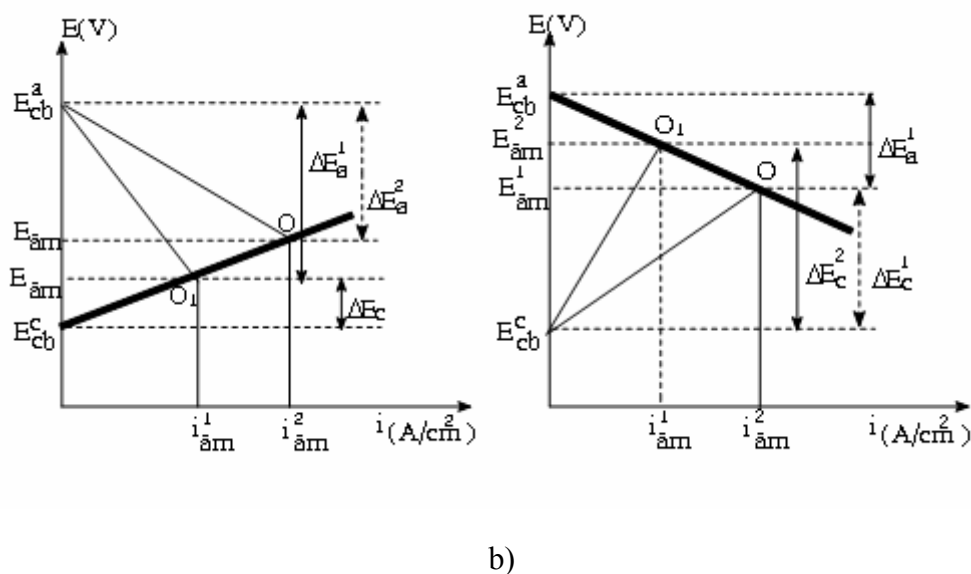
Nếu điện trở $R = R_{in} + R_{ex}$ vô cùng lớn thì dòng $i_{\text{am}} \rightarrow 0$.

Ngược lại, khi $R = 0$ thì $\Delta E = 0$, pin ăn mòn bị đoạn mạch với giá trị i_{max} . Trong thực tế điều này không xảy ra vì môi trường ăn mòn (chất điện li) điện trở chất điện li không bao giờ đạt giá trị zero.

Khi pin ăn mòn có điện trở nội R_{in} càng lớn thì dòng ăn mòn đạt giá trị càng nhỏ và luôn luôn nhỏ hơn i_{max} . Đoạn ab trên hình 5.14 tượng trưng độ sụt thế iR do điện trở R_{in} (bỏ qua R_{ex}). Mặt khác, khi điện trở phân cực R_{P_c} và R_{P_a} càng lớn thì dòng ăn mòn i_{am} bị giảm càng nhiều (xem hình 5.15).

Vậy dựa vào giản đồ Evans cho phép phân loại được các trường hợp khống chế dòng ăn mòn của pin ăn mòn.

1) Sự hoạt động của pin ăn mòn bị kìm hãm bởi quá trình anot, trong trường hợp này sự phân cực anot ΔE_a rất lớn so với phân cực catot ΔE_c , nghĩa là $\Delta E_a > \Delta E_c$; khi đó thế ăn mòn E_{am} bị dịch chuyển chủ yếu về phía dương và gần sát thế cân bằng catot E_{cb}^c (xem hình 5.15a).



Hình 5.15

Giản đồ Evans $E(V) - i(A/cm^2)$

a) Tăng phân cực anot; b) Tăng phân cực catot

Khi độ phân cực anot càng lớn $\Delta E_a^1 > \Delta E_a^2$ thì dòng ăn mòn càng giảm $i_{\text{am}}^1 < i_{\text{am}}^2$.

Quá trình ăn mòn bị khống chế bởi phản ứng anot, ví dụ kim loại chì nhúng trong dung dịch H_2SO_4 . Vậy phần trăm ăn mòn điện hóa bị khống chế anot $H_a\%$ được tính theo phương trình sau:

$$H_a\% = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_a + |\Delta E_c| + iR} \cdot 100\% \quad (5.98)$$

2) Sự hoạt động của pin ăn mòn kim loại bị khống chế bởi phản ứng catot (xem hình 5.15b) nếu sự phân cực catot $\Delta E_c^1 > \Delta E_c^2$; khi tăng phân cực catot $\Delta E_c^2 > \Delta E_c^1$ thì dòng ăn mòn bị giảm $i_{\text{am}}^2 < i_{\text{am}}^1$ đồng thời thế ăn mòn E_{am} dịch về phía thế cân bằng anot $\rightarrow E_{\text{cb}}^a$. Ví dụ kim loại kẽm bị ăn mòn trong môi trường H_2SO_4 . Mặt khác, nếu trong dung dịch có mặt chất ức chế làm tăng phân cực catot để giảm tốc độ ăn mòn thì được gọi là chất ức chế catot.

Vậy phần trăm ăn mòn điện hoá bị khống chế bởi quá trình catot $H_c\%$ được tính theo công thức sau:

$$H_c\% = \frac{\Delta E_c}{\Delta E_a + |\Delta E_c| + iR} \cdot 100\% \quad (5.99)$$

3) Nếu điện trở nội của môi trường ăn mòn trong pin ăn mòn rất lớn $R \rightarrow \infty$ thì dòng ăn mòn i_{am} rất nhỏ, sự phân cực catot và anot rất nhỏ, khi đó sự ăn mòn bị khống chế bởi điện trở $H_R\%$ được tính theo công thức:

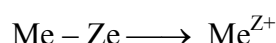
$$H_R\% = \frac{iR}{\Delta E_a + |\Delta E_c| + iR} \cdot 100\% \quad (5.100)$$

4) Ăn mòn phân cực anot và catot và điện trở của pin ăn mòn R không khác nhau quá nhiều thì sự ăn mòn điện hoá bị khống chế đồng thời bởi phân cực catot, anot, điện trở và gọi là khống chế hỗn hợp (xem hình 5.14).

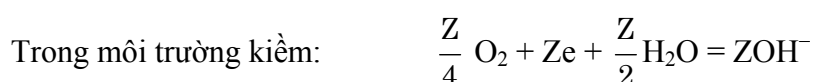
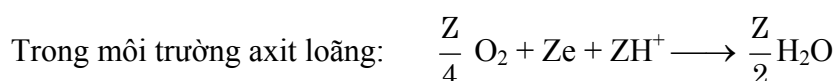
5.6 Ăn mòn điện hoá của kim loại bởi môi trường chất điện li có mặt oxi

Như đã biết, trong môi trường axit, sự ăn mòn kim loại bị khống chế bởi phản ứng catot khử ion H^+ tạo ra khí H_2 . Nếu trong môi trường ăn mòn gần trung tính có mặt oxi hoà tan (oxi từ không khí hoà tan vào dung dịch) thì tốc độ ăn mòn kim loại bị khống chế bởi giai đoạn khuếch tán oxi.

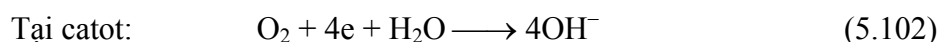
Về nguyên tắc, quá trình ăn mòn điện hoá xảy ra gồm hai quá trình: Tại anot xảy ra phản ứng hoà tan kim loại Me.



và đồng thời trên catot xảy ra phản ứng khử oxi hoà tan trong dung dịch:



Nếu kim loại sắt nhúng trong môi trường axit chứa oxi trong không khí hoà tan, sự ăn mòn điện hoá xảy ra:



Thế điện cực ứng với (5.102) ở trạng thái thuận nghịch bằng:

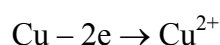
$$E_{cb(O_2)} = E^o + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (5.103)$$

Nếu $pH = 7$ và $t = 25^\circ C$, áp suất riêng của oxi trong nước bằng $P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$.

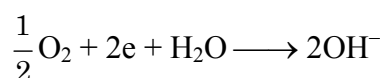
$$E_{cb(O_2)} = 0,81 \text{ V NHE}$$

Vậy trong môi trường ăn mòn có chứa oxi và phản ứng catot khử oxi chiếm ưu thế thì các kim loại có thế điện cực dương hơn thế tiêu chuẩn hydro và nhỏ hơn giá trị $+0,81 \text{ V}$ sẽ bị ăn mòn điện hoá tiêu thụ oxi.

Ví dụ khi nhúng kim loại Cu vào dung dịch H_2SO_4 loãng chứa oxi, khi đó đồng đóng vai trò là anot, xảy ra phản ứng (giả thiết $E_{Cu^{2+}/Cu}^o = +0,34 \text{ V}$):



Trên catot xảy ra phản ứng:





Đối với hệ sắt trong môi trường ăn mòn gần trung tính có mặt oxi xảy ra hai phản ứng (5.101) và (5.102). Nếu mật độ dòng trao đổi i_0 của phản ứng (5.102) có giá trị nhỏ, nghĩa là giai đoạn chuyển điện tích xảy ra chậm thì giai đoạn này khống chế động học khử oxi.

Tốc độ khử oxi theo phương trình (5.102) $i_{\text{C}(\text{O}_2)}$ bằng:

$$i_{\text{C}(\text{O}_2)} = -i_{\text{O}_2}^0 \frac{C_{\text{O}_2}^{\text{S}}}{C_{\text{O}_2}^0} \exp\left(-\beta_{\text{O}_2}^4 \frac{\eta_c}{RT}\right) \quad (5.104)$$

trong đó: $i_{\text{O}_2}^0$ - dòng trao đổi của phản ứng (5.102).

$C_{\text{O}_2}^{\text{S}}$ - nồng độ oxi trên bề mặt sắt điện cực.

$C_{\text{O}_2}^0$ - nồng độ oxi trong thể tích dung dịch.

Khi có sự phân cực catot lớn $\eta_c \geq \frac{RT}{ZF}$ thì nồng độ oxi trên bề mặt rất nhỏ $C_{\text{O}_2}^{\text{S}} \rightarrow 0$ và sinh ra sự phân cực nồng độ, dòng $i_{\text{C}(\text{O}_2)}$ được tính theo phương trình Fick I và bằng:

$$i_{\text{C}(\text{O}_2)} = -4FD_{\text{O}_2} \frac{C_{\text{O}_2}^0 - C_{\text{O}_2}^{\text{S}}}{\delta} \quad (5.105)$$

trong đó D_{O_2} là hệ số khuếch tán của oxi, δ là chiều dày lớp khuếch tán.

Khi $C_{\text{O}_2}^{\text{S}} \rightarrow 0$ thì (5.105) có dạng:

$$i_{\text{C}(\text{O}_2)} = i_d = -4FD_{\text{O}_2} \frac{C_{\text{O}_2}^0}{\delta} \quad (5.106)$$

trong đó i_d gọi là dòng giới hạn.

Sau khi chia (5.105) cho (5.106) ta có:

$$\frac{i_{\text{C}(\text{O}_2)}}{i_d} = 1 - \frac{C_{\text{O}_2}^{\text{S}}}{C_{\text{O}_2}^0} \quad (5.107)$$

hoặc:
$$\frac{C_{\text{O}_2}^{\text{S}}}{C_{\text{O}_2}^0} = 1 - \frac{i_{\text{C}(\text{O}_2)}}{i_d} \quad (5.108)$$

Kết hợp (5.108) và (5.104) ta có:

$$i_{\text{C}(\text{O}_2)} = -i_0 \left(1 - \frac{i_{\text{C}(\text{O}_2)}}{i_d}\right) \exp\left(-4 \frac{\beta_{\text{O}_2} F \eta_c}{RT}\right) \quad (5.109)$$

Sau khi biến đổi (5.109) ta có:

$$i_{C(O_2)} = - \frac{i_{O_2}^o \exp\left(-4 \frac{\beta_{O_2} F \eta_c}{RT}\right)}{1 - \frac{i_{O_2}^o}{i_d} \exp\left(-4 \frac{\beta_{O_2} F \eta_c}{RT}\right)} \quad (5.110)$$

và sau khi chia hai vế cho i_d ta có:

$$\frac{i_{C(O_2)}}{i_d} = - \frac{\frac{i_{O_2}^o}{i_d} \exp\left(-4 \frac{\beta_{O_2} F \eta_c}{RT}\right)}{1 - \frac{i_{O_2}^o}{i_d} \exp\left(-4 \frac{\beta_{O_2} F \eta_c}{RT}\right)} \quad (5.111)$$

Nếu sự phân cực catot η_c rất nhỏ và $\frac{i_{O_2}^o}{i_d}$ rất nhỏ thì số hạng $A = \frac{i_{O_2}^o}{i_d} \exp\left(-4 \frac{\beta_{O_2} F \eta_c}{RT}\right)$ của (5.111) rất nhỏ so với 1 và khi đó phương trình động học điện hóa khử oxi bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích, nghĩa là:

$$i_{C(O_2)} = -i_{O_2}^o \exp\left(-4 \frac{\beta_{O_2} F \eta_c}{RT}\right) \quad (5.112)$$

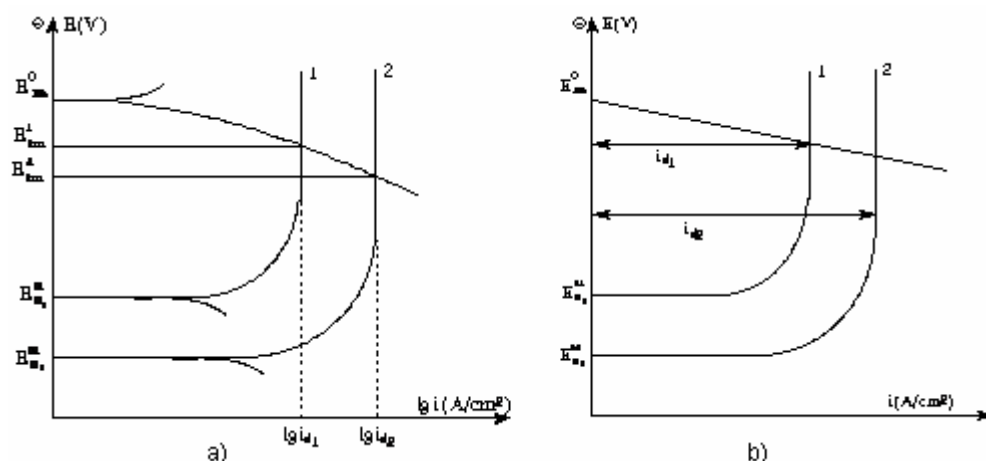
Ngược lại, khi có độ phân cực lớn $\eta_c \gg \frac{RT}{ZF}$ thì số hạng A rất lớn so với 1, từ (5.111) ta có:

$$i_{C(O_2)} = i_d \quad (5.113)$$

Trong trường hợp này động học điện hoá của sự khử oxi bị khống chế bởi giai đoạn khuếch tán chuyển oxi từ thể tích vào bề mặt điện cực.

Vậy:
$$i_{C(O_2)} = i_d = -4FD_{O_2} \frac{C_{O_2}^o}{\delta} = K C_{O_2}^o \quad (5.114)$$

trong đó K là hằng số.



Hình 5.16

a) Đường phân cực $E(V) - \lg i (A/cm^2)$ của hệ kim loại bị ăn mòn trong môi trường chất điện li có mặt oxi:

1. Lượng oxi hòa tan với nồng độ $C_{O_2(1)}$;
2. Lượng oxi hòa tan với nồng độ $C_{O_2(2)}$ và $C_{O_2(2)} > C_{O_2(1)}$.

b) Giảm đồ EVAN đối với hệ kim loại bị ăn mòn trong môi trường chất điện li chứa oxi với nồng độ $C_{O_2(1)} < C_{O_2(2)}$: 1. $C_{O_2(1)}$; 2. $C_{O_2(2)}$

Trong điều kiện D_{O_2} và δ không đổi thì dòng ăn mòn $i_{am} = i_{C(O_2)} = i_d$ phụ thuộc vào nồng độ oxi hoà tan trong môi trường ăn mòn.

Trên hình 5.16 trình bày sự phụ thuộc của thế phân cực $E(V)$ hoặc quá thế $\eta (V)$ vào $\lg i_{C(O_2)}$ đối với kim loại bị ăn mòn trong môi trường chất điện li có mặt oxi.

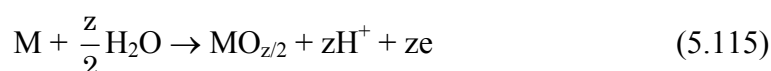
5.7 Sự thụ động hoá kim loại

5.7.1 Kim loại hoạt động và kim loại thụ động

Sự thụ động hoá kim loại là một hiện tượng quan trọng vì một số lớn các kim loại như Al, Mg, Ni, Cr, Mo, Ti, Zn, Fe và các hợp kim thép không gỉ, các hợp kim đặc biệt đều có khả năng thụ động trong môi trường ăn mòn.

Những kim loại và hợp kim bị thụ động là nhờ sự tồn tại màng mỏng oxit cỡ nanomet trên bề mặt kim loại hoặc còn gọi là lớp phim thụ động có tác dụng ngăn cách bề mặt kim loại với môi trường ăn mòn, vì thế tốc độ ăn mòn kim loại bị giảm đi đáng kể.

Khi kim loại tiếp xúc với dung dịch chất điện li tại khoảng thế đủ dương xảy ra phản ứng anot:



và trên bề mặt tạo màng oxit, kim loại đi vào trạng thái thụ động.

Ngược lại, các kim loại hoạt động khi hoà tan vào dung dịch chất điện li gắn liền với sự chuyển điện tích trên bề mặt giới hạn pha kim loại - chất điện li. Các ion kim loại được tạo ra và di chuyển vào dung dịch bị hydrat hoá hoặc tạo thành các hợp chất phức.



Động học của sự hoà tan anot này tuân theo phương trình Butler - Volme, mật độ dòng anot tăng theo sự dịch chuyển thế về phía dương.

Kim loại thụ động cũng bị hoà tan thành ion kim loại và chúng bị di chuyển qua màng thụ động đến mặt giới hạn tiếp xúc với dung dịch chất điện li, sau đó đi vào dung dịch và tồn tại ở dạng hydrat.

Cần lưu ý rằng sự hoà tan một kim loại trong vùng hoạt động và vùng thụ động có thể tạo ra các ion có số oxi hoá khác nhau (bảng 5.1).

Bảng 5.1. Dạng ion các kim loại hoà tan hoạt động và thụ động

Kim loại	Hoà tan hoạt động	Hoà tan thụ động
Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Ni	Ni ²⁺	Ni ³⁺
Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺

Thông thường, tốc độ hoà tan kim loại trong miền thụ động rất nhỏ so với sự hoà tan trong vùng hoạt động.

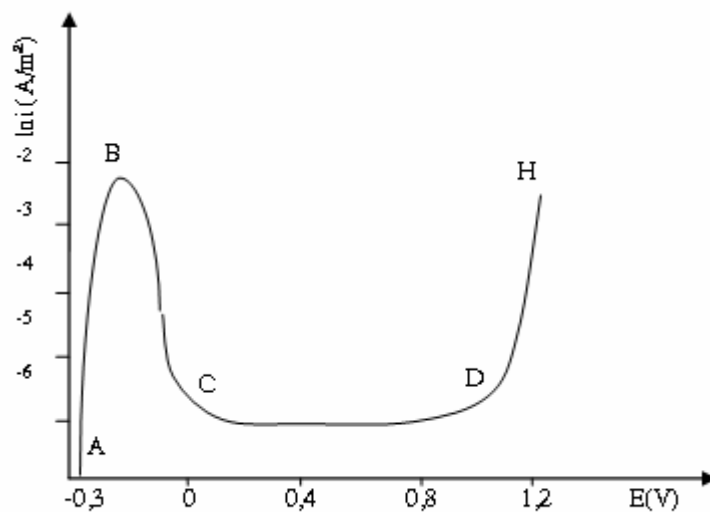
5.7.2 Các phương pháp thụ động hoá kim loại

Có hai phương pháp đưa kim loại từ trạng thái hoạt động sang trạng thái thụ động:

- Sự phân cực anot kim loại trong môi trường chất điện li bằng dòng ngoài.
- Nhúng kim loại vào dung dịch chất điện li đã có sẵn các chất oxi hoá thích hợp (có cặp oxi hoá khử có điện thế khá dương nằm trong khoảng thụ động).

5.7.2.1 Sự thụ động hoá kim loại bằng dòng ngoài

Ví dụ: Khi phân cực anot kim loại thép Fe-17Cr trong dung dịch H₂SO₄ 0,5M thu được đường phân cực anot gồm các miền hoà tan hoạt động và thụ động (xem hình 5.17)

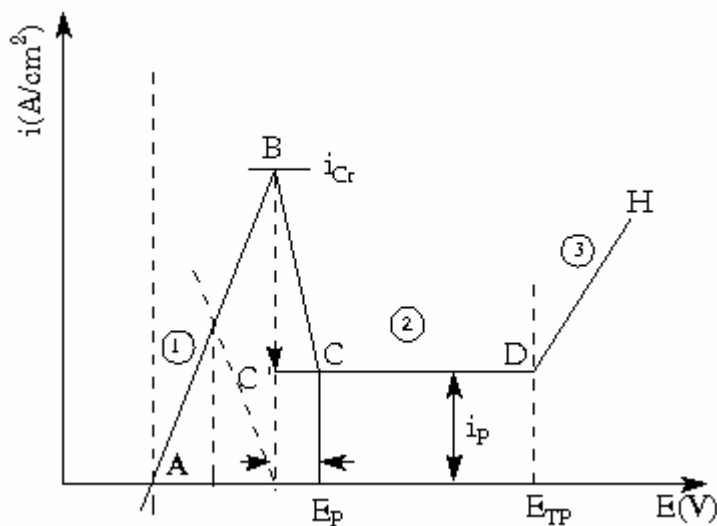


Hình 5.17

Đường phân cực anot thép Fe-17Cr trong H_2SO_4 0,5M

Trên hình (5.17) cho thấy vùng AB - hoà tan hoạt động, vùng CD - miền thụ động và DH - miền quá thụ động.

Để dễ dàng giải thích đường phân cực anot có thụ động của kim loại trong môi trường axit, ta dùng đồ thị mô phỏng được trình bày trên hình (5.18).



Hình 5.18

Đường phân cực anot kim loại trong môi trường chất điện li có hình thành vùng thụ động

1. AB - Vùng hoạt động; 2. CD - Vùng thụ động; 3. DH - Vùng quá thụ động;
BC - Vùng chuyển tiếp đi vào thụ động.

Bằng sự phân cực dòng ngoài, AB ứng với vùng hoà tan hoạt động, ion kim loại từ kim loại đi vào dung dịch, động học hoà tan kim loại tuân theo quy luật động học điện hoá trao đổi điện tích theo phương trình Butler-Volme.

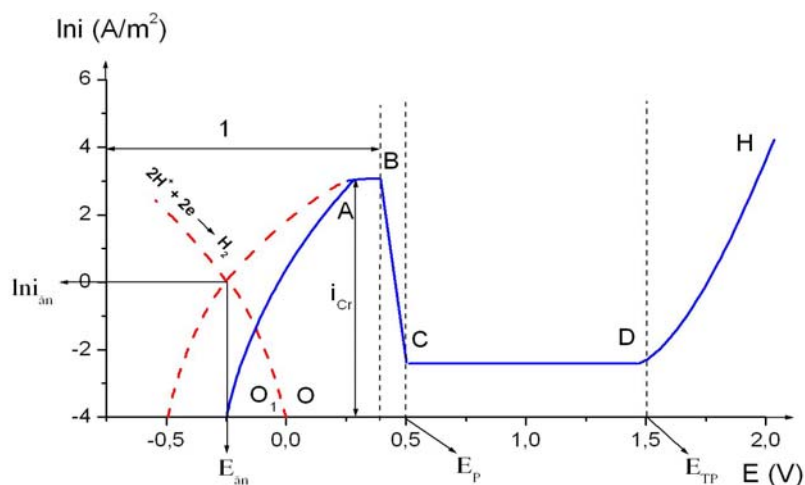
Tại điểm B đạt dòng cực đại của sự hoà tan còn gọi là dòng tới hạn i_{Cr} , tại đó lượng sản phẩm ăn mòn lớn được lưu lại trên bề mặt điện cực bắt đầu chuyển kim loại vào trạng thái thụ động. Nếu sự giảm dòng đột ngột rất lớn khi dịch chuyển thế về phía dương thì đường BC gần như thẳng góc với đường CD, khi đó thế tại điểm B gọi là thế bắt đầu thụ động. Trong thực tế góc \widehat{BCD} thường lớn hơn 90° , khi đó xuất hiện vùng chuyển tiếp BC và độ dốc của đường BC nhỏ hơn độ dốc đường BC', tại C ứng với thế E_P gọi là thế thụ động và có dòng thụ động tương ứng là i_P . Dòng i_P này rất nhỏ.

Tại điểm D ứng với thế E_{TP} gọi là thế quá thụ động, tại đó kết thúc trạng thái thụ động và bắt đầu có sự hoà tan quá thụ động nếu dịch chuyển thế về phía dương lớn hơn thế E_{TP} . Đoạn thẳng DH ứng với sự hoà tan quá thụ động, sự hoà tan này thường không đồng đều và xuất hiện dạng ăn mòn lỗ và khi đó thế quá thụ động còn được gọi là thế đánh thủng màng. Tùy theo điều kiện cụ thể mà thế E_{TP} có thể dương hoặc âm hơn thế giải phóng oxy.

Vậy một kim loại hoặc một hợp kim có tính thụ động cao nghĩa là màng bảo vệ chặt xít có điện trở lớn hơn trong môi trường khảo sát, khi đó đường phân cực anot của hệ đó thoả mãn một số yếu tố sau:

- Giá trị dòng i_{Cr} và i_P rất nhỏ, không xuất hiện miền hoà tan hoạt động.
- Vùng thụ động CD càng rộng càng tốt, nghĩa là E_P dịch về phía âm và E_{TP} dịch về phía càng dương càng tốt.

Sau đây nêu ví dụ về đường thụ động của kim loại sắt trong dung dịch H_2SO_4 0,5M (xem hình 5.19).

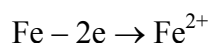


Hình 5.19

Đường phân cực anot của sắt trong dung dịch H_2SO_4 0,5M xuất hiện miền thụ động

Trên hình (5.19) cho thấy :

Vùng (1) gọi là miền hoạt động, theo đường O_1A sắt bị hoà tan theo phản ứng:



Động học hoà tan sắt được khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích. Tốc độ hoà tan sắt xảy ra rất lớn với mật độ dòng khoảng $2 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$ và hình thành sản phẩm FeSO_4 , lượng sản phẩm lớn không khuếch tán kịp vào dung dịch, khi đó động học được khống chế bởi sự khuếch tán được thể hiện trên đoạn AB.

Tại giá trị thế dương hơn +0,5 V một chút thôi, mật độ dòng giảm đột ngột khoảng 10^5 lần so với mật độ dòng i_{Cr} vì trên bề mặt sắt tạo màng thụ động theo phản ứng:



Trong miền thụ động CD giá trị mật độ dòng rất nhỏ và không phụ thuộc vào thế điện cực, và tốc độ hoà tan rất chậm của màng được khống chế bởi phản ứng:



Màng thụ động Fe_2O_3 rất mỏng, cỡ 50 Å.

Nếu ngắt dòng điện phân cực từ dòng ngoài giá trị thế từ vùng thụ động CD dịch chuyển về phía âm một cách tự diễn biến và màng thụ động bị hoà tan dần do oxit phản ứng với ion H^+ . Tại giá trị thế mà màng thụ động bắt đầu bị hoà tan gọi là thế Flade. Thường giá trị thế Flade E_F gần trùng với thế thụ động E_p và nằm trong vùng chuyển tiếp BC.

Nếu dịch chuyển thế về phía dương hơn thế cân bằng oxi - E_{O_2} thì trên điện cực xảy ra sự phân hủy H_2O giải phóng oxi:

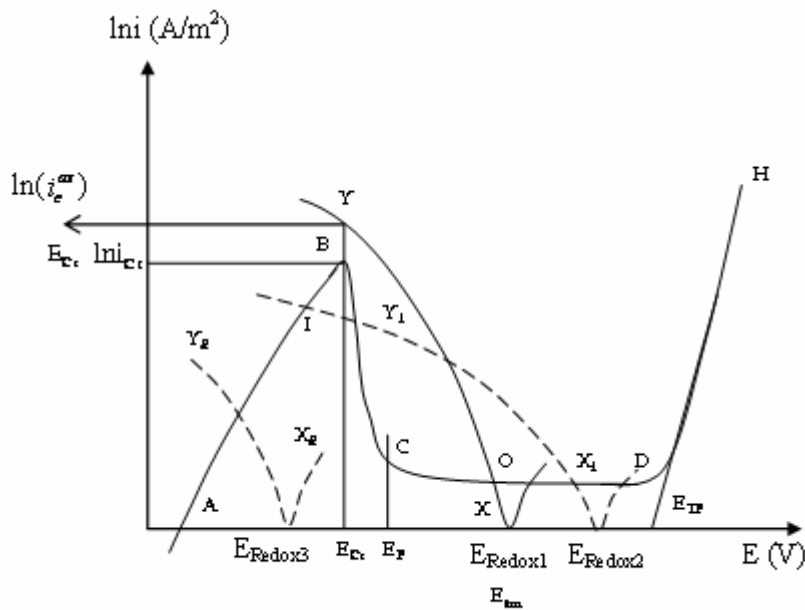


đồng thời có thể xảy ra phản ứng:



5.7.2.2 Sự thụ động hoá tự diễn biến - thụ động hoá hoá học

Ngoài phương pháp áp dòng ngoài để phân cực anot đưa kim loại vào trạng thái thụ động, sự thụ động hoá kim loại còn xảy ra khi nhúng kim loại vào dung dịch nước chứa chất oxi hoá mà thế cân bằng của hệ oxi hoá này E_{Redox} dương hơn thế thụ động E_p (xem hình 5.20).



Hình 5.20

Đường phân cực của hệ ăn mòn kim loại tái thụ động

Nhánh phân cực catot XY của hệ oxi hoá khử cắt đường phân cực anot hoà tan kim loại thụ động ABCD tại điểm O nằm trong vùng thụ động. Tại đó $E_{\text{âm}}$ chính bằng E_{Redox} và mật độ dòng ăn mòn chính bằng dòng thụ động. Trong điều kiện đó kim loại hoàn toàn bị thụ động.

Vậy trong môi trường có sẵn một hệ oxi hoá khi kim loại nhúng vào và sự thụ động hoá diễn ra một cách tự diễn biến nếu:

$$E_{\text{âm}} = E_{\text{Redox}} > E_p \quad (5.121)$$

và
$$\left(i_c^{\text{ox}}\right)_{E_{\text{Cr}}} > i_{\text{Cr}} \quad (5.122)$$

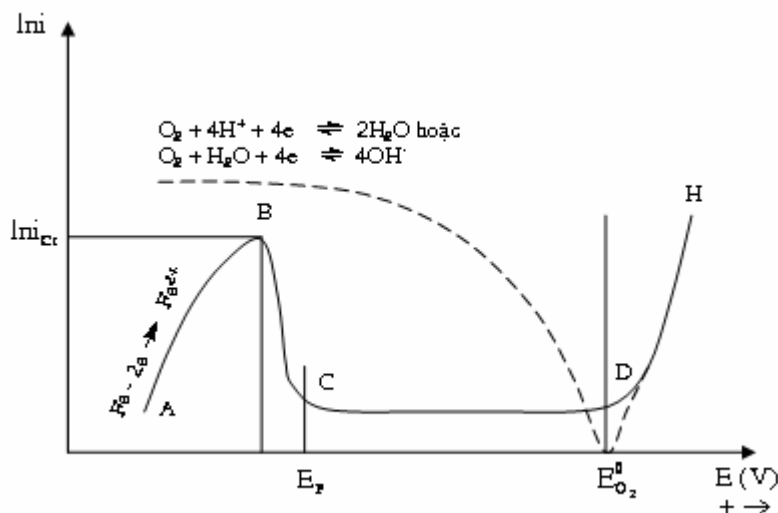
Nếu thiếu một trong hai điều kiện (5.121) và (5.122) thì kim loại không thể bị thụ động được.

Trên hình (5.20) hệ oxi hoá có thế điện cực $E_{\text{Redox2}} > E_p$, đường phân cực catot của hệ X_1Y_1 cắt đường phân cực anot kim loại ABCD tại điểm I ứng với dòng hoà tan lớn. Vậy kim loại không tồn tại ở trạng thái thụ động và còn gọi là sự thụ động không bền vững.

Tương tự trên hình (5.20) đối với hệ oxi hoá khử có thế điện cực $E_{\text{Redox3}} < E_p$, đường phân cực catot của hệ X_2Y_2 cắt đường phân cực anot kim loại ABCD tại P có dòng ăn mòn lớn. Vậy kim loại không thể tồn tại ở trạng thái thụ động vì không đáp ứng được các điều kiện (5.121) và (5.122).

Ví dụ 1: Thép trong dung dịch pH > 10 có mặt oxi và không có các anion halogen dễ dàng bị thụ động (thép trong bê tông).

Trên hình (5.21) cho thấy thế cân bằng của oxi $E_{\text{Redox}} = E_{\text{O}_2}^\circ = +1,23 \text{ V}$ (NHE) rất dương so với E_P . Vì thế dễ dàng đưa kim loại vào trạng thái thụ động và đáp ứng các điều kiện (5.121) và (5.122).

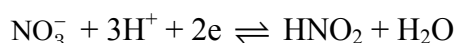


Hình 5.21

Sự phụ thuộc của lni vào $E(V)$ đối với hệ kim loại bị ăn mòn tự tạo ra thụ động trong môi trường có mặt oxi với $E_{\text{O}_2}^\circ > E_P$

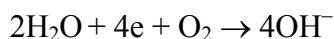
Ví dụ 2: Sắt bị thụ động trong axit HNO_3 đặc với tỉ trọng 1,42 (kg/l).

Phản ứng oxi hoá khử:

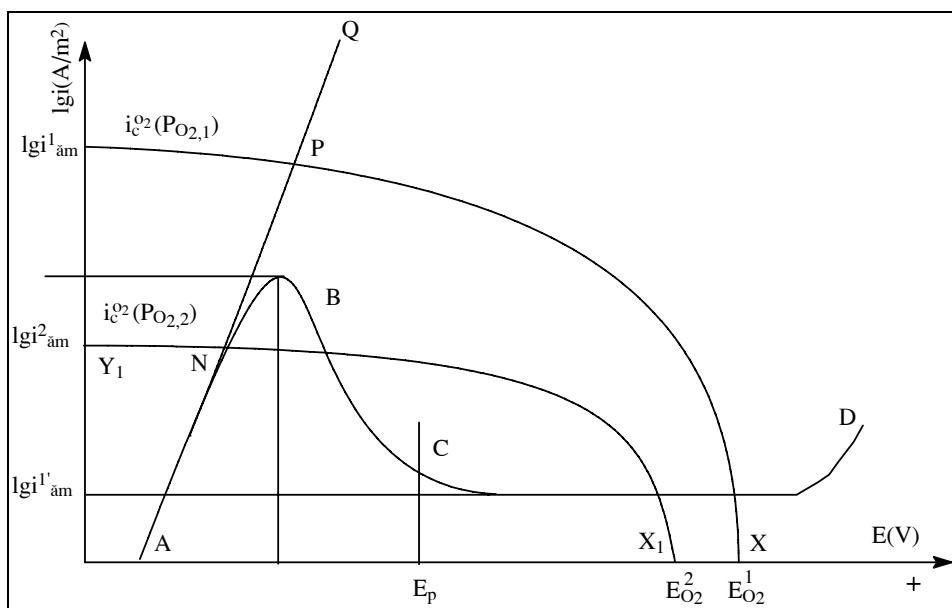


Giá trị thế tiêu chuẩn $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^\circ = 0,94 \text{ V}$. Giá trị này lớn hơn E_P và hệ này thỏa mãn các điều kiện (5.121) và (5.122), kim loại rất dễ dàng đi vào trạng thái thụ động vì tốc độ khử của chất oxi hoá NO_3^- rất lớn, điện thế E_{am} gần trùng với thế oxi hoá khử E_{Redox} .

Ví dụ 3: Đối với hệ pin thông khí, bình thường khi nồng độ oxi càng lớn thì tốc độ ăn mòn càng lớn, vì phản ứng khử xảy ra càng dễ dàng.



Song tại vùng giàu oxi tốc độ ăn mòn lớn, lượng sản phẩm OH^- cũng lớn. Khi nồng độ OH^- tăng, tại vùng giàu oxi dễ dàng sinh ra trạng thái thụ động dẫn đến sự giảm tốc độ ăn mòn kim loại. Trong trường hợp này vùng nghèo oxi tốc độ ăn mòn kim loại lại lớn hơn so với vùng giàu oxi (xem hình 5.22).



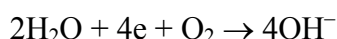
Hình 5.22

Đường phân cực $\ln i - E(V)$ của hệ ăn mòn kim loại pin thông khí oxi có hình thành màng thụ động

Với $P_{O_2,1} > P_{O_2,2}$, $i_{am}^1 > i_{am}^2$ khi tạo thụ động $i_{am}^2 > i_{am}^1$.

Đường AQ - phân cực anốt ứng với sự hoà tan kim loại ở vùng hoạt động cắt đường XY - đường cong phân cực catot của điện cực oxi có nồng độ là $P_{O_2,1}$ lớn tại điểm P, khi đó sinh ra dòng ăn mòn i_{am}^1 lớn. Tương tự tại chỗ có nồng độ oxi thấp $P_{O_2,2}$, đường phân cực catot tiêu thụ oxi trong quá trình ăn mòn X_1Y_1 cắt đường AQ tại N. Tại đó có dòng ăn mòn i_{am}^2 nhỏ. Vậy tại vùng có áp suất hoà tan khí oxi càng lớn thì tốc độ ăn mòn kim loại (thép) càng lớn.

Mặt khác, tại điểm P có dòng ăn mòn, phản ứng:



xảy ra với tốc độ lớn.

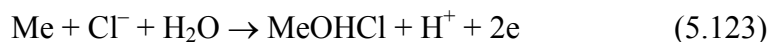
Kiểm hoá vùng bị ăn mòn và dễ dàng gây ra hiện tượng thụ động (đối với thép) và khi đó dòng ăn mòn bị giảm từ $i_{am}^1 \rightarrow i_{am}^{1'}$. Trong điều kiện đó tại chỗ có áp suất P_{O_2} nhỏ lại có tốc độ ăn mòn lớn hơn tại chỗ có áp suất P_{O_2} lớn, nghĩa là:

$$i_{am}^2 > i_{am}^{1'}$$

Màng thụ động trên bề mặt kim loại có chiều dày cỡ nanomet, vì vậy việc xác định thành phần và cấu trúc màng là hoàn toàn không đơn giản. Đa số màng thụ động có khả năng dẫn điện trừ trường hợp màng thụ động trên kim loại nhôm và titan tinh khiết không dẫn điện và không có vùng quá thụ động trên đường phân cực anốt.

Cần phải lưu ý rằng trên bề mặt kim loại được thụ động hoàn toàn song vẫn có thể xảy ra hiện tượng ăn mòn cục bộ do sự phá huỷ màng một cách cục bộ bằng phương pháp hoá học hoặc cơ học. Ví dụ trong môi trường có mặt các ion halogen Cl^- , Br^- , I^- .

Tại chỗ khuyết tật trên màng thụ động xảy ra phản ứng:



và dẫn đến sự axit hoá cục bộ ngăn cản sự tái thụ động. Tốc độ ăn mòn tại các chỗ khuyết tật xảy ra với tốc độ lớn dẫn đến sự ăn mòn điểm (pitting corrosion).

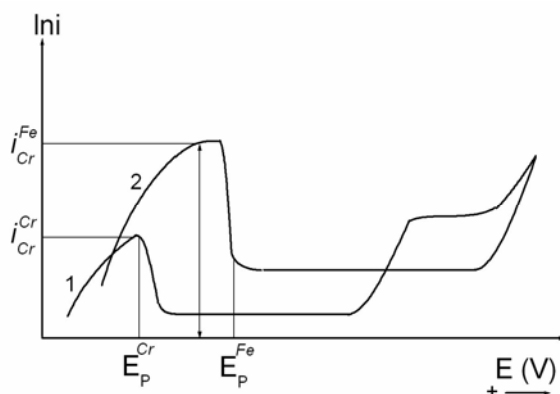
5.7.3 Hợp kim và sự thụ động hoá

Khác với kim loại nguyên chất, các hợp kim có độ bền cơ học cao, song hợp kim cũng có khả năng chống ăn mòn cao được thể hiện bằng khả năng thụ động cao của chúng.

Như đã biết trong cùng một môi trường, kim loại nào có dòng tới hạn i_{Cr} càng nhỏ và thế bắt đầu thụ động càng âm thì càng dễ dàng bị thụ động.

Ví dụ trong môi trường axit H_2SO_4 1N, kim loại crom dễ dàng đi vào trạng thái thụ động hơn là sắt (xem hình 5.23) vì $i_{Cr}^{Fe} > i_{Cr}^{Cr}$ và $E_p^{Cr} < E_p^{Fe}$.

Vì vậy người ta chế tạo hợp kim sắt-crom FeCr hoặc FeCrNi nhằm mục đích nâng cao độ bền chống ăn mòn của thép. Nếu thép có chứa thành phần Cr lớn hơn 12% được gọi là thép không gỉ, thép này dễ dàng đi vào trạng thái thụ động khi tiếp xúc với nước có mặt không khí.

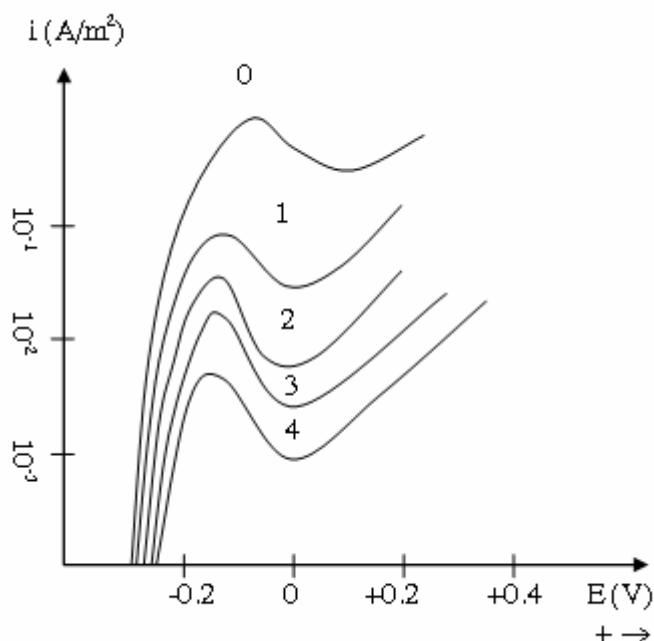


Hình 5.23

Đường phân cực anốt có miền thụ động trong H_2SO_4 1N

1 - Kim loại crom; 2 - Kim loại sắt

Tất nhiên thành phần hợp kim có ảnh hưởng đến mật độ dòng thụ động i_p . Ví dụ khi tăng hàm lượng molipden trong thép không gỉ thì khả năng thụ động tăng lên nghĩa là dòng i_p giảm (xem hình 5.24).



Hình 5.24

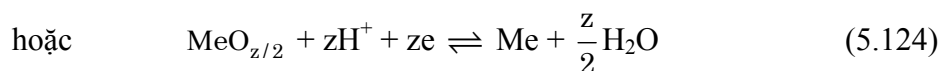
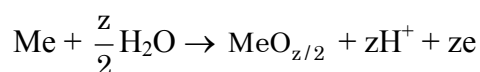
Đường phân cực anot của hợp kim Fe13Cr_xMo trong dung dịch HCl 1M

0 - Fe13Cr ; 1 - Fe13Cr1Mo ; 2 - Fe13Cr2Mo ; 3 - Fe13Cr3,5Mo ; 4 - Fe13Cr5Mo.

(Chi tiết về vấn đề hợp kim sẽ được nghiên cứu trong phần kim loại học).

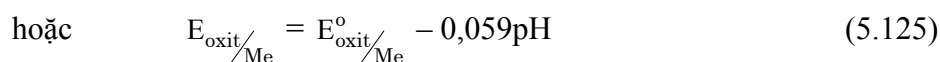
Ngoài thành phần của hợp kim có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng thụ động của kim loại, cũng cần phải lưu ý pH của môi trường, các tạp chất có mặt trong môi trường có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng thụ động của kim loại.

Kim loại đi vào trạng thái thụ động trong môi trường ăn mòn thì thể của kim loại oxit tiếp xúc với môi trường ăn mòn được tính theo phản ứng:



Ở 25°C giá trị thế điện cực oxit viết cho phản ứng (5.124) có dạng:

$$E_{\text{oxit}/\text{Me}} = E_{\text{oxit}/\text{Me}}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$



Giá trị $E_{\text{oxit}/\text{Me}}^{\circ}$ thay đổi theo bản chất của kim loại. Ví dụ:

$$E_{\text{oxitCr}/\text{Cr}}^{\circ} < E_{\text{oxitNi}/\text{Ni}}^{\circ} < E_{\text{oxitFe}/\text{Fe}}^{\circ}$$

Kim loại đi vào trạng thái thụ động thì thế thụ động E_p phải dương hơn thế thuận nghịch của hệ oxit kim loại và kim loại - $MeO_{z/2}/Me$ (oxit/Me).

Giá trị thế tiêu chuẩn của hệ điện cực oxit được trình bày trên bảng (5.2).

Thế tiêu chuẩn oxit có giá trị càng thấp, sự hình thành càng dễ dàng khi dung dịch có mặt proton, nghĩa là càng dễ dàng bị thụ động và nếu độ bền chống ăn mòn càng cao thì màng thụ động có tính bảo vệ chống ăn mòn càng cao. Ví dụ màng oxit trên kim loại Cr, Ti, Ta...

Mặt khác, theo phương trình (5.125) thế $E_{\text{oxit}/Me}$ giảm khi pH tăng và khi đó sự phụ thuộc của thế oxit vào pH có thể ngoại suy được thế tiêu chuẩn $E_{\text{oxit}/Me}^{\circ}$. Có những trường hợp giá trị $E_{\text{oxit}/Me}^{\circ}$ ngoại suy không trùng với các giá trị trong bảng (5.2) nêu trên. Sự khác biệt này có thể giải thích bằng sự khác biệt về hệ số tỉ lượng của kim loại và oxit tính theo công thức và oxit kim loại được hình thành trong suốt quá trình tạo màng thụ động.

Bảng 5.2. Các giá trị ΔG° tiêu chuẩn tạo oxit

Dạng oxit	ΔG° (kJ/mol)	E° (V)
Ti ₂ O ₃ (hidrat)	-1388,0	-1,169
Al ₂ O ₃	-1154,9	-0,766
Ta ₂ O ₅	-1912,1	-0,753
Cr ₂ O ₃	-1058,0	-0,599
ZnO	-318,3	-0,420
MoO ₂	-533,0	-0,152
Fe ₃ O ₄ (manhetit)	-1016,5	-0,087
Fe ₂ O ₃ (hematit)	-742,2	-0,053
FeO	-246,14	-0,041
NiO	-216,0	0,110
MoO ₃	-688,0	0,075
PbO (hidrat hex)	-183,7	0,277
CrO ₃	-510,0	0,348
Pb ₃ O ₄	-616,2	0,431
Cu ₂ O	-148,1	0,462
CuO	-319,0	0,535

5.7.4 Thuyết thụ động hoá

Ngày nay tồn tại *hai* lý thuyết giải thích hiện tượng thụ động hoá:

Thuyết tạo màng: Theo lý thuyết này sự thụ động hoá của kim loại trong môi trường chất điện li là do sự tạo màng (hình thành pha mới trên bề mặt giới hạn pha kim loại và dung dịch chất điện li) trên bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Độ dày của màng thụ động cỡ một vài nanomet đến cỡ vài chục nanomet. Có tác giả cho rằng chiều dày màng thụ động tăng theo độ dịch chuyển thế về phía dương. Ví dụ màng thụ động Cr trong dung dịch H_2SO_4 tăng từ 0,5 đến 4,5 nm khi tăng thế.

Thuyết hấp phụ: Các tác giả A.N. Frumkin, Ia.M. Koloturkin... đã cho rằng sự thụ động kim loại trong môi trường ăn mòn là do sự hấp phụ của oxi trên bề mặt kim loại. Ví dụ oxi hấp phụ trên platin một lượng rất nhỏ, platin đã bị thụ động và bền vững chống ăn mòn với môi trường xâm thực. Sự hấp phụ oxi trên các tâm hoạt động có trên bề mặt kim loại (có khi chỉ cần 1% diện tích) làm cho kim loại bị thụ động.

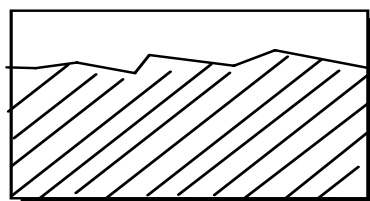
Chương 6

Các dạng ăn mòn

Hiện tượng ăn mòn kim loại do môi trường gây ra rất đa dạng và phức tạp, có thể tạm phân thành các loại sau đây.

1.11 Ăn mòn đều

Dạng ăn mòn này rất phổ biến (xem hình 6.1) với những đặc điểm sau: tốc độ ăn mòn ở mọi chỗ trên bề mặt gần bằng nhau. Ví dụ thép đặt trong môi trường H_2SO_4 . Để đánh giá tốc độ ăn mòn này người ta thường sử dụng phương pháp trọng lượng ($g/cm^2 \cdot giờ$) hoặc dựa vào độ giảm chiều dày của mẫu thí nghiệm $P_{mm}/năm$ hoặc mA/cm^2 .



Hình 6.1

Dạng ăn mòn đều

1.12 Ăn mòn cục bộ

Dạng ăn mòn này xảy ra ưu tiên tại một số phần diện tích bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Hiện tượng ăn mòn cục bộ này cũng rất phổ biến và rất đa dạng, có thể chia thành các loại sau:

1.12.1 Ăn mòn tiếp xúc (còn gọi là ăn mòn Ganvanic)

Khi có hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau hoặc hợp kim có thành phần khác nhau tiếp xúc với môi trường chất điện li sinh ra hiện tượng ăn mòn tiếp xúc. Quá trình ăn mòn diễn ra như là sự hoạt động của một pin điện khép kín mạch. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào hiệu số điện thế ăn mòn (xem bảng 6.1) của hai kim loại trong dung dịch chất điện li và ngoài ra nó còn phụ thuộc vào một số yếu tố khác như điện trở của dung dịch chất điện li, pH, nhiệt độ môi trường

Bảng 6.1 Giá trị thế ăn mòn E_{am} của một số kim loại trong nước biển nhân tạo ở $25^\circ C$

Kim loại	Ni	Cu	Thép cacbon	Al 99%	Zn	Mg
----------	----	----	-------------	--------	----	----

$E_{\text{âm}}(\text{NHE})$	0,046	0,01	-0,335	$\bar{0,667}$	$\bar{0,809}$	$\bar{1,355}$
-----------------------------	-------	------	--------	---------------	---------------	---------------

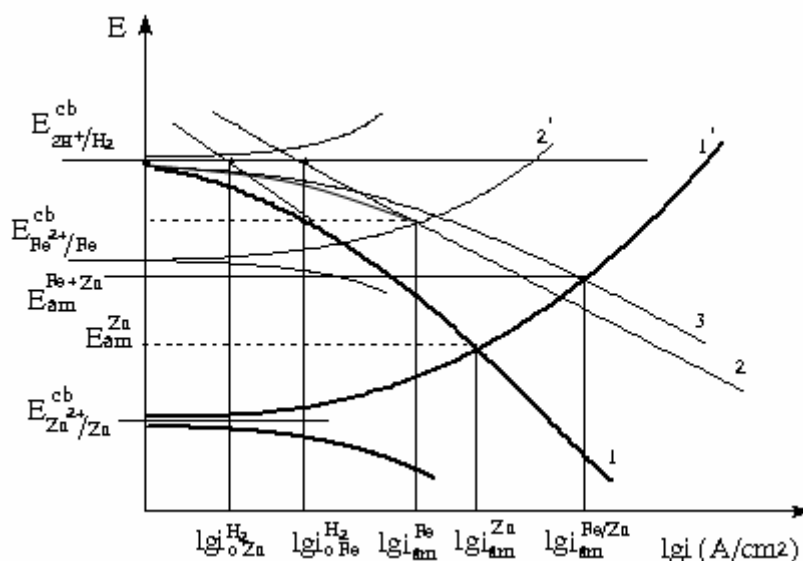
Một số trường hợp xảy ra ăn mòn galvanic:

+ Các đỉnh ốc vít hoặc các tấm thép mạ kẽm trong môi trường chất điện li, kẽm có điện thế âm hơn kim loại nền và sẽ dễ dàng bị ăn mòn theo cơ chế galvanic.

+ Các ốc vít bằng thép sẽ bị ăn mòn khi tiếp xúc với các vật liệu đồng thau trong môi trường nước biển.

Trên cơ sở đó đường cong phân cực có thể giải thích hiện tượng ăn mòn tiếp xúc cho một số trường hợp sau đây:

Ví dụ 1: Hệ tiếp xúc của Fe và Zn trong môi trường axit H_2SO_4 loãng không có oxi.



Hình 6.2

Các đường phân cực của hệ ăn mòn tiếp xúc Fe-Zn trong môi trường axit H_2SO_4 loãng không có oxi

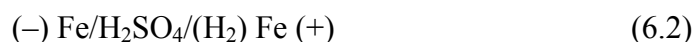
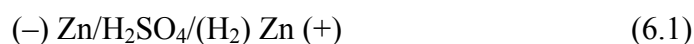
1- Đường phân cực catốt thoát H_2 trên kẽm; 1'- Đường phân cực hoà tan kẽm;

2- Đường phân cực catốt thoát H_2 trên sắt; 2'- Đường phân cực hoà tan sắt;

3- Đường phân cực thoát H_2 trên sắt và kẽm

Khi Zn tiếp xúc với thép (Fe) trong môi trường axit H_2SO_4 loãng không có oxi sẽ tồn tại các pin điện sau đây:

+ Nếu Zn và Fe không tiếp xúc ta có hai pin tách rời nhau:



Đối với pin (6.1) khi hoạt động ta có dòng $i_{\text{âm}}^{\text{Zn}}$ của kẽm bằng: $i_{\text{âm}}^{\text{Zn}} = i_a^{\text{Zn}} = i_{c,\text{Zn}}^{\text{H}_2}$ ứng với thế ăn mòn $E_{\text{âm}}^{\text{Zn}}$.

Tương tự đối với pin (6.2), tại vùng anot sắt bị hòa tan và cũng giải phóng hydro trên vùng anot, vậy tại $E_{\text{âm}}^{\text{Fe}}$ ta có $i_{\text{âm}}^{\text{Fe}} = i_{\text{a}}^{\text{Fe}} = i_{\text{c,Fe}}^{\text{H}_2}$.

Khi so sánh sự hoạt động của hai pin (6.1) và (6.2) cho thấy dòng ăn mòn của Zn $i_{\text{âm}}^{\text{Zn}}$ lớn hơn dòng ăn mòn của sắt $i_{\text{âm}}^{\text{Fe}}$, điều này là do trong môi trường axit kẽm hoạt động hơn sắt.

Nếu ta giả thiết dòng $i_{\text{o,Zn}}^{\text{H}_2} = i_{\text{o,Fe}}^{\text{Fe}}$ thì dòng ăn mòn của kẽm còn lớn hơn so với sắt rất nhiều.

+ Nếu sắt và kẽm tiếp xúc với nhau ta xem hệ còn lại một pin, khi đó vùng catot trên cả hai vật liệu đều thoát khí hydro. Vậy $E_{\text{âm}}$ tại chỗ tiếp xúc của hai kim loại được kí hiệu là $E_{\text{âm}}^{\text{Zn+Fe}}$ ứng với dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}^{\text{Zn+Fe}}$ và tổng dòng ăn mòn của hai kim loại kẽm và sắt hoặc bằng tổng dòng ăn mòn $i_{\text{c}}^{\text{H}_2}$ trên hai kim loại (xem hình 6.2). Giá trị này lớn hơn dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}^{\text{Zn}}$ hoặc $i_{\text{âm}}^{\text{Fe}}$.

$$i_{\text{âm}}^{\text{Zn+Fe}} = i_{\text{âm}}^{\text{Zn}} + i_{\text{âm}}^{\text{Fe}} = i_{\text{c,Zn}}^{\text{H}_2} + i_{\text{c,Fe}}^{\text{H}_2} \tag{6.3}$$

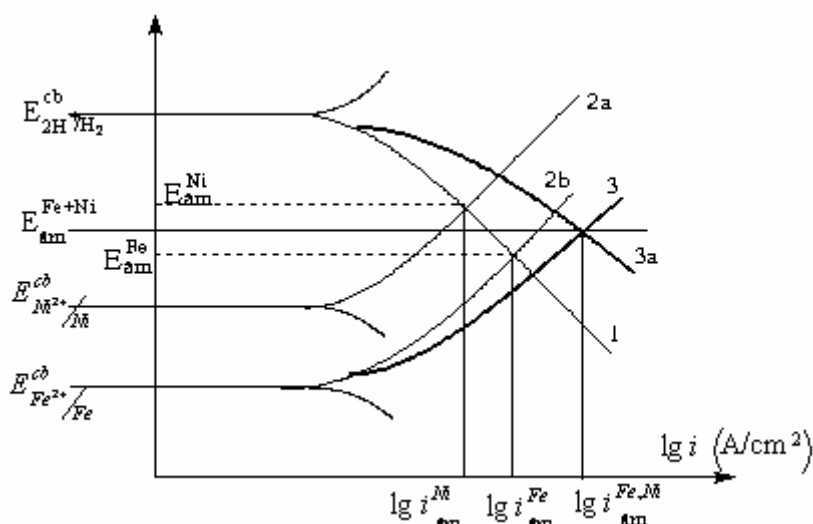
Ví dụ 2: Hệ tiếp xúc của Fe và Ni trong môi trường H_2SO_4 loãng không có oxi và giả thiết rằng tốc độ phản ứng giải phóng hydro trên hai kim loại bằng nhau.

Trên hình 6.3 cho thấy trong môi trường H_2SO_4 loãng tốc độ ăn mòn Ni nhỏ hơn tốc độ ăn mòn của Fe. Trên hình cũng cho thấy: Khi kim loại Ni tiếp xúc với Fe thì thế ăn mòn $E_{\text{âm}}^{\text{Ni+Fe}}$ nằm giữa 2 giá trị thế ăn mòn riêng biệt của sắt và niken, nghĩa là:

$$E_{\text{âm}}^{\text{Fe}} < E_{\text{âm}}^{\text{Ni+Fe}} < E_{\text{âm}}^{\text{Ni}}$$

và
$$i_{\text{âm}}^{\text{Ni+Fe}} = i_{\text{c,Fe}}^{\text{H}_2} + i_{\text{c,Ni}}^{\text{H}_2} = i_{\text{âm}}^{\text{Ni}} + i_{\text{âm}}^{\text{Fe}}$$

và
$$i_{\text{âm}}^{\text{Ni+Fe}} > i_{\text{âm}}^{\text{Fe}} > i_{\text{âm}}^{\text{Ni}}$$



Hình 6.3

Các đường phân cực của hệ ăn mòn tiếp xúc Ni+Fe trong dung dịch H_2SO_4 loãng không có oxi

- 1- Đường phân cực thoát H_2 trên sắt và niken; 2a- Đường phân cực anốt hoà tan niken.
 2b- Đường phân cực hoà tan sắt; 3- Đường phân cực anốt hoà tan đồng thời niken và sắt;
 3a- Đường phân cực catốt thoát H_2 đồng thời trên niken và sắt

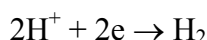
Ví dụ 3: Hệ tiếp xúc gồm một kim loại bị ăn mòn được ghép với một điện cực không bị ăn mòn (vật liệu trơ - ví dụ Pt, cacbon, v.v...).

Xét hệ kẽm tiếp xúc với Pt (Zn-Pt) được đặt trong môi trường H_2SO_4 loãng.

Pin ăn mòn tương tự pin điện: $(-) Zn / H_2SO_4 / Pt / Zn (+)$ (6.4)

Tại anot kẽm bị hoà tan: $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

Đồng thời tại vùng catốt ion H^+ được khử thành khí H_2 :

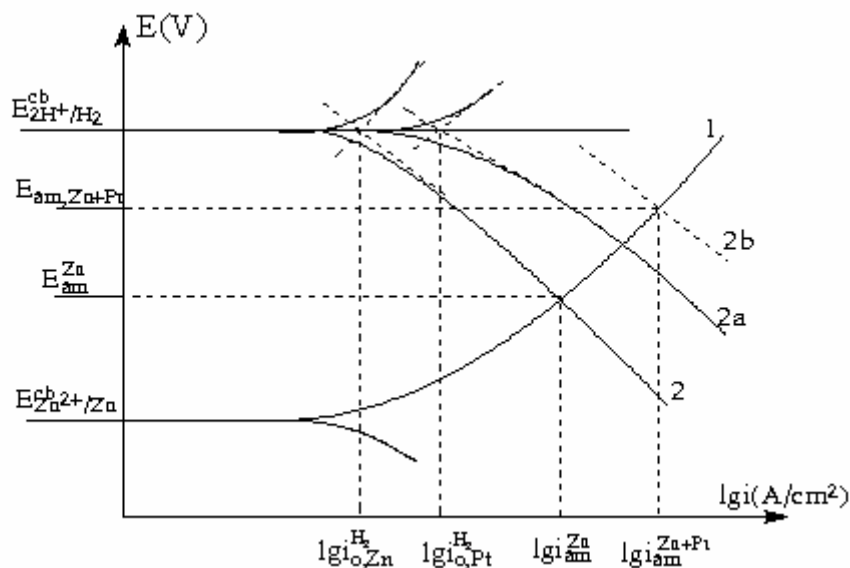


trên cả hai phần kim loại Pt và Zn. Vì thế tốc độ giải phóng H_2 tăng lên dẫn đến tăng sự hoà tan kẽm. Điều này được thể hiện trên hình (6.4).

Trong môi trường axit, tốc độ giải phóng H_2 trên nền Pt cao hơn trên nền Zn, vì vậy khi Zn tiếp xúc với Pt tốc độ thoát hydro tăng lên đáng kể vì thế tăng dòng ăn mòn cũng như thế ăn mòn $E_{\text{âm}}^{Zn+Pt}$ tại chỗ tiếp xúc dịch chuyển dần về phía gần với thế cân bằng thoát hydro.

Vậy: $E_{2H^+/H_2}^{cb} > E_{\text{âm}}^{Zn+Pt} > E_{\text{âm}}^{Zn} > E_{Zn}^{cb}$

và $i_{\text{âm}}^{Zn+Pt} > i_{\text{âm}}^{Zn}$



Hình 6.4

Đường phân cực của hệ ăn mòn tiếp xúc Zn-Pt trong môi trường axit H_2SO_4 loãng không có oxi

- 1- Đường phân cực anốt hoà tan kẽm; 2- Đường phân cực catốt thoát H_2 trên kẽm;
 2a- Đường phân cực catốt thoát H_2 trên Pt; 2b- Đường phân cực thoát H_2 trên hệ Zn+Pt

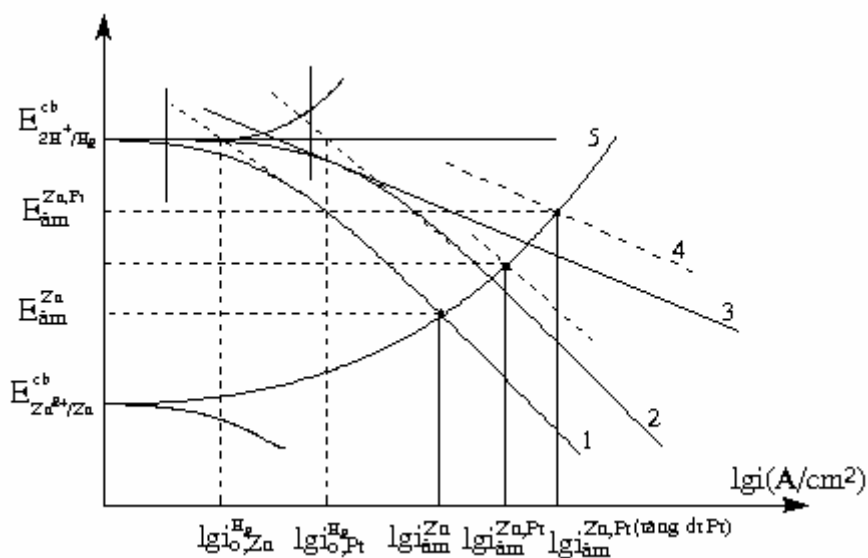
Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ăn mòn Ganvanic, song có hai yếu tố quan trọng:

– Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li: Nếu điện trở dung dịch lớn, ví dụ nước sông, ao hồ dẫn đến sự giảm tốc độ ăn mòn nói chung, song có thể dẫn đến tăng tốc độ ăn mòn cục bộ tại vùng tiếp xúc.

– Khi hai kim loại tiếp xúc với nhau trong môi trường ăn mòn, nếu diện tích của kim loại có điện thế dương hơn càng lớn (vùng catot), độ phân cực catot càng giảm thì tốc độ ăn mòn càng lớn. Vì vậy, để chống ăn mòn kim loại điện hóa, nếu diện tích của vùng anot so với vùng catot càng bé thì dòng ăn mòn càng giảm (xem hình 6.5).

– Ngoài ra còn một số yếu tố khác ví dụ nhiệt độ, pH dung dịch cũng như dòng trao đổi i_0 đối với quá trình giải phóng H_2 trên các nền kim loại khác nhau đều có ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn tiếp xúc.

Để làm giảm tốc độ ăn mòn tiếp xúc của một thiết bị hoặc của một cấu kiện nào trong môi trường ăn mòn cần phải tránh sự tiếp xúc của hai kim loại có thế điện cực khác nhau; chọn tỷ lệ diện tích vùng catot và anot thích hợp. Có thể bảo vệ chống ăn mòn bằng phương pháp bảo vệ catot bằng cách gắn một kim loại hoạt động hơn vào chỗ tiếp xúc, ví dụ kẽm hoặc nhôm hoặc Mg, kim loại này có điện thế âm hơn các kim loại tiếp xúc.



Hình 6.5a

Đường phân cực của hệ ăn mòn tiếp xúc Zn-Pt trong môi trường axit (diện tích Pt tăng lên)

1. Đường phân cực catot khử H^+ trên nền Zn;
2. Đường phân cực catot khử H^+ trên nền Pt có diện tích nhỏ hơn;
3. Đường phân cực catot khử H^+ trên nền Pt có diện tích lớn hơn;
4. Đường phân cực catot tổng cộng khử H^+ trên nền Pt-Zn với diện tích lớn

1.12.2 Sự ăn mòn kim loại do sự chênh lệch khí

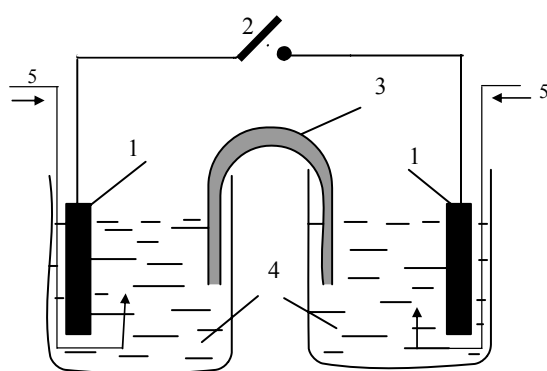
Ví dụ kim loại sắt (Fe) đặt trong dung dịch NaCl, song có sự chênh lệch nồng độ khí O_2 hoà tan tại hai vùng trên bề mặt kim loại. Tại đó nồng độ oxi của không khí hoà tan vào nước ở vùng gần mặt nước cao hơn trong thể tích.

Vậy mỗi vùng là một pin ăn mòn mà sự hoà tan kim loại gắn liền với sự khử oxi.

Mạch pin của hệ này có thể mô phỏng như sau:



Trong đó áp suất khí O_2 (không khí) $P_{(O_2)2} > P_{(O_2)1}$. Sơ đồ chế tạo được hình dung theo hình vẽ 6.5b.

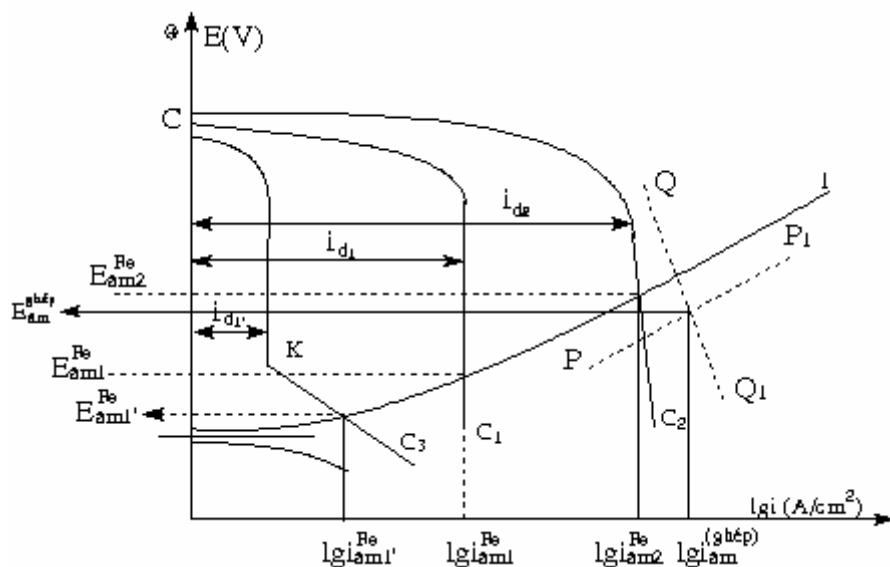


1. Điện cực sắt;
2. Tiếp xúc đứt, ngắt mạch;
3. Cầu nối hai dung dịch (NaCl);
4. Dung dịch NaCl;
5. Đường dẫn khí

Hình 6.5b

Sơ đồ chế tạo pin ăn mòn kim loại không khí

Khi hai điện cực 1 và 2 không nối vào nhau (tiếp xúc 2 ngắt mạch) ta có hai pin ăn mòn, mỗi pin gồm các điện cực là sắt và điện cực oxi. Hai điện cực oxi có nồng độ khác nhau. Các pin hoạt động, dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ và thế ăn mòn của chúng được xác định dựa vào đường phân cực (xem hình 6.6).



Hình 6.6

Đường phân cực của hệ ăn mòn sắt trong dd NaCl có thông khí

Đường CC_2 - Phân cực catot với áp suất O_2 lớn ($P_{O_2}^2$)

Đường CC_1 - Phân cực catot với áp suất O_2 nhỏ ($P_{O_2}^1$)

Đường CC_1' - Phân cực catot với áp suất O_2 rất nhỏ

Đường AA_1 - Phân cực anot hoà tan sắt

Ta xét trường hợp sau:

Đối với cốc bên trái có áp suất oxy lớn $P_{O_2}^2$ (hình 6.5b) sắt bị ăn mòn gắn liền với sự tiêu thụ oxy ở vùng catot theo phản ứng:



Dòng ăn mòn $i_{\text{am}2}^{\text{Fe}}$ với áp suất $P_{O_2}^2$ bằng dòng giới hạn của quá trình catot tiêu thụ oxy i_{d_2} .

$i_{\text{am}2}^{\text{Fe}} = i_{d_2}$ ứng với thế ăn mòn $E_{\text{am}2}^{\text{Fe}}$ tính theo điểm cắt của các đường 1 và CC_2 .

Cốc bên phải của hình (6.5b), áp suất khí O_2 rất nhỏ ($P_{O_2}^1$) sắt bị ăn mòn kèm theo sự tiêu thụ O_2 theo phản ứng (6.6) với dòng ăn mòn $i_{\text{am}1}^{\text{Fe}} = i_{d_1}$ (dòng giới hạn của quá trình tiêu thụ O_2) ứng với điểm cắt của 2 đường 1 và CC_1 .

Vậy hai kim loại sắt đặt trong hai cốc (hình 6.5b) có kích thước hình học và dung dịch NaCl hoàn toàn giống nhau, nhưng tốc độ ăn mòn ở ngăn có nồng độ oxy lớn có dòng ăn mòn lớn.

$$P_{O_2}^2 > P_{O_2}^1 \text{ ứng với } i_{\text{am}2}^{\text{Fe}} > i_{\text{am}1}^{\text{Fe}}$$

Nếu nồng độ O_2 rất nhỏ, dòng khuếch tán oxy rất nhỏ i_{d_1} , phản ứng (6.6) xảy ra với tốc độ rất nhỏ, song nếu phân cực âm tiếp tục theo đường CKC₃ sẽ xảy ra phản ứng catot:



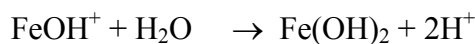
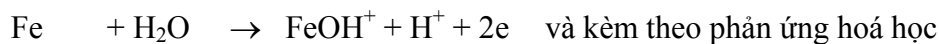
Đoạn thẳng KC₃ cắt đường 1, điểm cắt tương ứng với dòng ăn mòn $i_{\text{am1}}^{\text{Fe}} > i_{d_1}$.

Nếu đóng khoá tiếp xúc 2 nối điện cực 2 và 1, diện tích anot bị ăn mòn gấp 2 lần, dòng anot tăng gấp 2 lần, dòng catot bị khống chế chủ yếu bởi dòng giới hạn i_{d_2} . Khi đó thế ăn mòn của hai điện cực 1 và 2 ghép lại $E_{\text{am}}^{\text{ghép}}$ nằm giữa hai giá trị $E_{\text{am1}}^{\text{Fe}}$ và $E_{\text{am2}}^{\text{Fe}}$ ứng với điểm cắt của hai đường tổng cộng anot P₁P, catot QQ₁.

Dòng ăn mòn của hệ ghép $i_{\text{am}}^{\text{ghép}} > i_{d_2} > i_{d_1}$

hoặc $i_{\text{am}}^{\text{ghép}} > i_{\text{am2}}^{\text{Fe}} > i_{\text{am1}}^{\text{Fe}}$

Tóm lại, đối với pin thông khí, dòng ăn mòn tăng và cần lưu ý rằng có trường hợp xảy ra ngược lại nếu khu vực có áp suất P_{O_2} lớn, phản ứng khử (6.6) xảy ra làm cho pH dung dịch tăng lên dẫn đến sự thụ động, còn lại khu vực có P_{O_2} thấp sự hoà tan sắt lại làm giảm pH theo phản ứng:



Sự tạo thành ion H^+ làm giảm pH môi trường và thúc đẩy sự hoà tan sắt. Trong trường hợp này tại khu vực có nồng độ P_{O_2} thấp lại có tốc độ ăn mòn lớn hơn.

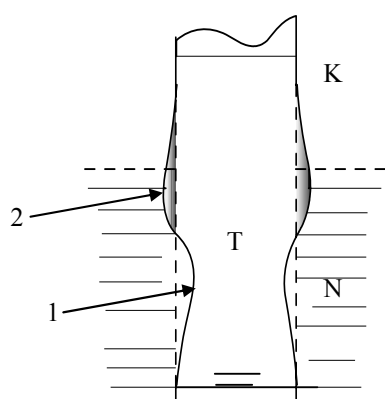
Hiện tượng ăn mòn chênh lệch khí thường xảy ra trong các trường hợp sau:

1. Ăn mòn khe

Tại những khe giữa các mặt bích có lớp đệm của các chỗ nối hai ống kim loại, hoặc dưới các vật đệm đã tán ốc (tán rivê) hoặc có ốc xiết có thể sinh ra ăn mòn cục bộ vì trong các khe đó nồng độ oxy của không khí nghèo hơn ở phía ngoài.

2. Ăn mòn tại vùng mớn nước

Tại những vùng mớn nước, ví dụ vùng mớn nước của chân cầu sắt cắm xuống sông vùng nước lợ, mớn nước của thành tàu biển v.v... tại đó có 3 pha tiếp xúc với nhau: không khí (chứa oxy), pha rắn (thép), pha nước (dung dịch muối hoặc nước lợ) và có thể tồn tại một pin hoạt động thụ động do sự chênh lệch về độ thoát khí (xem hình 6.7).



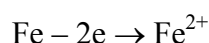
T- Pha rắn thộp ;
 K- Pha khô - khụng khô ;
 N- Pha lỏng - dung dịch
 nước biển ;
 1- Vùng bị ăn mún ;
 2- Lớp gỉ

Hình 6.7

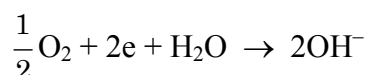
Ăn mún mún nước

Vùng mún nước tại lớp gỉ 2 có cấu trúc xốp. Sự hình thành lớp gỉ diễn ra theo các phản ứng:

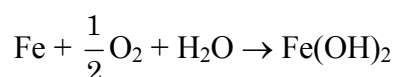
Tại vùng anot nghèo oxi sắt bị hoà tan:



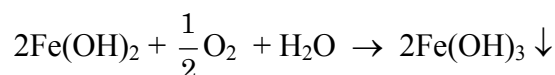
Tại vùng mún nước giàu oxi hơn và đóng vai trò catot xảy ra phản ứng:



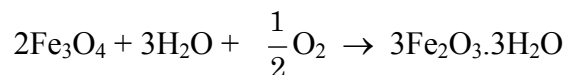
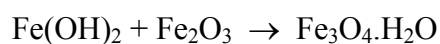
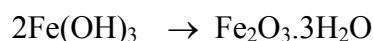
và hình thành lớp kết tủa:



Đồng thời xảy ra phản ứng hoá học:



và

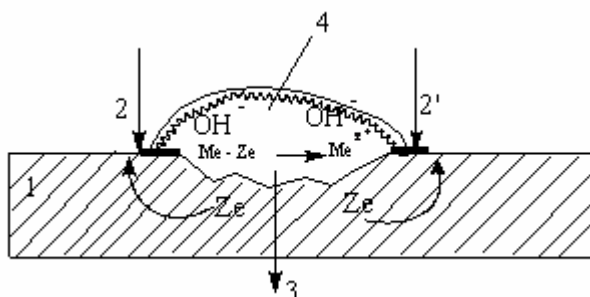


Lớp gỉ xốp bị kiềm hoá và dưới lớp gỉ này thép bị thụ động.

Vùng 1: ở đó nghèo oxi nhưng lại bị ăn mòn mạnh hơn (hoà tan hoạt động) là do sự hoạt động của pin hoạt động - thụ động.

3. Ăn mòn do lắng đọng

Dạng ăn mòn này tương tự ăn mòn khe dưới các lớp cát, bùn, sản phẩm ăn mòn lắng đọng. Tại những chỗ bị che khuất nghèo oxi và bị ăn mòn (xem hình 6.8).



Hình 6.8

Ăn mòn lắng đọng

1. Kim loại; 2-2'. Vùng giàu oxi; 3. Vùng nghèo oxi do che khuất; 4. Vật lắng đọng

1.13 Ăn mòn lỗ hay còn gọi là ăn mòn điểm (pitting corrosion)

Ăn mòn lỗ là một dạng ăn mòn cục bộ tạo ra các lỗ có kích thước nhỏ, độ sâu của lỗ có thể lớn hơn đường kính của nó. Dạng ăn mòn này xảy ra trên các kim loại, hợp kim có màng thụ động (Al, Ni, Ti, Zn, thép không gỉ) hoặc có các lớp phủ bảo vệ bị xuyên thủng.

Hiện tượng ăn mòn này thường xảy ra khi môi trường ăn mòn có chứa các chất oxi hoá (NO_3^- , NO_2^- , CrO_4^{2-}) đồng thời có mặt các chất hoạt hoá Cl^- , Br^- , I^- (ví dụ môi trường nước biển) của các thiết bị máy móc ...

Hình dáng các lỗ do ăn mòn gây ra phụ thuộc vào bản chất các lớp phủ. Trước hết ta xét cơ chế ăn mòn lỗ đối với kim loại có lớp phủ là màng thụ động.

1. Lớp phủ là màng thụ động

Một số kim loại hay hợp kim có độ bền chống ăn mòn cao là nhờ có lớp thụ động bám trên bề mặt kim loại ngăn cách kim loại với môi trường ăn mòn. Ví dụ: Fe, Al, Ni, Cr, Ti và các hợp kim Fe-Cr, FeCr-Ni... song trong môi trường xâm thực có chứa các ion halogen Cl^- , Br^- , I^- thì chúng sẽ bị ăn mòn lỗ bao gồm các giai đoạn sau:

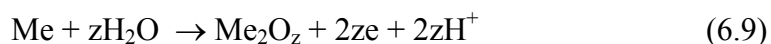
Sự hình thành lỗ

Cho đến nay vẫn chưa có được quan niệm rõ ràng về sự hình thành lỗ. Song có thể giả thiết rằng: tại một số chỗ bề mặt màng thụ động chưa hoàn chỉnh có sự hấp thụ các ion halogen, ví dụ Cl^- , tại đó kim loại bị hoà tan với tốc độ lớn tạo lỗ phát sinh ăn mòn điểm và tạo nên các muối dễ tan. Những vị trí có màng thụ động chưa hoàn chỉnh thường là biên giới giữa kim loại và tạp chất phi kim. Tại đó màng thụ động không bảo vệ được kim loại và dễ hấp thụ các ion halogen. Giá trị thế, tại đó lớp thụ động bắt đầu bị xuyên thủng, ăn mòn điểm bắt đầu gọi là thế ăn mòn lỗ (thế pitting - $E_{\text{đ}}$) (xem hình 6.9).

Trên hình 6.9 đường cong OABCD là đường phân cực hoà tan kim loại trong dung dịch không chứa ion halogen.

OA- Vùng hòa tan hoạt động của kim loại $\text{Me} - \text{ze} \rightarrow \text{Me}^{z+}$

AB- Kim loại đi vào trạng thái thụ động:

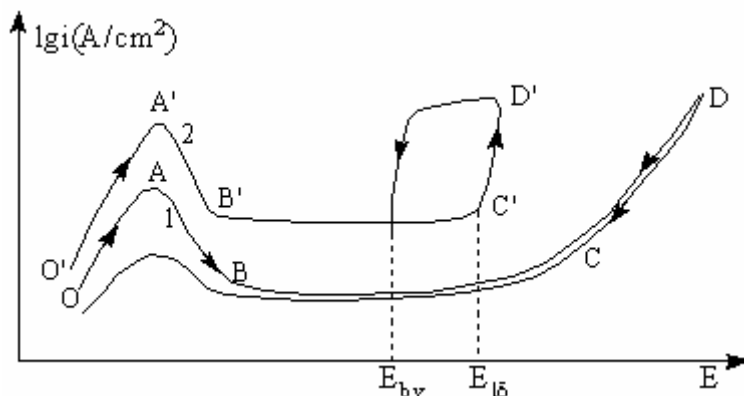


BC- Vùng thụ động - có màng thụ động

CD- Quá thụ động, trong dung dịch nước xảy ra phản ứng giải phóng oxi:



Đường cong O'A'B'C'D'E - đường phân cực hoà tan kim loại trong dung dịch có chứa ion halogen X⁻ (Cl⁻, Br⁻, I⁻).

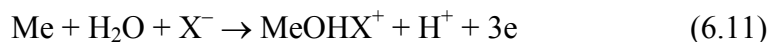


Hình 6.9

Đường phân cực vòng ứng với sự có mặt ăn mòn tiềm

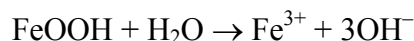
1. Đường phân cực anot (vòng) trong dung dịch không có ion halogen;
2. Đường phân cực anot (vòng) trong dung dịch có chứa ion halogen

Tại điểm C ứng với điện thế bắt đầu ăn mòn lỗ $E_{l\delta}$, màng thụ động bắt đầu bị chọc thủng, ăn mòn lỗ bắt đầu ($Z^+ = 3$):

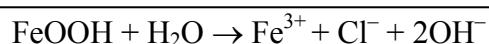
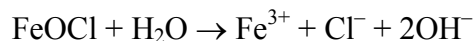
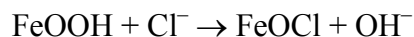


Các giá trị thế trong miền thụ động âm hơn thế bảo vệ E_{bv} thì tại đó không xảy ra sự ăn mòn lỗ. Giá trị thế ăn mòn lỗ $E_{l\delta}$ càng dịch chuyển về phía âm thì khả năng ăn mòn lỗ xảy ra càng dễ dàng. Ví dụ trong môi trường NaCl 0,1N, giá trị $E_{l\delta}$ của Al bằng $E_{l\delta}^{\text{Al}} = -0,43 \text{ V}$ và $E_{l\delta}^{\text{Ni}} = 0,28 \text{ V}$ thì Al bị ăn mòn lỗ dễ dàng hơn Ni. Mặt khác, khi tăng nồng độ ion Cl⁻ thì giá trị thế $E_{l\delta}$ sẽ dịch chuyển về phía âm nhiều hơn, nghĩa là sự ăn mòn lỗ xảy ra càng dễ dàng.

Đối với màng thụ động của Fe tồn tại ở dạng FeOOH và bị hoà tan rất chậm:



Khi có mặt ion Cl⁻ màng oxit sắt dễ dàng bị hòa tan:



Ở đây có thể xem ion Cl⁻ đóng vai trò là chất xúc tác cho quá trình hoà tan màng thụ động.

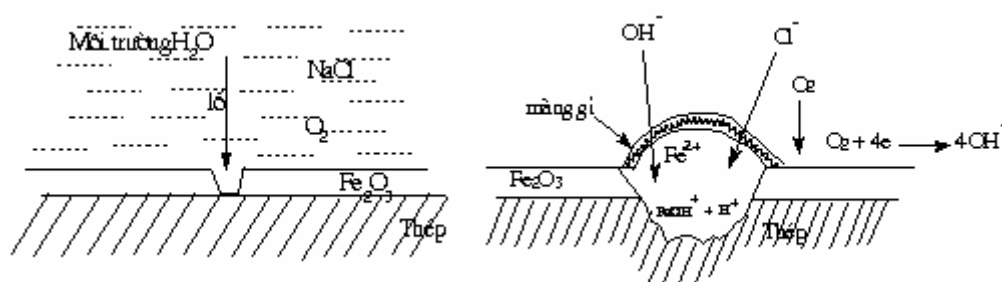
Sự phát triển lỗ

Tại vị trí ăn mòn lỗ, sự ăn mòn kim loại làm cho pH của môi trường giảm (theo phản ứng 6.11) và với sự có mặt ion halogen trong lỗ hạn chế hiện tượng tái thụ động.

Mặt khác vì các lỗ nhỏ, số lỗ ít cho nên diện tích hoà tan anot của kim loại rất bé so với diện tích màng thụ động đóng vai trò là catot cho nên mật độ dòng hoà tan tại các lỗ rất lớn, khi đó xem sự hoà tan của các lỗ như là các anot hi sinh. Vì vậy mà kích thước các lỗ to dần lên, nghĩa là có sự phát triển lỗ. Đối với những kim loại có màng thụ động dẫn điện rất kém, ví dụ trên kim loại Al, Ti thì sự phát triển lỗ diễn ra rất chậm.

Ngoài các anion halogen, một số cấu tử có mặt trong kim loại, ví dụ các sunfua trong thép không gỉ, hoặc các kim loại dương hơn có mặt trên bề mặt thụ động (ví dụ đồng trên bề mặt Al) có tác dụng kích thích sự ăn mòn lỗ.

Hình 6.10 mô tả dạng ăn mòn lỗ của thép thụ động trong dung dịch trung tính có mặt Cl^- .



Hình 6.10

Dạng ăn mòn lỗ của thép thụ động trong môi trường có mặt Cl^-

Có tác giả đã cho rằng sự phát triển ăn mòn lỗ tương tự ăn mòn khe. Dưới đây giới thiệu một số biện pháp bảo vệ kim loại thụ động khỏi sự ăn mòn lỗ.

– Lựa chọn kim loại

Thép không gỉ hợp kim Fe-Ni-Cr có thể xảy ra ăn mòn lỗ trong nước biển. Hợp kim Fe, Ni, Cr, Mo có khả năng chống ăn mòn cao trong môi trường có ion Cl^- , hợp kim chứa Ti cũng có khả năng chống ăn mòn lỗ do ion Cl^- gây ra...

– Thay đổi môi trường: loại ion Cl^- , thêm vào môi trường các chất hạn chế sự hấp phụ của ion Cl^- , ví dụ OH^- hoặc ion Cr_2O_7^- hoặc các chất ức chế khác có thể là NaNO_2 , NO_3^- ...

– Dịch chuyển thế vào vùng thụ động.

1.14 Một số dạng ăn mòn khác

6.5.1 Ăn mòn ranh giới

Hiện tượng ăn mòn ranh giới có liên quan đến sự tồn tại của các pha dị thể tại biên giới các hạt trong hợp kim đa tinh thể, ví dụ thép $\text{FeNi}_8\text{Cr}_{18}$, khi làm nguội dần từ 1100°C có dạng tinh thể cacbua crom $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ sẽ kết tủa ở biên giới hạt. Lượng crom ở biên giới hạt giảm và mất khả năng thụ động, vùng thể thụ động bị hẹp lại, dòng thụ động lớn lên và sự hoà tan trong miền thụ động lớn lên. Vậy ở một điện thế thụ động nhất định bên trong mặt biên giới bị thụ động, còn biên giới hạt thì hoạt động, trong trường hợp này có hiện tượng ăn mòn giữa các tinh thể.

Để tránh hiện tượng ăn mòn giữa các tinh thể đối với thép hợp kim FeCr, trong quá trình ủ thép cần tránh hiện tượng kết tủa hoặc dùng thép có chứa một số nguyên tố như Ti hoặc Nb, chúng kết hợp với carbon.

6.5.1 Ăn mòn nứt do ứng suất

Ăn mòn nứt là do sự nứt gãy bởi ứng suất kéo và môi trường ăn mòn gây ra.

Hầu hết các hợp kim kết cấu dùng trong kỹ thuật (ví dụ các kết cấu thép của cầu, giàn khoan, tàu thuyền ...) đều có thể bị rạn nứt và sau đó bị gãy dưới tác dụng của môi trường ăn mòn đồng thời dưới tác dụng của lực kéo. Trong quá trình các cấu kiện bị ăn mòn dạng nứt dưới ứng suất phần lớn bề mặt kim loại không bị xâm hại rõ ràng, nhưng lại có những vết nứt nhỏ xuyên qua chúng, vì thế hiện tượng ăn mòn nứt rất nguy hiểm, đặc biệt xảy ra trong các bình nén khí.

Có thể nói rằng loại ăn mòn này rất phức tạp, cho đến nay người ta vẫn chưa biết đầy đủ về nó.

Dưới đây là một số yếu tố ảnh hưởng đến hiện tượng ăn mòn này:

a) Một số môi trường có thể gây ra sự ăn mòn nứt do ứng suất đối với một số vật liệu

- Thép không gỉ FeNi₈Cr₁₈ trong dung dịch có chứa ion Cl⁻ (BaCl₂, NaCl-H₂O₂...);
- Thép thường trong môi trường chứa OH⁻ hoặc NO₃⁻;
- Hợp kim nhôm trong dung dịch chứa ion Cl⁻, trong nước biển, hơi nước;
- Hợp kim đồng trong môi trường khí NH₃ hoặc trong dung dịch chứa ion NH₄⁺, tiếp xúc với các hợp chất amin, hơi nước...
- Hợp kim magie trong dung dịch NaCl-K₂CrO₄;
- Hợp kim titan trong HNO₃ bốc khói, nước biển...

b) Các giai đoạn của ăn mòn nứt

Khởi đầu của sự ăn mòn nứt

Sự ăn mòn nứt do ứng lực bao gồm nhiều giai đoạn: Phát sinh vết nứt (từ vài giây đến nhiều ngày), sự lan truyền vết nứt (tốc độ nứt $10^{-11} \div 10^{-2}$ m/ngày), cuối cùng là giai đoạn gãy vì tải trọng cơ học quá cao. Dưới tác dụng của ứng suất kéo trên bề mặt nhẵn của kim loại thường xuất hiện các chỗ hỏng cục bộ gọi là bậc trượt, tại đó xảy ra sự khởi đầu ăn mòn.

Nếu kim loại nhanh chóng bị thụ động thì không nguy hiểm, còn nếu thời gian để thụ động kéo dài thì sẽ có sự ăn mòn điểm và như vậy là khởi đầu sự ăn mòn nứt. Có trường hợp sự khởi đầu ăn mòn nứt không phải là bắt đầu từ ăn mòn điểm mà xuất hiện vết nứt tại các biên giới hạt tinh thể. Nếu biên giới hạt không đồng nhất về thành phần hoá học cũng gây ra sự ăn mòn, không nhất thiết là ở dạng vết nứt.

Phát triển ăn mòn vết nứt

Sự lan truyền các vết ăn mòn nứt được giải thích bằng nhiều giả thuyết:

- Sự lan truyền các vết nứt xảy ra chủ yếu theo biên giới hạt và hoạt động tương tự ăn mòn ranh giới. Tại đó có sự phân cực anot, kim loại bị hoà tan.
- Sự lan truyền các vết nứt do biến dạng của màng bảo vệ bị nứt gãy, tốc độ gãy màng hoặc còn gọi là tốc độ biến dạng, tốc độ lan truyền khi có tải trọng tĩnh phụ thuộc vào các yếu tố:

+ Khả năng tiếp xúc tại đầu mút của vết nứt với các phân tử xâm thực, ví dụ ion Cl⁻ hoặc oxi.

+ Tốc độ thụ động, nếu tốc độ tái thụ động diễn ra quá chậm thì tốc độ hoà tan kim loại sẽ xảy ra đáng kể tại các đầu mút và vết nứt bên cạnh. Nếu sự tái thụ động diễn ra nhanh thì tốc độ lan truyền vết nứt sẽ bị chậm lại.

Đối với kim loại thụ động, khi dịch chuyển thế về phía quá âm sẽ có hiện tượng ăn mòn nứt do hydro thấm trong kim loại, điều này càng cảnh báo về tác hại của sự bảo vệ catot quá mức. Ngược lại, khi phân cực anot với thế dương khá cao vượt ngưỡng sẽ tạo ra oxi cũng dẫn đến sự ăn mòn nứt.

– Nếu trên bề mặt kim loại có sự hấp phụ đặc biệt của các phân tử hoạt động từ dung dịch cũng làm suy giảm độ bền cơ học tại đầu mút các vết nứt dẫn đến phá huỷ liên kết giữa kim loại-kim loại làm cho kim loại dễ dàng bị phá huỷ. Ví dụ sự hấp phụ của các nguyên tử hydro sẽ làm yếu liên kết kim loại- kim loại

c) Các biện pháp chống ăn mòn do ứng lực

Có một số biện pháp sau:

– Thay đổi điều kiện ứng lực. Ví dụ thay đổi thiết kế sao cho cường độ ứng lực giảm tối đa hoặc xử lý nhiệt làm giảm nội ứng lực.

– Thay đổi môi trường ăn mòn. Ví dụ loại các chất gây ăn mòn nứt (ion Cl^-) hoặc thêm vào môi trường chất gây thụ động hoặc ức chế quá trình ăn mòn.

– Thay đổi thế điện cực đưa kim loại vào trạng thái bền vững.

– Thay đổi cấu trúc kim loại: làm giảm khuyết tật, giảm sự kết tủa tại biên giới hạt bằng cách ủ nhiệt.

– Sơn phủ bề mặt kim loại, ngăn cách bề mặt kim loại với môi trường ăn mòn.

6.5.1 Ăn mòn mỏi

Các cấu kiện kim loại chịu tải trọng động có thể bị gãy do một tải trọng nhỏ hơn tải trọng cực đại mà chúng chịu đựng được trong điều kiện tĩnh. Hiện tượng đó gọi là sự mỏi và dẫn đến các vết nứt do mỏi.

Môi trường ăn mòn làm tăng tốc độ giai đoạn khởi đầu và tốc độ lan truyền các vết nứt do sự mỏi gây ra và tổ hợp hai yếu tố đó lại gọi là sự ăn mòn mỏi.

Hiện tượng ăn mòn mỏi cũng rất phức tạp, cho đến nay vẫn chưa có cơ chế rõ ràng về ảnh hưởng của các phản ứng ăn mòn đối với quá trình mỏi.

Trong một kết cấu có thể tồn tại một bộ phận có khuyết tật trên bề mặt do các tạp chất, hoặc các vết nứt do hàn, gò hoặc lỗ ăn mòn và xem chúng như các khe nứt ban đầu, vận tuối thọ của cấu kiện được quyết định do tốc độ lan truyền các vết nứt hoặc các khe khi có tải trọng. Đương nhiên sự có mặt của môi trường ăn mòn có ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ lan truyền.

Để tránh ăn mòn mỏi có thể sử dụng các biện pháp sau: giảm tải trọng trên các cấu kiện, phun các lớp hạt hoặc nitrat hoá bề mặt kim loại.

Mặt khác cần phải loại trừ bớt các tác nhân gây ăn mòn của môi trường, thay đổi thế để bảo vệ catot hoặc sơn phủ.

6.5.1 Ăn mòn chọn lọc

Ví dụ hoà tan kẽm trong hợp kim đồng thau bằng dung dịch axit H_2SO_4 loãng. Sau một thời gian ngâm mẫu, kẽm bị hoà tan và còn lại một khối đồng xốp. Sự ăn mòn như vậy gọi là sự ăn mòn chọn lọc. Dạng ăn mòn này xảy ra trong những điều kiện nhất định - hợp kim là dung dịch rắn đồng thể, giá trị thế của kim loại bị hoà tan âm hơn so với kim loại bền trong môi trường ăn mòn.

Đối với hợp kim Cu-Zn người ta giả thiết rằng các ion kẽm chuyển đến bề mặt bị ăn mòn bằng dòng khuếch tán từ thể tích

Mặt khác có thể giả thiết cho rằng cả hai kim loại Cu và Zn đều bị hoà tan do phản ứng anot, sau đó đồng bị khử và kết tủa trở lại.

Sự ăn mòn chọn lọc hợp kim đồng niken (Cu-Ni) hoặc hợp kim thép không gỉ $FeNi_8Cr_{18}$.

Để tránh hiện tượng ăn mòn chọn lọc nên sử dụng các hợp kim chứa ít kim loại có điện thế âm. Ví dụ giảm hàm lượng kẽm trong hợp kim đồng kẽm. Thường với lượng kẽm trong hợp kim nhỏ hơn 15% thì kẽm không bị hoà tan. Nếu thêm vào hợp kim đó 1% Sn hoặc một hàm lượng nhỏ arsen (As) thì tốc độ ăn mòn chọn lọc đồng thau giảm một cách đáng kể.

6.5.1 Ăn mòn mài mòn

Khi kim loại bị vật thể rắn tác động lên bề mặt kim loại làm cho các hạt bụi kim loại tách ra khỏi bề mặt của sự mài mòn. Mài mòn có thể gây ra do dòng chảy của chất lỏng tác động lên bề mặt vật rắn.

Khi sự mài mòn làm mất màng thụ động, trong môi trường xâm thực, kim loại dễ dàng bị ăn mòn. Có thể nói rằng ăn mòn mài mòn rất đa dạng.

6.5.1 Ăn mòn do ma sát

Ăn mòn do ma sát thường gặp tại chỗ ghép nối của vòng bi trên một trục.

Để tránh loại ăn mòn ma sát người ta hạn chế sự chuyển động lặp lại nhiều lần, tại chỗ ghép chặt cần có lớp đệm bằng kim loại mềm, ví dụ đồng hoặc nhôm một phía hoặc cả hai phía hoặc photphat hoá sau đó tẩm dầu, phủ lớp mỏng chất hữu cơ polytetrafloruaetylen (teflon), lớp mỏng MoS_2 .

Nếu ma sát do dòng chảy gây ra thì phải hạn chế dòng chảy rối loạn hoặc cho thêm ức chế vào để hạn chế sự mài mòn dòng thụ động.

1.15 Ảnh hưởng của môi trường đến quá trình ăn mòn kim loại

6.5.1 Ăn mòn trong môi trường khí quyển

Hiện tượng ăn mòn kim loại trong điều kiện khí quyển ẩm là ăn mòn điện hoá. Do sự ngưng tụ hoặc ngưng đọng của nước trên bề mặt kim loại có một màng mỏng nước, sự hoà tan của các khí CO_2 hoặc SO_2 tạo ra dung dịch có pH thấp và kim loại bị ăn mòn một cách dễ dàng. Hơn nữa, sự hoà tan của oxi trong không khí vào màng mỏng chất điện li cũng là một yếu tố quan trọng đối với quá trình ăn mòn điện hoá hoà tan kim loại.

Ăn mòn khí quyển phụ thuộc vào nhiều yếu tố sau đây:

a) Độ ẩm

Độ ẩm là điều kiện cần phải có để xảy ra hiện tượng ăn mòn điện hoá, nhưng chưa phải là điều kiện đủ. Để có thể xảy ra hiện tượng ăn mòn điện hoá trên bề mặt phải tồn tại một lớp

màng mỏng chất điện li gồm màng mỏng nước và các chất điện li hoà tan, ví dụ Cl^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} ... Tùy theo độ ẩm trên bề mặt mà người ta phân loại ăn mòn khí quyển:

– Ăn mòn khí quyển khô - kim loại tác dụng trực tiếp với oxi tạo ra màng oxit cực mỏng, có thể xem là các phản ứng hoá học, và không gây ra hiện tượng ăn mòn kim loại đáng kể, nhưng khi có tạp chất ăn mòn thì tốc độ ăn mòn có thể tăng lên.

– Ăn mòn khí quyển ẩm - trong điều kiện ẩm với độ ẩm tương đối $H < 100\%$, thường lớn hơn 70%, trên bề mặt kim loại có lớp màng mỏng nước và có tạp chất thì xảy ra ăn mòn theo cơ chế điện hoá. Ví dụ Cu, Ni, Zn bị ăn mòn trong khí quyển khi độ ẩm tương đối lớn hơn 60%.

Đương nhiên tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào độ ẩm tương đối của không khí, độ ẩm của khí quyển và tính hút ẩm của sản phẩm ăn mòn.

Cần nhắc lại rằng độ ẩm tương đối H được tính bằng công thức sau:

$$H = \frac{P}{P_0} \cdot 100\% \quad (6.12)$$

trong đó: H - độ ẩm tương đối;

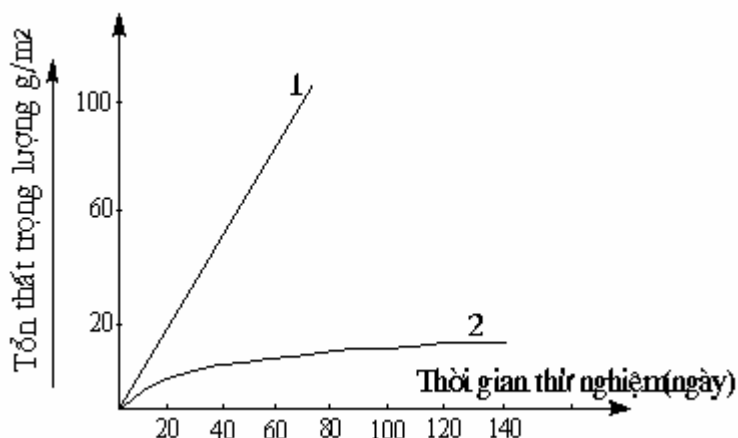
P - áp suất riêng phần của hơi nước trong khí quyển tại nhiệt độ khảo sát;

P_0 - áp suất bão hoà của hơi nước tại nhiệt độ khảo sát.

– Ăn mòn khí quyển ướt - quá trình ăn mòn kim loại xảy ra khi độ ẩm tương đối gần 100%, có giọt nước ngưng tụ trên bề mặt kim loại, hoặc có giọt mưa, tạo ra lớp chất điện li trên bề mặt kim loại. Hiện tượng ăn mòn kim loại này xảy ra theo cơ chế điện hóa.

b) Ảnh hưởng của chất nhiễm bẩn

Các màng ẩm nước tạo ra trên bề mặt kim loại, ví dụ khi độ ẩm cao, sương mù thường chứa tạp chất: khí oxi hoặc khí CO_2 hoà tan (ở miền nông thôn, miền núi), các khí CO_2 , SO_2 , các oxit nitơ (N_xO_y), khí H_2S (vùng công nghiệp), ion Cl^- (vùng biển, ven biển). Các tạp chất này góp phần làm tăng tốc độ phá huỷ kim loại (xem hình 6.11).



Hình 6.11

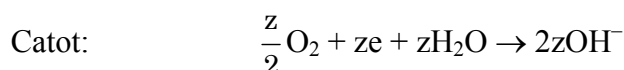
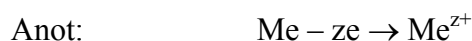
Tổn thất trọng lượng (g/m^2) của thép cacbon theo thời gian (ngày)

1 - Ăn mòn khí quyển có khí SO₂; 2 - Ăn mòn khí quyển không có khí SO₂

Đối với không khí sạch, sự ăn mòn xảy ra với tốc độ rất nhỏ (đường 2 hình 6.11). Sau khi có mặt khí SO₂ trong không khí ẩm tốc độ ăn mòn tăng đáng kể. Ngoài khí SO₂, các khí CO₂, NO₂, Cl⁻... đều là tác nhân gây ra ăn mòn khí quyển.

c) Cơ chế ăn mòn điện hoá trong môi trường khí quyển

Ăn mòn trong môi trường khí quyển là ăn mòn điện hoá với quá trình catot, trong nhiều trường hợp là sự khử oxi.



Động học của quá trình hoà tan kim loại phụ thuộc vào chiều dày lớp màng ẩm trên bề mặt kim loại.

Với môi trường không khí khô, độ ẩm thấp, độ dày màng ẩm khoảng 10 nm thì cơ chế ăn mòn xảy ra chủ yếu theo cơ chế hoá học.

Với độ dày lớp màng ẩm cỡ 10 nm ÷ 1 μm, trên bề mặt có lớp chất điện li, sự ăn mòn kim loại bị khống chế bởi quá trình anot, vì ở màng mỏng sự khuếch tán diễn ra nhanh, nghĩa là quá trình catot diễn ra nhanh. Nếu có sản phẩm ăn mòn dạng oxit bao phủ lên bề mặt thì quá trình anot diễn ra phức tạp hơn.

Nếu bề mặt lớp màng mỏng ẩm có độ dày từ 1 μm đến 1 mm, oxi của không khí xâm nhập vào bề mặt kim loại khó khăn. Vì thế quá trình ăn mòn kim loại bị khống chế bởi phản ứng catot.

Khi lớp màng ẩm có độ dày lớn hơn 1 mm thì sự ăn mòn kim loại xảy ra tương tự trường hợp kim loại hoà tan trong dung dịch chất điện li (Cột sắt ở Đêli Ấn Độ tồn tại 2500 năm, thành phần tạp chất của cột thép: Si – 0,05%, S – 0,006%, P – 0,114%, C – 0,08%, Mn – vết. Cột thép này có độ bền chống ăn mòn rất cao vì thép sạch và trên bề mặt kim loại luôn luôn khô ráo).

6.5.2 Ăn mòn khí quyển vùng thành phố và khu công nghiệp

Ở thành phố và khu công nghiệp có một số khí thải và chủ yếu là SO₂ từ các lò đốt than, đốt dầu. Khi khí thải này hoà tan vào nước sẽ axit hoá môi trường nước và làm tăng tốc độ ăn mòn kim loại. Tốc độ ăn mòn khí quyển được tính theo công thức:

$$P = at^b (\text{g/m}^2)$$

trong đó: P là tốc độ ăn mòn;

a, b là các hệ số;

t là thời gian năm.

6.5.3 Ăn mòn trong khí quyển biển

Trong khí quyển biển luôn luôn có ion Cl⁻, vì thế tốc độ ăn mòn kim loại tăng đáng kể so với miền nông thôn.

Đối với ăn mòn khí quyển, ngoài các tạp chất gây ăn mòn thì thời gian lưu ẩm (TOW) tức là khoảng thời gian không khí có độ ẩm tương đối $H > 80\%$ và nhiệt độ lớn hơn 0°C đóng một vai trò rất quan trọng quyết định tốc độ ăn mòn kim loại.

Những màng mỏng do nước mưa hoặc do sương trên bề mặt kim loại thường có độ ẩm gần bằng 100%.

Ở vùng nông thôn khí quyển ít tạp chất có hại cho nên tốc độ ăn mòn kim loại nhỏ.

Việc nghiên cứu các biện pháp chống ăn mòn khí quyển rất có ý nghĩa thực tế. Có thể nêu lên một số biện pháp chính sau:

Tạo ra các lớp bao phủ, sơn hữu cơ, có lớp phủ vô cơ, hoặc xi mạ ngăn cách kim loại với môi trường gây ra ăn mòn. Ví dụ sơn phủ bảo vệ cầu sắt, tàu thuyền, các cấu kiện khác: ô tô, tàu hoả, mạ các phụ tùng ô tô, xe máy ...

Chọn các kim loại có độ bền chống ăn mòn cao: thép không gỉ, các loại hợp kim.

Đối với các cấu kiện nhỏ và lưu giữ trong kho có mặt các loại chất ức chế bay hơi bảo quản trong không khí khô.

6.5.4 Ăn mòn trong môi trường đất

Trong lòng đất, đặc biệt ở các khu công nghiệp có rất nhiều thiết bị chôn ngầm dưới đất: hệ thống ống dẫn nước, dẫn khí ga, cáp điện, đường ống dẫn nhiên liệu lỏng, xăng dầu... có thể bị ăn mòn làm giảm tuổi thọ của chúng và đôi khi còn làm giảm chất lượng sản phẩm nước (ô nhiễm nước, giảm chất lượng xăng dầu...).

Tốc độ phá huỷ các cấu kiện do ăn mòn phụ thuộc vào địa hình. Ở những vị trí cao, khô ráo, không có các mỏ muối thì tốc độ ăn mòn kim loại rất thấp.

Hiện tượng ăn mòn kim loại có tốc độ đáng kể thường xảy ra ở những vùng ẩm, có tạp chất gồm các muối vô cơ, ví dụ vùng đất ẩm ven biển.

Để đánh giá khả năng ăn mòn kim loại của môi trường đất người ta dùng chỉ số pH hoặc độ dẫn điện của đất.

Với $\text{pH} = 5 \div 8$ và nền đất ẩm, môi trường axit có độ dẫn điện tốt, kim loại dễ dàng bị ăn mòn. Trong cùng một điều kiện, đất cát gây ra ăn mòn cao hơn đất sét vì dễ dàng thông khí oxi. Cần lưu ý rằng trong môi trường đất, sự có mặt của vi sinh vật cũng ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ ăn mòn.

Sự ăn mòn kim loại trong môi trường đất là ăn mòn điện hoá với catot khử oxi, đôi khi khử ion H^+ nếu môi trường ăn mòn là axit.

Do cấu trúc của đất không đồng nhất cho nên sự thông khí không đều và thường gây ra ăn mòn thông khí, khi đó nơi có nhiều oxi đóng vai trò là catot còn vùng ít oxi đóng vai trò là anot, phản ứng xảy ra phá huỷ kim loại.

Dạng ăn mòn kim loại trong đất rất đa dạng, thường là ăn mòn cục bộ nên kim loại bị phá huỷ ở dạng ăn mòn điểm, hố sâu, dạng rỗ...

Để hạn chế khả năng ăn mòn do môi trường đất, các cấu kiện phải được bảo vệ (sơn phủ bọc kim loại bằng vật liệu polyme, sơn bitum) hoặc các loại sơn vô cơ (sơn xi măng)... Thông thường, người ta sử dụng phương pháp điện hoá bảo vệ catot để bảo vệ các đường ống dẫn nhiên liệu nằm trong lòng đất.

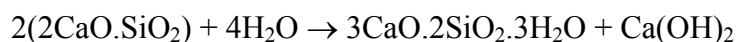
6.5.5 Ăn mòn trong bê tông cốt thép

Ngày nay, việc nghiên cứu sự ăn mòn và bảo vệ các công trình bê tông cốt thép là một đề tài khá hấp dẫn, được nhiều nhà khoa học nước ngoài và trong nước quan tâm vì số lượng công trình bê tông cốt thép rất nhiều: các công trình dân dụng nhà ở ven biển, cầu cống ven biển, cầu cảng biển, các công trình khai thác dầu khí v.v...

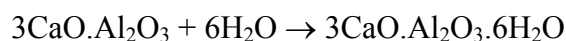
Bê tông cốt thép gồm hai phần: phần vữa là vật liệu đá nhân tạo gồm các thành phần có tỉ lệ hợp lí: chất kết dính xi măng, nước, cốt liệu thô (sỏi cát) và các phụ gia khác, chúng được trộn vào nhau sau đó đúc thành khuôn và phần thứ hai là cốt lõi bằng thép.

Trong quá trình đóng rắn của bê tông, các thành phần của khoáng xi măng bị thủy hoá và tạo môi trường kiềm ($\text{pH} = 13 \div 14$). Trong môi trường này cốt thép bị thụ động.

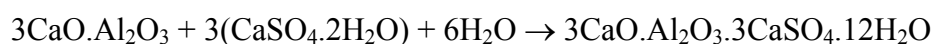
Phản ứng thủy hoá (hidrat hoá) của các khoáng silicat như sau:



Đối với khoáng C_3A phản ứng xảy ra:



Khi có mặt thạch cao xảy ra phản ứng tạo thành ettringit:



Ettringit là các tinh thể hình kim được hình thành nhanh trên khoáng C_3A chưa thủy hoá tạo lớp vỏ bọc không cho nước thấm qua. Vì vậy thạch cao được dùng làm phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết xi măng.

Quá trình thủy hoá diễn ra suốt thời gian sử dụng bê tông.

– Nếu lớp vỏ chặt xít có kết cấu tốt thì cốt thép luôn luôn ở trạng thái thụ động và không bị ăn mòn.

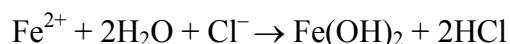
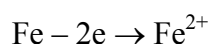
– Nếu lớp vỏ bê tông quá mỏng hoặc có kết cấu xốp thì oxi sẽ xâm nhập vào cốt thép và gây ra ăn mòn. Đương nhiên khi bê tông cốt thép ngâm trong nước, lượng oxi thấp, khó xâm nhập cốt thép và sự phá hủy cốt thép cũng bị hạn chế.

Trong nước biển chứa nhiều ion Cl^- , sự xâm nhập của nó vào cấu trúc bê tông sẽ ảnh hưởng lớn đến tuổi thọ của các công trình.

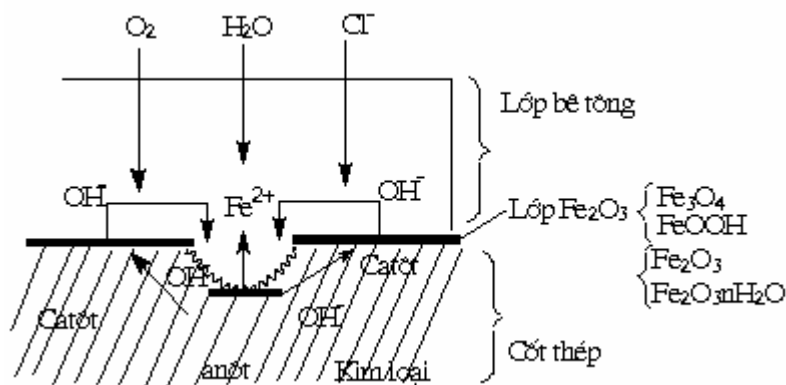
Ion Cl^- xâm nhập vào bê tông theo cơ chế khuếch tán và thường tồn tại ở các dạng: hấp phụ vật lí trên bề mặt rắn của lỗ xốp, tham gia liên kết hoá học tạo $\text{C}_3\text{A}.\text{CaCl}_2.10\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{C}_3\text{A}.3\text{CaCl}_2.3\text{H}_2\text{O}$

Nếu tồn tại tự do trong các mao quản, lỗ trống ion Cl^- sẽ phá hủy và ăn mòn bê tông cốt thép.

Quá trình ăn mòn cốt thép bê tông là ăn mòn điện hoá. Khi có ion Cl^- xâm nhập vào lớp thụ động của bê tông, lớp thụ động bị phá vỡ và thép bị ăn mòn, pH giảm:

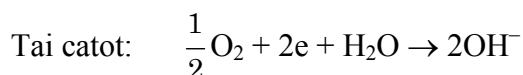


Ngưỡng tới hạn phá huỷ màng thụ động và gây ăn mòn cốt thép là $[Cl^-]/[OH^-] = 0,6$. Khi lớp thụ động bị phá vỡ một phần hoặc hoàn toàn thì thế điện cực của cốt thép dịch chuyển về phía âm hơn, tại đó đóng vai trò là anot và thép bị hoà tan (xem hình 6.13).



Hình 6.12

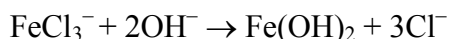
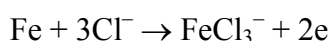
Sơ đồ ăn mòn cốt thép bê tông



Quá trình ăn mòn chỉ xảy ra khi vùng catot có H_2O và O_2 . Nếu điện trở của bê tông rất lớn thì tốc độ ăn mòn nhỏ ($5 \div 7.10^4 \Omega/cm$).

Oxi là chất đóng vai trò khử catot thúc đẩy sự hoà tan kim loại, song Cl^- đóng vai trò rất quan trọng.

Khi có mặt Cl^- , điện trở bê tông bị giảm dễ làm cho dòng ăn mòn tăng lên và nó đóng vai trò khơi mào cho phản ứng thông qua phản ứng phá vỡ màng thụ động với sự hình thành hợp chất phức:



Phản ứng catot tạo ra OH^- , pH tăng lên cho nên sự ăn mòn sâu trong lỗ bị giảm, để sự ăn mòn tiếp tục thì nồng độ Cl^- trong lỗ phải đủ lớn để thay thế OH^- , nếu thiếu Cl^- sẽ sinh ra tái thụ động. Với nồng độ $Cl^- = 0,5\%$ so với khối lượng xi măng thì xảy ra sự lan truyền khơi mào ăn mòn. Mặt khác, với sự có mặt Cl^- , xảy ra sự ăn mòn lỗ làm cho tỉ lệ điện tích catot/anot lớn, mật độ dòng sẽ tăng cao.

Để nâng cao chất lượng công trình bê tông cốt thép có thể sử dụng các biện pháp sau:

+ Tạo một lớp vỏ bê tông bám chắc cốt thép, chặt xít, phủ kín hạn chế sự thấm nước và thấm các chất gây ăn mòn của môi trường.

+ Bảo vệ bằng phương pháp điện hóa - bảo vệ catot.

+ Sơn phủ lớp vỏ bê tông bằng các loại sơn vô cơ hoặc hữu cơ.

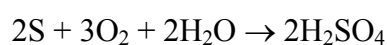
6.5.6 Ăn mòn vi sinh

Vi sinh vật thường tồn tại trong lòng đất, đáy các bể nước ngầm, các bể chứa nước, đáy các bồn chứa xăng dầu... Sự hoạt động của các vi sinh ảnh hưởng đến quá trình ăn mòn kim loại theo cơ chế điện hoá.

Sự hoạt động của vi sinh hoặc sản phẩm hoạt động của nó có tác động đến các quá trình catot hoặc anot của sự ăn mòn điện hoá. Có hai loại vi khuẩn ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn: vi khuẩn hiếu khí và vi khuẩn kỵ khí.

– Ăn mòn kim loại có vi khuẩn hiếu khí:

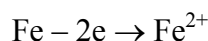
Loại vi khuẩn hiếu khí tiêu thụ oxi, sự hoạt động của vi khuẩn này sinh ra chất thải dạng bùn và bám trên bề mặt kim loại tạo ra pin thông khí gây ra sự ăn mòn điện hoá phá huỷ kim loại. Mặt khác, loại vi khuẩn hiếu khí oxi hoá sulfua, ví dụ vi khuẩn Thiobacillus, có khả năng oxi hoá nguyên tố lưu huỳnh hoặc các hợp chất có lưu huỳnh trong kim loại thành axit sulfuric H_2SO_4 theo phản ứng sau:



và tạo ra môi trường axit làm tăng tốc độ hoà tan kim loại.

Vi khuẩn oxi hoá sulfua hoạt động tốt trong môi trường axit với $pH = 0 \div 6$.

Có loại vi khuẩn thúc đẩy quá trình oxi hoá ion Fe^{2+} thành Fe^{3+} , khi đó nồng độ Fe^{2+} giảm và thúc đẩy quá trình anot hoà tan sắt:

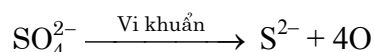


Vi khuẩn oxi hoá sắt phát triển tốt ở vùng $pH = 4 \div 10$, sản phẩm ăn mòn có màu đỏ.

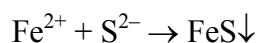
Tại những nơi màng sơn bị hư hỏng, sắt bị ăn mòn và có $Fe(OH)_3$ kết tủa tạo ra các ổ gỉ cũng là nơi chú ý của các vi khuẩn kỵ khí.

– Ăn mòn kim loại có vi khuẩn kỵ khí.

Vi khuẩn kỵ khí chủ yếu là vi khuẩn khử sulfat (D.desulfuricals). Do hoạt động của chúng các ion sulfat bị khử thành sulfua theo phản ứng:



Sự có mặt sản phẩm S^{2-} và oxi thúc đẩy quá trình ăn mòn điện hoá, nghĩa là oxi sinh ra sẽ phản ứng với nguyên tử H mới sinh của phản ứng catot. Mặt khác, sự có mặt S^{2-} sẽ phản ứng với Fe^{2+} tạo ra sulfua sắt:



Cả hai yếu tố trên sẽ thúc đẩy quá trình ăn mòn điện hoá sắt. Sản phẩm ăn mòn thường dạng màu đen, màu của sulfua sắt, có dạng xốp cũng góp phần làm dễ dàng khử oxi.

Chương 7

Sự ăn mòn vật liệu kim loại và các biện pháp bảo vệ kim loại chống ăn mòn điện hóa

Nghiên cứu các biện pháp chống ăn mòn kim loại nhằm mục đích nâng cao tuổi thọ các cấu kiện, các công trình có ý nghĩa khoa học và đặc biệt đem lại hiệu quả kinh tế đáng kể.

Căn cứ vào cơ chế ăn mòn điện hoá cũng như điều kiện hoạt động của các pin ăn mòn có thể đưa ra các biện pháp sau đây nhằm mục đích giảm tốc độ ăn mòn kim loại đến mức thấp nhất. Đó cũng chính là mục tiêu hướng tới của các phương pháp bảo vệ.

7.1 Lựa chọn vật liệu kim loại thích hợp

Trong phần này sẽ lần lượt giới thiệu một số kim loại, hợp kim thông dụng về hai phương diện: tính chất ăn mòn của vật liệu và biện pháp nâng cao độ bền chống ăn mòn của nó.

7.1.1 Kim loại đen

Thép cacbon thấp

Thép cacbon thấp là hợp kim của sắt chứa một lượng cacbon từ 0,05 ÷ 1%.

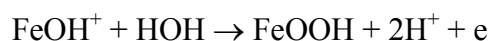
Thép cacbon thấp được dùng rất rộng rãi trong ngành xây dựng vì giá thành thấp, dễ tạo hình.

Kim loại này không bền, chống ăn mòn kém trong môi trường không khí, trong đất cũng như trong nước tự nhiên và nó thường phải được bảo vệ.

Trong không khí khô thép này không bị ăn mòn vì có lớp màng mỏng chặt sét oxit bảo vệ, nhưng ở nhiệt độ cao bị ăn mòn.

Trong không khí ẩm ở nhiệt độ thường, trên bề mặt thép có màng nước xảy ra, phản ứng ăn mòn theo cơ chế điện hoá:

Phản ứng anot:

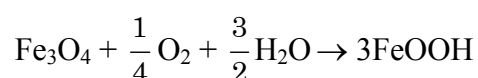


Phản ứng này không chế sự ăn mòn thép trong khí quyển.

Phản ứng catot:



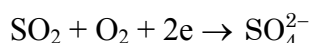
Tiếp theo sản phẩm Fe_3O_4 tác dụng với oxi và nước:



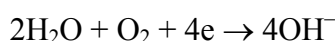
Có ý kiến cho rằng, trong không khí sản phẩm ăn mòn thép là FeOH^+ và OH^- sẽ tác dụng với oxi và nước để tạo thành hydroxit, oxit sắt (II) và oxit sắt (III) và chúng tạo thành lớp gỉ sắt.

Theo thời gian gỉ sắt phát triển thành các lớp xốp và làm giảm tốc độ ăn mòn thép. Nếu trong không khí có tạp chất, ví dụ Cl^- ở vùng ven biển, sự hấp thụ Cl^- của các lớp gỉ làm thay đổi hình thái lớp gỉ, đôi khi làm tăng tốc độ ăn mòn thép.

Sự có mặt của SO_2 trong khí quyển có thể bị hấp thụ bởi các lớp gỉ và dẫn đến sự axit hoá các lớp gỉ, làm tăng sự khử oxi và tăng độ dẫn điện của dung dịch thúc đẩy quá trình ăn mòn thép.



Trong môi trường nước gần trung tính (nước máy, nước biển, nước ao hồ) tốc độ ăn mòn kim loại chủ yếu phụ thuộc vào tốc độ phản ứng catot khử oxi.



Thường phản ứng diễn ra rất chậm, nhưng khi tăng nhiệt độ tốc độ ăn mòn tăng lên. Đối với phản ứng khử oxi, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ oxi hoà tan trong nước. Nếu hàm lượng muối cao thì tốc độ hoà tan oxi giảm.

Trong nước biển tính tốc độ ăn mòn được tính theo công thức:

$$P_{(\text{mm}/\text{năm})} = K \frac{C_{\text{O}_2}}{\delta} \quad (7.1)$$

trong đó: P - tổn thất chiều dày mm/năm;

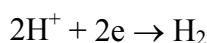
C_{O_2} - nồng độ oxi hoà tan tính theo mg/l nước;

δ - chiều dày lớp khuếch tán (mm);

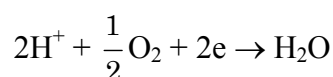
K - chấp nhận bằng 14,3.

Công thức trên chỉ áp dụng cho ăn mòn đều, nếu có sự ăn mòn cục bộ thì việc sử dụng nó bị hạn chế.

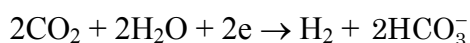
Trong môi trường axit, tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào tốc độ phản ứng catot và thép bị ăn mòn đáng kể nếu không được bảo vệ.



hoặc khi có mặt oxi:

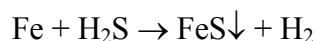


Đối với môi trường axit yếu, lượng ion H^+ thấp, tốc độ ăn mòn được quyết định bởi giai đoạn khuếch tán ion H^+ đến bề mặt kim loại. Sự có mặt của CO_2 với hàm lượng cao có tác dụng thúc đẩy phản ứng catot:



vì thế mà tốc độ ăn mòn sẽ tăng lên.

Trong môi trường đất nồng độ oxi thấp vì vậy sự ăn mòn thép được gây ra là do hoạt động của vi khuẩn khử ion sulfat để tạo ra H₂S và xảy ra phản ứng:



Thép hợp kim thấp

Thép hợp kim thấp gồm sắt và một lượng nhỏ khoảng dưới 2% các nguyên tố hợp kim Cu, Ni, Cr, P hoặc tổ hợp chúng lại sẽ tạo ra vật liệu có độ bền chống ăn mòn cao đối với môi trường ăn mòn khí quyển.

Trên bề mặt của thép hợp kim thấp tạo ra lớp oxit Fe₃O₄ có cấu trúc chặt sít ngăn cản sự tác động của môi trường làm giảm quá trình gỉ hoá tiếp theo. Lớp bảo vệ này bền trong môi trường khí quyển nông thôn cũng như khu công nghiệp hoặc khi thay đổi thời tiết nắng mưa. Thép này được gọi là “thép thời tiết” và được dùng rộng rãi trong công nghiệp xây dựng.

Khi có mặt ion Cl⁻ trong các vùng khí hậu biển và ven biển hoặc khi nhúng vào nước, lớp oxit này không bền vững. Trong điều kiện khí hậu biển thường sử dụng thép hợp kim hoá có chứa các nguyên tố Al, Cr hoặc Mo.

Thép hợp kim thấp nhạy cảm với hiện tượng ăn mòn nứt khi tiếp xúc với các môi trường chứa các ion NO₃⁻, OH⁻ và NH₃ lỏng.

7.1.2 Gang

Hàm lượng cacbon trong gang lớn hơn 2%.

Gang xám chứa 2 ÷ 4% C và 1 ÷ 3% Si. Độ bền chống ăn mòn của nó trong nước cao hơn thép mềm, nếu thêm 3% Ni độ bền cơ học tăng lên, độ bền chống ăn mòn được cải thiện.

Trong gang trắng lượng cacbon tồn tại ở dạng Fe₃C, nó cứng và giòn, khi bị ăn mòn Fe₃C rơi vào dung dịch để lại các lỗ chứa graphit và thường gọi là ăn mòn graphit hóa.

Nếu hàm lượng Si trong gang lớn hơn 14% loại này có tên thương mại là “Duriron” thì vật liệu này có độ chống ăn mòn rất cao, thường được dùng chế tạo các thân bom.

Gang Niben có thành phần Ni (14 ÷ 32%), Cr (1,75 ÷ 5,5%), Cu (<7%) có độ bền cơ học và độ bền chống ăn mòn rất cao trong môi trường H₂SO₄.

7.1.3 Thép không gỉ

Thép chứa một hàm lượng lớn các nguyên tố Cr, Ni, Si (thép hợp kim cao) có độ bền chống ăn mòn cao vì các phụ gia trên dễ dàng tạo ra các màng thụ động. Hợp kim có thành phần Cr > 12% dễ dàng bị thụ động trong dung dịch nước do sự khử oxi.

Dưới đây là một số loại thép không gỉ thông dụng được kí hiệu theo quy ước thông dụng (xem bảng 7.1).

Loại thép không gỉ ferit

Loại thép này hàm lượng cacbon thấp, có 16 ÷ 30% Cr, đôi khi có Mo và các nguyên tố khác. Crom là nguyên tố ổn định trạng thái ferit và giữ được cấu trúc mạng lập phương tâm.

Thép không gỉ ferit là loại sắt từ. Sự kết tủa của cacbua crom làm giảm độ bền chống ăn mòn ở nhiệt độ cao, nó có khuynh hướng phát triển hạt gây khó khăn cho việc hàn.

Thép này được dùng trong công nghiệp hoá chất, thực phẩm và công nghiệp ô tô.

Bảng 7.1. Kí hiệu các loại thép không gỉ thông dụng

Thứ tự	Loại	%C _{max}	%Cr	%Ni	% nguyên tố khác
1	210	0,15	16 ÷ 18	3,5 ÷ 5,5	5 ÷ 7 Mn
2	304	0,08	18 ÷ 20	8 ÷ 12	1 Si (Max)
3	304L	0,03	18 ÷ 20	8 ÷ 12	1 Si (Max)
4	316	0,10	16 ÷ 18	10 ÷ 14	2 ÷ 3 Mo
5	316L	0,03	16 ÷ 18	10 ÷ 14	2 ÷ 3 Mo
6	322	0,07	17	7	0,07 Ti, 0,2 Al
7	410	0,15	11,5 ÷ 13,5	÷	-
8	430	0,12	14 ÷ 18	0,5 (Max)	-
9	431	0,2	15 ÷ 17	1,25 ÷ 2,5	-

Thép không gỉ Mactensit

Thép này chứa hàm lượng Cr khoảng 13% ÷ 17% và nhiều cacbon hơn thép ferit. Nhiều thép Mactensit có lượng Cr thấp hơn 11% (thực ra không phải là thép không gỉ). Loại thép Mactensit 11,5 ÷ 13,5% Cr có thể bền cứng, nó là loại sắt từ khó hàn, khả năng chống ăn mòn cao.

Thép này được sử dụng làm trục bơm, pittông, van của hệ thống thủy lực, các chi tiết của tuốc-bin hơi.

Thép không gỉ Ostenit

Khi thêm Ni vào thép không gỉ Cr sẽ mở rộng vùng Ostenit và cải thiện cơ tính của thép. Loại này có thành phần: 16 ÷ 25% Cr và 8 ÷ 20% Ni, C < 0,08%; nếu có mặt Mo thì khả năng thụ động của thép tăng lên.

Thép này có độ dẻo cao, dễ hàn, bền chống ăn mòn trong HNO₃ thấp hơn 65% ở nhiệt độ thường và không bền trong HNO₃ đặc ở nhiệt độ cao.

Thép này rất bền trong môi trường axit boric, axit limonic...

Thép này bị ăn mòn trong dung dịch HCl, H₂SO₄ loãng, trong H₂S và trong các axit H₂C₂O₄, HCOOH sôi và khuynh hướng ăn mòn tinh giới, ăn mòn điểm, ăn mòn khe.

Để tránh ăn mòn tinh giới người ta sử dụng các biện pháp sau:

+ Thêm vào hợp kim một số nguyên tố như Ti để tạo ra các hợp chất cacbua.

+ Giảm hàm lượng cacbon xuống dưới 0,015%, tôi ở nhiệt độ 1050 ÷ 1100°C để Cr và C tồn tại dạng dung dịch rắn.

+ Nung lên 870°C sẽ phá mạng cacbua và san bằng hàm lượng Cr.

Để tránh ăn mòn thép không gỉ Ostenit Cr-Ni có thể dùng phương pháp bảo vệ catot bằng dòng ngoài.

Loại hợp kim này được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hóa chất, dược phẩm, thực phẩm, chế tạo các dụng cụ nhà bếp.

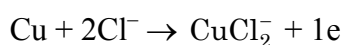
7.1.4 Đồng và hợp kim đồng

Đồng và hợp kim đồng là loại vật liệu dẫn nhiệt và dẫn điện tốt, có độ bền cơ học và bền chống ăn mòn cao. Giá trị điện thế của đồng thay đổi theo môi trường:

Môi trường	Cu ²⁺ 1M	NaCl 3%	HCl 1N
Giá trị điện thế E(V)	0,34	0,06	0,15

Trong môi trường axit không chứa oxi, đồng không bị ăn mòn để giải phóng hidro. Sự ăn mòn đồng chỉ xảy ra trong môi trường có chứa oxi hay là chứa các cặp oxi hóa khử có điện thế $E_{\text{Red}}^{\circ} > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$. Nếu có mặt các ion hoặc hợp chất Cl⁻, NH₃, CN⁻, khi đó thế cân bằng của đồng $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$ chuyển về phía âm hơn, cho nên nó bị ăn mòn tạo thành các hợp chất phức.

Ví dụ: Cu trong dung dịch Cl⁻ ở 25°C xảy ra phản ứng:



hoặc $\text{CuCl}_2^{-} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{Cl}^{-}$

và thế điện cực: $E_{\text{CuCl}_2^{-}/\text{Cu}}^{\text{cb}} = 1,94 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{CuCl}_2^{-}}}{a_{\text{Cl}^{-}}^2}$

với $a_{\text{Cl}^{-}} = 1$ và $a_{\text{CuCl}_2^{-}} = c_{\text{CuCl}_2^{-}} = 10^{-6}\text{M}$

thì $E_{\text{CuCl}_2^{-}/\text{Cu}}^{\text{cb}} = -0,160 \text{ V}$

Vậy tại một giá trị pH xác định, đồng sẽ bị ăn mòn trong dung dịch HCl giải phóng khí H_2 .

Trong nước thiên nhiên, nước biển là trung tính hoặc hơi kiềm tốc độ ăn mòn đồng xảy ra rất chậm, một lượng nhỏ ion đồng đủ giết chết các vi sinh, hầu hà, tảo bám trên nền kim loại đồng.

Sự kim hãm quá trình ăn mòn đồng trong các môi trường trên là vì kim loại đồng bị che phủ bởi oxit.



Tốc độ ăn mòn đồng khoảng $25 \div 50 \mu\text{m}/\text{năm}$ ($i_{\text{am}} = 2 \div 4 \cdot 10^{-2} \text{ A}/\text{m}^2$) trong môi trường nước biển tĩnh (thấp hơn dòng giới hạn khử oxi $i_{\text{d}_{O_2}} = 0,2 \div 0,3 \text{ A}/\text{m}^2$). Khi có dòng chảy vì màng Cu_2O bị phá vỡ tại các mép nên tốc độ ăn mòn tăng lên.

Đồng bền trong không khí vì có tạp chất tạo với đồng một số hợp chất có tính bảo vệ chống ăn mòn, ví dụ CuS , $Cu(OH)_2CO_3$, có mặt SO_2 tạo ra $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$. Các mái nhà bằng đồng có độ bền chống ăn mòn cao, tuổi thọ hàng thế kỉ.

Các hợp kim của đồng

Khi thêm các nguyên tố hợp kim như Sn, Zn, Al, Ni, Be vào đồng thì tính chất cơ học của đồng tăng lên một cách đáng kể.

Các loại hợp kim Cu-Zn và Cu-Sn thuộc loại hợp kim có độ bền cơ học và độ bền chống ăn mòn rất cao (gọi là kim loại kiến trúc cổ nhất xấp xỉ 4000 năm).

Đồng thau Cu-Zn (30% Zn) được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các thiết bị trao đổi nhiệt và ngưng tụ cho các thiết bị nhỏ: ô tô, tủ lạnh... Nếu thêm vào hợp kim một lượng nhỏ As ($0,02 \div 0,06\%$ As) sẽ nâng cao độ bền chống ăn mòn vật liệu và loại trừ được hiện tượng ăn mòn chọn lọc kẽm. Có thể dùng vật liệu Cu-Zn 30% hoặc Cu-Zn29Sn1 (có thể có As) làm thiết bị ngưng tụ hoặc thiết bị lạnh công nghiệp với nước có mặt ion Cl^- .

Khi sử dụng nước biển để làm lạnh thì dùng vật liệu Cu-Zn22Al2 (đồng thau nhôm) để chế tạo các đường ống.

Trong một số trường hợp các thiết bị truyền nhiệt hoặc làm lạnh có yêu cầu cao hơn về độ bền chống mài mòn, ăn mòn thì người ta sử dụng các hợp kim Cu-Ni. Ví dụ Cu-Ni 10, Cu-Ni 30. Tính bền có thể tăng thêm nếu thêm vào hợp kim trên một lượng $0,5 \div 1,5\%$ Fe (gọi là Cunifer), sự có mặt của sắt làm tăng độ bền lớp bảo vệ khi tốc độ dòng chảy cao.

Trong trường hợp nước biển có nhiều chất ô nhiễm làm tăng khả năng mài mòn và ăn mòn, các vật liệu Cu, thép không gỉ không đáp ứng về độ bền thì người ta dùng Ti hoặc hợp kim Ti.

7.1.5 Titan và hợp kim titan

Trong điều kiện ẩm, trên mặt titan kim loại tạo ra lớp oxit TiO_2 , nó là màng bảo vệ rất tốt. Ở mọi giá trị pH màng TiO_2 được hình thành trên bề mặt kim loại Ti và rất bền trong đa số các dung dịch kiềm và axit.

Titan bền trong nước biển, trong dung dịch clorua, ClO^- , HNO_3 ...

Titan không bền trong H_2SO_4 và HCl tinh khiết, nhưng lại bền trong axit có chứa các ion Fe^{3+} (FeCl_3) hoặc Cu^{2+} (CuCl_2).

Hợp kim Ti có Mo 30% bền trong dung dịch HClO , trong Ti có một lượng nhỏ Pt, Pd hoặc các kim loại quý khác thì độ bền chống ăn mòn của Ti tăng lên.

Khi sử dụng Ti cần phải lưu ý một số trường hợp sau:

- Khi kim loại Ti hấp phụ H_2 , nó trở nên giòn (ví dụ Fe tiếp xúc với Ti trong môi trường axit).

- Không sử dụng Ti trong các dung dịch tương đối tinh khiết: HCl , H_2SO_4 , HF hoặc khí Cl_2 khô.

- Khi tiếp xúc với chất dẻo có chứa Pb với Ti thì Ti bị phá hủy.

7.1.6 Niken và hợp kim niken

Trong môi trường axit không có tính oxi hoá: dung dịch HCl loãng, dung dịch H_2SO_4 loãng... niken bị hoà tan chậm hơn sắt. Màng thụ động của Ni kém bền so với màng oxit crom.

Trong nước biển tinh niken dễ bị ăn mòn điểm. Niken rất bền trong môi trường kiềm đặc, trong NaOH nóng chảy. Có thể dùng các thùng bằng Ni hoặc thùng sắt phủ niken để chứa kiềm đặc.

- *Hợp kim Ni-Cu* (70%Ni - hợp kim Monel) bền trong nước biển chuyển động, dùng làm bể chứa axit HF . Hợp kim này không dùng trong môi trường oxi hoá mạnh.

- *Hợp kim Ni-Cr*

80% Ni, 20%Cr - Nimonic; Ni76Cr16Fe7 – Inconel là những hợp kim dễ dàng bị thụ động và được dùng thay thế thép không gỉ trong điều kiện không đáp ứng yêu cầu chống ăn mòn.

- *Hợp kim Ni-Mo*

Hợp kim Ni60Mo20Fe20 (Hastelloy A) và Ni65Mo30Fe5 (Hastelloy B) bền trong môi trường HCl , H_2SO_4 60% ở mọi nhiệt độ. Hợp kim Ni59Mo17Cr14Fe6W5 (Hastelloy C) bền trong môi trường oxi hóa.

7.1.7 Nhôm và hợp kim nhôm

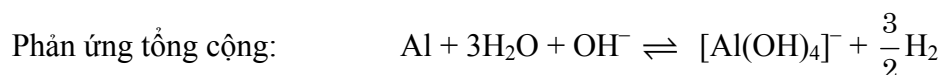
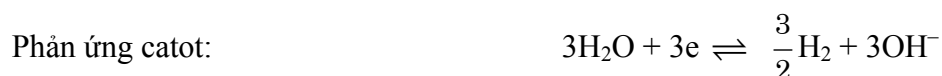
Nhôm nguyên chất

Ở 25°C thế điện cực tiêu chuẩn của nhôm $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ V}$ rất âm nên không bền nhiệt động học. Trong không khí nhôm được bảo vệ nhờ màng oxit Al_2O_3 có độ dày khoảng $5 \div 20 \text{ nm}$ cho nên giá trị thế điện cực dương hơn, vì thế nhôm bền trong không khí ngay cả khi có SO_2 , cũng như trong nước.

Thế điện cực của nhôm trong dung dịch NaCl 3% bằng $-0,55 \text{ V}$.

Trong dung dịch có $\text{pH} > 4$, ion Al^{3+} kết hợp với OH^- tạo ra $\text{Al}(\text{OH})_3$ khó tan và sau đó chuyển thành $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Khi tăng pH của môi trường Al có thể bị ăn mòn vì oxit nhôm và hiđroxit nhôm là lưỡng tính. Sự ăn mòn nhôm trong môi trường kiềm kèm theo sự giải phóng H₂.



Trong các axit HNO₃, H₃PO₄ và H₂SO₄ loãng Al không bị ăn mòn. Trong các axit HCl, HF, H₂SO₄ Al bị hoà tan. Nếu trong dung dịch chứa các ion Hg²⁺, Al bị hoà tan nhanh tạo ra hỗn hống. Nhôm nguyên chất có độ bền cơ học kém, vì vậy dùng hợp kim nhôm song độ bền chống ăn mòn của các hợp kim lại kém so với nhôm nguyên chất. Có thể cán lên bề mặt hợp kim nhôm một lớp nhôm nguyên chất để tăng độ bền chống ăn mòn.

Hợp kim nhôm

Đa số hợp kim nhôm có tính bền cơ học cao và được sử dụng rất rộng rãi trong kiến trúc, xây dựng và các ngành công nghệ cao sản xuất ô tô, máy bay, các dụng cụ nhà bếp. Trong môi trường trung tính, khi có mặt ion Cl⁻, hợp kim nhôm thường bị ăn mòn điểm.

Trừ các nguyên tố Zn, Be, Mg, khi nhôm tiếp xúc với các nguyên tố đều tạo thành pin Ganvanic, khi đó nhôm bị hoà tan. Độ bền chống ăn mòn của hợp kim nhôm thay đổi trong một phạm vi rộng tùy thuộc vào thành phần hợp kim.

Hợp kim nhôm được kí hiệu gồm 4 chữ số (xem bảng 7.2).

Bảng 7.2. Kí hiệu một số hợp kim nhôm theo tiêu chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn của hiệp hội nhôm (AA) của Mỹ

Thứ tự	Hệ hợp kim	Kí hiệu hợp kim		Thành phần %
		Tiêu chuẩn VN (TCVN)	Tiêu chuẩn AA	
			xxxx (*)	
1	Al sạch	Al 99,6	1060	99,6
2	Loại công nghiệp	Al 99,0	1100	99,0 Al
3	Al-Cu-Mg	AlCu4,4Mg1,5Mn0,6	2024	4,4Cu-1,5Mg-0,6Mn
4	Al-Mn	AlMn1,2	3004	1,2Mn-0,12Cu
5	Al-Mg-Si	AlMg1Si0,6	6061	1Mg-0,6Si-0,2Cr-

				0,3Cu
6	Al-Zn-Mg	AlZn _{4,5} Mg _{1,4}	7005	4,5Zn- 1,4Mg-0,12Cr -0,4Mn- 1,5Zr
7	Al-Cu 4,5		2950	4,5Cu-1Si

(*) Kí hiệu là 4 số (ví dụ 1060)

Chữ số đầu 1xxx là nhóm Al nguyên chất

Chữ số đầu 2xxx là hợp kim chứa nguyên tố Cu là chủ yếu

Chữ số đầu 3xxx là hợp kim chứa nguyên tố Mn và Mn + Mg

Chữ số đầu 4xxx là hợp kim chứa nguyên tố Si

Chữ số đầu 5xxx là hợp kim chứa nguyên tố Si + Mg (nhiều) và Cr

Chữ số đầu 6xxx là hợp kim chứa nguyên tố Si + Mg là chủ yếu

Chữ số đầu 7xxx là hợp kim chứa nguyên tố Zn + Mg

Hợp kim hệ Al-Cu điển hình là Dura có thành phần %:



Các hợp kim nhôm rất nhạy với ăn mòn khi có tải trọng động. Ví dụ vật liệu hợp kim nhôm chế tạo máy bay, sự có mặt của Mn có tác dụng làm tăng độ bền chống ăn mòn hợp kim nhôm.

7.2 Xử lý môi trường để bảo vệ kim loại

7.2.1 Loại trừ các cấu tử gây ăn mòn

Trong môi trường khí quyển, làm giảm độ ẩm là một biện pháp hạn chế sự ăn mòn có hiệu quả. Nếu độ ẩm tương đối dưới 50% thì tốc độ ăn mòn rất bé. Có thể sử dụng các chất hút ẩm silicagel để làm khô không khí. Ngoài ra việc loại trừ các tạp chất gây ăn mòn cũng cần thiết. Trong không gian bao kín (bao gói) các cấu kiện có thể dùng các chất ức chế bay hơi để hạn chế tốc độ ăn mòn kim loại.

Làm nóng không khí trong không gian chứa các cấu kiện cũng là một biện pháp giảm độ ẩm.

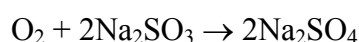
Trong dung dịch chất điện li, sự điều chỉnh pH về môi trường trung tính để hạn chế sự ăn mòn kim loại có thể thực hiện được một cách dễ dàng song việc loại trừ oxi, tác nhân gây ăn mòn hoàn toàn không đơn giản.

Độ hoà tan của oxi trong dung dịch nước phụ thuộc vào nhiệt độ, vào áp suất riêng phần P_{O_2} và lượng muối có trong dung dịch. Khi nhiệt độ tăng thì áp suất P_{O_2} hoà tan giảm, lượng muối trong dung dịch càng tăng thì hàm lượng oxi càng thấp.

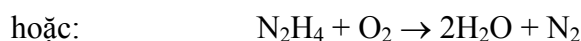
Việc loại trừ oxi có thể thực hiện bằng nhiều cách.

a) Phương pháp hóa học

Các phản ứng khử loại oxi:



Phản ứng này xảy ra rất chậm, có thể tăng tốc độ bằng xúc tác CO^{2+} (10^{-3} ppm). Nếu dư sulfite sẽ gây ăn mòn

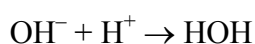
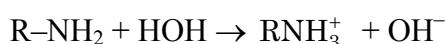


Ở nhiệt độ cao hidrazin bị phân huỷ:



Sự có mặt của NH_3 có thể gây ra sự ăn mòn các chi tiết bằng đồng và các hợp kim của nó.

Mặt khác có thể dùng các hợp chất amin R-NH_2 để loại trừ ion H^+ :



Khử khí CO_2 chống lại sự giảm pH của môi trường.

b) Các phương pháp vật lý

- Đun nóng dung dịch để đuổi oxi.
- Xử lý bằng chân không làm giảm nồng độ oxi.

7.2.2 Sử dụng chất ức chế bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn

Chất ức chế là những hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ mà khi thêm một lượng rất nhỏ vào môi trường ăn mòn có tác dụng kìm hãm tốc độ ăn mòn kim loại.

Khi sử dụng chất ức chế cần phải lưu ý một điều kiện sau:

- Chất ức chế không gây độc hại cho con người và ô nhiễm môi trường;
- Giá thành thấp.

Ngày nay có rất nhiều hợp chất có tác dụng kìm hãm tốc độ ăn mòn song có thể tạm phân chia thành hai loại:

- Chất ức chế gây thụ động;
- Chất ức chế hấp phụ.

a) Chất ức chế gây thụ động

Chất ức chế gây thụ động làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại do môi trường ăn mòn gây ra và phải đáp ứng các yêu cầu sau:

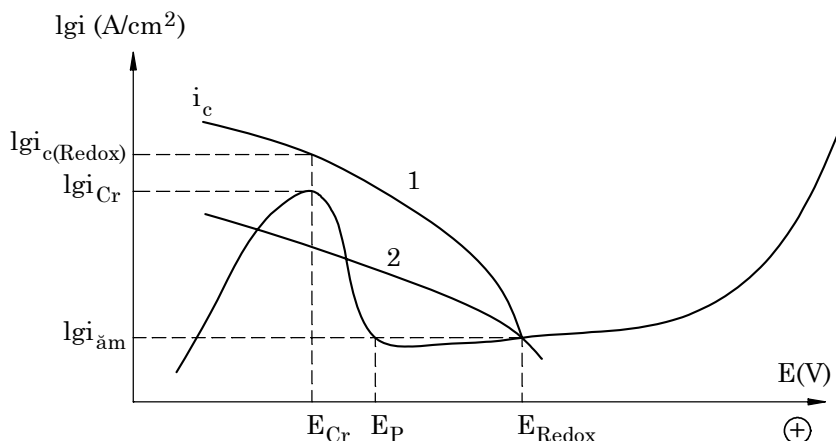
1) Khi có mặt chất ức chế trong môi trường ăn mòn, giá trị thế oxi hoá khử E_{redox} của hệ chất ức chế phải dương hơn thế thụ động E_p (xem hình 7.1):

$$E_{\text{redox}} > E_p \quad (7.2)$$

2) Giá trị mật độ dòng catot của hệ ức chế redox $i_{C(\text{redox})}$ tại thế tới hạn E_{Cr} phải lớn hơn mật độ dòng tới hạn i_{Cr} (đường 1 trên hình 7.1).

$$i_{C(\text{redox})} > i_{Cr} \text{ và } i_{\text{âm}} \ll i_{Cr} < i_{C(\text{redox})} \quad (7.3)$$

Nếu chất ức chế có nồng độ chưa đủ để kìm hãm tốc độ ăn mòn kim loại (đường 2 trên hình 7.1) thì kim loại vẫn bị ăn mòn.



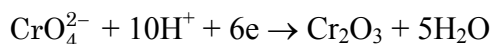
Hình 7.1

Đường phân cực anot xuất hiện thụ động

1. Chất ức chế có nồng độ gây thụ động;
2. Chất ức chế có nồng độ chưa đủ gây thụ động

Ví dụ chất ức chế $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ được dùng để chống ăn mòn cho thép trong các hệ thống nước làm lạnh.

Ở trạng thái thụ động, trên mặt kim loại thép tồn tại oxit Cr_2O_3 do phản ứng:



Lớp oxit này ngăn cách bề mặt kim loại với môi trường ăn mòn. Song nếu trong dung dịch có mặt các chất khử Cl^- hoặc H_2S sẽ làm giảm quá trình tạo màng oxit và khả năng thụ động sẽ bị giảm, tốc độ ăn mòn kim loại tăng lên.

Nếu nồng độ chất ức chế bị giảm và lớp oxit không có tác dụng bảo vệ thì kim loại dễ bị ăn mòn dạng lỗ (đường 2 hình 7.1).

Đối với một số chất ức chế thụ động CrO_4^{2-} , NO_2^- thì nồng độ tới hạn nằm trong khoảng $10^{-3} \div 10^{-4}$ mol/l. Trong nước của các hệ thống làm mát khi nồng độ ion Cl^- tăng, nhiệt độ tăng thì nồng độ chất ức chế phải tăng. Hệ thống làm lạnh tuần hoàn bằng nước ngọt có pH = 8 cho các động cơ diezen với nồng độ chất ức chế $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ bằng $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l sẽ không bị ăn mòn.

Ngoài ra có một số chất có tác dụng như là chất ức chế thụ động: NaOH , Na_2CO_3 , các muối photphat, silicat, borat... đối với thép trong môi trường gần trung tính có mặt oxi hoà tan.

Các chất dạng nitrit, benzoat, photphat, mercapto, benzotriazol... thường được dùng trong các hệ làm lạnh của động cơ ô tô.

Trong các hệ thống làm mát, sự kết tủa của các muối CaCO_3 , MgCO_3 lên các thành ống dẫn nước cũng có tác dụng ngăn cản quá trình ăn mòn kim loại, song trong một giới hạn nào đó lại không có lợi cho sự truyền nhiệt.

b) Chất ức chế hấp phụ không gây thụ động

Đa số các hợp chất hữu cơ có chứa N và S đều có tác dụng ức chế nâng cao độ bền chống ăn mòn kim loại trong môi trường ăn mòn.

Cấu trúc phân tử của các chất ức chế hữu cơ thường gồm hai phần:

- Mẫu không phân cực có kích thước lớn do liên kết của các nguyên tử C và H kỵ nước.
- Phần phân cực gồm các nhóm chức: SH⁻ (mercapto), -NH₂ (amin), OH⁻ (hidroxyl), -COOH (cacboxyl)... ưa nước.

Các nhóm phân cực này dính lên bề mặt kim loại ở dạng hấp phụ vật lí (đôi khi là hấp phụ hoá học) còn phần không phân cực nằm trên bề mặt che phủ các tâm hoạt động của kim loại. Vì vậy có tác dụng làm ức chế quá trình ăn mòn kim loại. Các chất ức chế càng có hiệu quả nếu khả năng hấp phụ của chúng lên bề mặt càng lớn và càng bền chặt.

Sự hấp phụ của các hợp chất này có thể kìm hãm quá trình catot - gọi là chất ức chế catot hoặc ức chế quá trình anot - gọi là chất ức chế anot. Có trường hợp chất ức chế kìm hãm cả hai quá trình catot và anot. Sự ức chế các quá trình điện hoá này đều làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại.

Các chất ức chế hấp phụ thường dùng trong môi trường axit. Ưu điểm của loại ức chế này là lượng chất ức chế nhỏ song việc sử dụng chất ức chế có thể dẫn đến sự phá vỡ độ bền cơ học của vật liệu. Ví dụ sự hidro hoá vật liệu làm tăng độ giòn của vật liệu.

Sau đây là một số chất ức chế sử dụng cho các môi trường khác nhau:

- Hợp chất amoni nitrit diazopropyl ức chế bay hơi đối với các kim loại màu - bảo vệ Cr, Sn, Monel.
- Hợp chất đixiclohexyl amoni nitrit - ức chế bay hơi bảo vệ thép.
- Hợp chất CrO₄²⁻ (300 ÷ 500 ppm), canxipolyphosphat (15 ÷ 37 ppm), silicat (20 ÷ 40 ppm), ức chế chống ăn mòn kim loại của hệ thống nước làm lạnh tuần hoàn.
- Hợp chất nitrit, benzoat, photphat, natrimercaptobenzotiazol, benzotriazol ức chế chống ăn mòn kim loại cho hệ thống làm lạnh ô tô.
- Hợp chất phenylthioure, thioure, mercaptan... ức chế chống ăn mòn trong quá trình tẩy gỉ.

7.3 Nâng cao độ bền chống ăn mòn kim loại bằng các lớp sơn phủ

Để hạn chế sự phá huỷ kim loại, nghĩa là làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại do môi trường gây ra đến mức nhỏ nhất, có thể sử dụng nhiều biện pháp khác nhau.

Ngăn cách kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn bằng các lớp phủ là một biện pháp có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn kim loại, sau đây sẽ đề cập đến một số lớp phủ.

7.3.1 Phủ kim loại lên bề mặt kim loại

7.3.1.1. Phủ bằng phương pháp nhúng vào kim loại nóng chảy

Sử dụng các kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp Zn (419°C), Sn (232°C), Pb (327°C), Al (658°C) phủ lên các vật liệu kim loại cần bảo vệ có nhiệt độ nóng chảy cao. Ví dụ phủ kẽm nóng chảy lên nền thép.

Bằng phương pháp phủ nóng chảy này có thể thu được lớp phủ bảo vệ khá dày, có độ bám dính cao với kim loại nền. Đôi khi giữa lớp phủ và kim loại nền có thể tạo thành hợp chất. Không phủ chì trực tiếp lên thép mà dùng hợp kim chì - thiếc (20 ÷ 25% Sn).

Phủ kẽm nóng chảy lên nền thép được áp dụng khá rộng rãi để bảo vệ chống ăn mòn cho thép. Lớp kẽm trên nền thép có tác dụng trang trí cho đẹp, song nó đóng vai trò là anot tan bảo vệ cho các cấu kiện thép không bị ăn mòn (tôn lợp nhà là thép tráng kẽm...).

Phủ kẽm lên bề mặt kim loại thép được tiến hành như sau:

Vật được phủ là thép được xử lí bằng dung dịch $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$ để hoà tan các oxit, sau đó đem sấy khô và tiếp theo sau là nhúng vào kẽm nóng chảy. Hoặc có thể nhúng vật cần được phủ trực tiếp vào dung dịch muối nóng chảy NH_4Cl và ZnCl_2 nằm trên kim loại kẽm nóng chảy.

Dùng khí amoniac để tẩy sạch lớp oxit trên vật cần phủ trước khi nhúng vào kẽm nóng chảy. Để hiểu chi tiết về công nghệ này hãy tìm tài liệu về phủ kẽm nóng.

7.3.1.2. Mạ điện

Để bảo vệ kim loại (ví dụ thép) khỏi sự ăn mòn của môi trường gây ra người ta thường mạ lên thép các kim loại: Zn, Cd, Ni, Cu, Cr, Sn.

Nguyên tắc mạ điện

Sự hoạt động của một bể mạ điện xảy ra là một quá trình điện phân, trong đó catot là vật liệu mạ, còn anot tan cung cấp ion kim loại được kết tủa trên cực âm để giúp cho nồng độ ion kim loại trong dung dịch chất điện li ít bị biến đổi. Ví dụ trong quá trình mạ kẽm, anot kẽm hoà tan để cung cấp ion kẽm cho dung dịch chất điện li, hoặc trong quá trình mạ niken, anot tan niken cung cấp ion Ni^{2+} cho dung dịch chất điện li nhờ tác dụng của dòng điện một chiều bên ngoài đặt vào.

Ví dụ 1: Mạ kẽm trên kim loại đen

Thành phần dung dịch mạ (g/l):

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 ÷ 250 g/l
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50 ÷ 100 g/l
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	20 ÷ 30 g/l

Phụ gia dextrin 10 g/l. Nhiệt độ $25^\circ\text{C} \div 30^\circ\text{C}$, pH = 3,5 ÷ 4,5. Mật độ dòng catot $D_C = 1 \div 4 \text{ A/dm}^2$. Anot - kim loại kẽm.

Bể mạ này chỉ dùng mạ các chi tiết đơn giản. Đối với những chi tiết phức tạp người ta sử dụng dung dịch phức có thành phần sau (theo g/l):

ZnO	:	10 ÷ 18;	NaCN	:	20 ÷ 30
NaOH	:	50 ÷ 70;	Na ₂ S	:	0,5 ÷ 5
$D_C = 0,5 \div 1 \text{ A/dm}^2$, nhiệt độ phòng.					

Dung dịch xianua có độ phân bố cao, mạ các chi tiết phức tạp, có thể dùng thay thế bằng dung dịch phức ăn amoniacat (g/l):

ZnO	:	12 ÷ 15;	NH_4Cl	:	240 ÷ 260
-----	---	----------	------------------------	---	-----------

H_3BO_3 : 20 ÷ 25; gelatin : 1 ÷ 2

$D_C = 0,8 \div 1 \text{ A/dm}^2$, pH = 7, nhiệt độ phòng.

Sau khi mạ xong tiến hành thụ động hóa bằng dung dịch sau:

H_2SO_4 : 8 ÷ 12 g/l; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 150 ÷ 200 g/l

Nhiệt độ 15 ÷ 30°C, thời gian thụ động 0,1 ÷ 0,3 phút.

Ví dụ 2: Mạ đồng

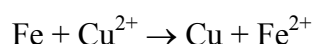
Mạ đồng dạng sunfat với thành phần sau:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 200 ÷ 300 g/l

H_2SO_4 : 50 ÷ 70 g/l,

nhiệt độ 20 ÷ 30°C và $D_C = 1 \div 2 \text{ A/dm}^2$, anot - Cu.

Quá trình mạ đồng lên nền sắt xảy ra phản ứng:



Đồng bám trên sắt dạng xốp, lớp mạ không bám dính. Ngày nay người ta có thể mạ đồng lên sắt trực tiếp bằng cách cho thêm chất hoạt động bề mặt. Ưu điểm của dung dịch này là không độc, không gây ô nhiễm môi trường.

Để tăng độ bám dính người ta mạ lên sắt một lớp lót đồng từ dung dịch xianua với thành phần (g/l) sau:

Tỉ lệ $\text{CuCN}/\text{NaCN} = 1/2$ ứng với phức $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, CuCN 20 ÷ 30, NaCN tự do 5 ÷ 10, NaOH 5 ÷ 10, $D_C = 0,2 \div 2 \text{ A/dm}^2$, $t^\circ = 15 \div 55^\circ\text{C}$, anot-Cu.

Ví dụ 3: Mạ niken

Niken có điện thế dương hơn so với sắt, lớp mạ niken trên sắt đóng vai trò là catot và khi xảy ra hiện tượng ăn mòn thì sắt là anot. Vì vậy, để bảo vệ sắt không bị ăn mòn (phụ tùng xe đạp, ô tô, các cấu kiện khác...) thì lớp mạ niken phải phủ trên sắt rất kín, chặt sít, có độ bám dính cao, lớp mạ dày hoặc lớp mạ gồm nhiều lớp chồng lên nhau.

Có hai loại mạ niken:

+ Mạ niken mờ với thành phần g/l sau:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 230 ÷ 300

H_3BO_3 - 35

NaCl - 15 ÷ 40

pH = 3 ÷ 5

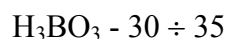
$D_C = 0,8 \div 2,5 \text{ A/dm}^2$

$t^\circ = 25 \div 30^\circ\text{C}$

Anot - Ni

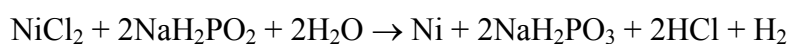
Có thể mạ tạo lớp niken có chiều dày 15 ÷ 25 μm .

+ Mạ niken bóng trực tiếp với thành phần g/l như sau:



$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 40 \div 60$ với chất làm bóng và san nền 1,4-butyldiol 0,12 ÷ 0,16 g/l, saccarin 0,7 ÷ 1,3 g/l, ftalimid 0,08 ÷ 0,1g/l, $D_C = 1 \div 2 \text{ A/dm}^2$, $t^\circ = 45 \div 50^\circ\text{C}$, anot - Ni, khuấy liên tục, thường xuyên phải làm sạch dung dịch.

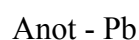
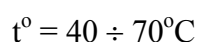
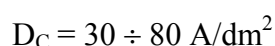
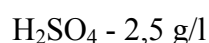
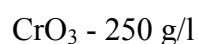
Ta có thể mạ niken bằng phương pháp hoá học theo phản ứng sau:



Bề mặt vật mạ cần phải được hoạt hoá trước khi mạ, lớp mạ này có độ cứng cao vì trong lớp niken có lẫn photpho (3 ÷ 15%). Mạ niken hoá học có thể mạ lên nền sắt hoặc các chất dẻo, thủy tinh.

Ví dụ 4: Mạ crom

Dung dịch mạ crom có thành phần sau:



Điều chỉnh mật độ dòng thu được lớp mạ có tính chất cơ học khác nhau.

Để bảo đảm lớp mạ kín trên nền sắt, có khả năng chống ăn mòn cao và trang trí đẹp, với màu trắng ánh xanh người ta thường mạ nhiều lớp. Ví dụ mạ trên nền sắt các lớp theo thứ tự sau: Fe, Cu, Ni, Cr hoặc Fe, Ni (mờ), Ni (bóng), Cr (bóng) với chiều dày lớp mạ Cr 0,5 μm .

Lớp mạ crom có hiệu suất thấp và có khí độc bay lên, cần phải có thiết bị an toàn lao động.

7.3.2 Lớp phủ vô cơ

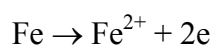
7.3.2.1 Lớp photphat hoá

Tạo lớp muối photphat các kim loại Mn, Fe hoặc Zn lên trên nền thép của các loại chi tiết hoặc các kết cấu - vỏ ô tô, tàu hoả... Màng này có tính bảo vệ chống ăn mòn kém và không dùng nó làm lớp bảo vệ, song nó kết hợp với các lớp phủ như sơn sẽ tạo ra lớp bảo vệ có chất lượng cao.

Việc photphat hóa chi tiết tiến hành ở $96 \div 98^\circ\text{C}$ với thành phần g/l: Mono photphat kẽm 35 ÷ 37, nitrat kẽm 52 ÷ 53, H_3PO_4 tự do 15 ÷ 16.

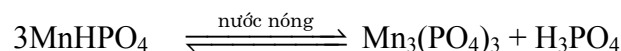
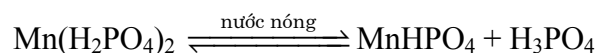
Hoặc có thể tiến hành photphat hoá nhanh với thành phần g/l: Oxit kẽm 23 ÷ 25, ortho photphoric axit 27 ÷ 29, HNO_3 30 ÷ 35, NaNO_2 1 ÷ 1,2, NaClO 0,3 ÷ 0,5, pH = 2,4 ÷ 2,7, t° từ 25 ÷ 30 $^\circ\text{C}$.

Sự hình thành lớp photphat hoá xảy ra theo các phản ứng sau:





Có các phản ứng thủy phân:



Ion Fe^{2+} sẽ tác dụng với H_3PO_4 tạo thành các muối photphat của Mn và Fe thế cho 2H^+ hoặc 3H^+ của axit H_3PO_4 tạo ra muối kết tủa và tạo màng trên các chi tiết.

Việc tạo màng photphat hoá lên các cấu kiện bằng sắt thép, sau đó phủ sơn lên sẽ được một màng vững chắc có độ chống ăn mòn cao (chi tiết được trình bày trên các tài liệu chuyên khảo).

7.3.2.2 Oxi hóa điện hóa kim loại

Oxi hóa nhôm

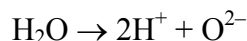
Bằng phương pháp phân cực anot nhôm trong môi trường axit H_2SO_4 , axit oxalic... tạo lên bề mặt nhôm và hợp kim nhôm một lớp oxit để bảo vệ chống ăn mòn kim loại.

Về nguyên tắc xảy ra các phản ứng sau:

Trên anot:



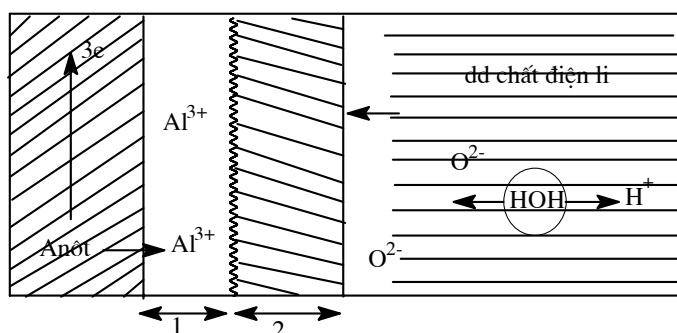
và có ion O^{2-} tạo ra do:



Các ion Al^{3+} và O^{2-} khuếch tán ngược chiều nhau, tác dụng với nhau thành Al_2O_3 . Màng Al_2O_3 ở phía tiếp xúc với chất điện li bị hoà tan một phần trở nên xốp tạo điều kiện cho chất điện li xâm nhập vào phía trong. Vậy trên anot có hai quá trình:

+ Sát bề mặt kim loại nhôm tạo ra lớp oxit nhôm chặt sít bám chắc lên nền nhôm gọi là barie trong.

+ Phía ngoài tiếp xúc với dung dịch chất điện li có một phần bị hoà tan, tạo ra lớp màng xốp ở phía ngoài (xem hình 7.2).



Hình 7.2. Sơ đồ tạo màng oxit nhôm

1. Màng phía trong; 2. Màng phía ngoài

Quá trình oxi hoá nhôm được thực hiện trong dung dịch sau:

H_2SO_4 20%, mật độ dòng anot $D_a = 1 \div 2 \text{ A/dm}^2$, $t^\circ = 20^\circ\text{C}$.

Để tăng khả năng bảo vệ của màng, sau khi rửa sạch màng bằng nước nóng, hơi nước, có thể tiến hành cromat hoá hoặc nhuộm màu.

Màng oxit nhôm cũng tạo được bằng phương pháp hoá học với dung dịch sau (g/l):

Na_2CO_3 - 50, NaOH - 2,5, Na_2CrO_4 - 15, $t^\circ = 90 \div 95^\circ\text{C}$, thời gian 5 ÷ 10 phút, màng mỏng (3 ÷ 4 μm), độ bền cơ học kém.

Oxi hóa hóa học thép

Thành phần dung dịch (g/l):

NaOH - 600 ÷ 700, NaNO_2 - 200 ÷ 250, NaNO_3 - 50 ÷ 100, thời gian 30 ÷ 90 phút ở $t^\circ = 135 \div 145^\circ\text{C}$. Lớp oxit có thành phần chủ yếu: Fe_3O_4 độ dày 0,6 ÷ 3 μm .

Sau khi oxi hóa nhúng trong nước xà phòng 2 ÷ 3% trong 2 ÷ 3 phút, tiếp theo nhúng trong dầu biến thế 5 ÷ 10 phút ở 105 ÷ 120 $^\circ\text{C}$.

Oxi hóa điện hoá thép

Chế độ làm việc: dung dịch NaOH 40%, $t^\circ = 80 \div 120^\circ\text{C}$, $D_a = 3 \div 10 \text{ A/dm}^2$. Nhuộm màu oxi hóa đen chủ yếu để trang trí tạo màu đen cho các dụng cụ chính xác.

7.3.3 Lớp phủ hữu cơ

Sơn và vecni là những sản phẩm lỏng, có thể quét hoặc phun lên bề mặt vật liệu kim loại hoặc phi kim loại để trang trí, bảo vệ chống ăn mòn kim loại hoặc cách điện, diệt nấm mốc...

Sơn là một hệ huyền phù gồm các hạt màu (oxit kim loại hoặc muối kim loại) phân tán trong chất kết dính hữu cơ. Vậy thành phần sơn gồm:

a) Pha lỏng gồm dung môi để hoà tan chất kết dính, tạo ra trên bề mặt một màng chất rắn liên tục sau khi dung môi bay hơi (chất kết dính có nhiều loại - nhựa ankyt, bitum, nhựa than đá, nhựa vinyl, nhựa epoxi, nhựa polyurethan).

Các phụ gia: những chất với một lượng nhỏ cho vào để cải thiện màng kết dính: chất làm cho sơn mau khô do sự tăng nhanh quá trình oxi hóa chất kết dính. Những chất này thường là muối của một số kim loại Co, Pb, Mn, Zn, Zr...

- Chất hoạt động bề mặt để cải thiện độ thấm ướt của sơn và bề mặt kim loại.
- Chất tạo nhũ tương làm cho sơn ở dạng nhũ ổn định.
- Chất phân tán có nhiệm vụ đuổi nước ra khỏi bề mặt sắc tố (pigment), làm tăng cường độ bám dính của màng sơn ngay cả khi bề mặt kim loại bị ẩm ướt.
- Chất màu (pigment), màu hữu cơ hoặc là các oxit kim loại, muối kim loại.
- Chất chống lắng.
- Chất trừ vi khuẩn, hầu hà (Cu_2O).

Sau đây là một số chất kết dính và pigment thông dụng:

+ Chất kết dính:

Chất kết dính đóng rắn do bị oxi hóa trong môi trường không khí.

Sơn dầu thường là các loại dầu thực vật: dầu lanh, dầu tùng, dầu đậu tương.

Nhựa alkyt là este của diaxit và rượu đa chức. Ví dụ axit phtalic ($\text{HOOC}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH}$) và glyxerin.

+ Chất kết dính đóng rắn do bốc hơi dung môi: polymethylmethacrylat.

+ Chất kết dính đóng rắn do polymer hóa: nhựa epoxi, nhựa polyurethan...

b) Pha rắn: Các loại pigment và chất độn.

– Sắc tố chống ăn mòn: bột kẽm, bột chì, Pb_3O_4 , ZnCrO_4 .

– Sắc tố giảm thấm nước: ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , graphit.

– Chất độn: SiO_2 , SbSO_4 , bột tan, mica, CaCO_3 ...

(Chi tiết vấn đề này xin tham khảo sách chuyên về sơn phủ.)

7.3.4 Lớp phủ chất dẻo

Có nhiều loại nhựa bền trong các môi trường ăn mòn, vì vậy người ta phủ trực tiếp các lớp chất dẻo lên kim loại.

Ví dụ dùng nhựa PVC, nhựa teflon. Nhựa này bền với axit và kiềm, các dung môi hữu cơ cho đến 250°C . Có thể dùng các loại nhựa này phủ lên các kết cấu thép.

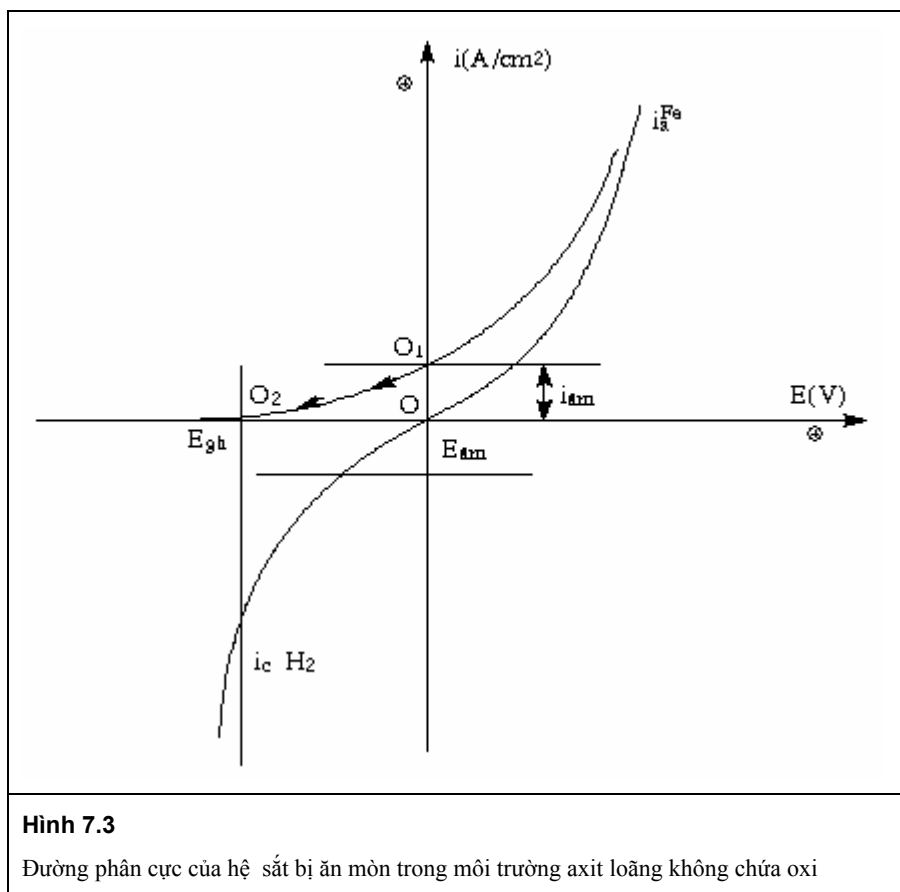
7.4 Bảo vệ kim loại chống ăn mòn kim loại bằng phương pháp điện hoá

Nguyên tắc của phương pháp điện hoá bảo vệ chống ăn mòn kim loại là dịch chuyển thế về phía âm nằm trong miền thế loại trừ ăn mòn bằng phương pháp phân cực bởi dòng ngoài hoặc tự phân cực của sự khép kín pin ăn mòn. Mặt khác, có thể tạo lớp thụ động trên mặt kim loại bằng sự phân cực anot. Phương pháp bảo vệ này thường được dùng bảo vệ những phần kim loại tiếp xúc với môi trường dẫn điện. Ví dụ trong nước biển, nước ven biển hoặc trong nước, trong đất.

Dựa vào nguyên tắc trên có hai phương pháp bảo vệ điện hoá:

– bảo vệ catot bằng dòng ngoài dịch chuyển thế ăn mòn về phía âm kéo theo sự giảm dòng ăn mòn (xem hình 7.3) đến cực tiểu.

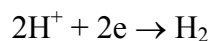
– bảo vệ catot bằng anot hy sinh, nối kim loại cần bảo vệ với kim loại khác có điện thế âm hơn và thế kim loại cần bảo vệ được dịch chuyển về phía âm kéo theo sự giảm tốc độ ăn mòn.



Tại điểm O, ứng với thế ăn mòn E_{am} và có dòng ăn mòn:

$$i_{\text{am}} = i_{\text{a}}^{\text{Fe}} = i_{\text{c}}^{\text{H}_2}$$

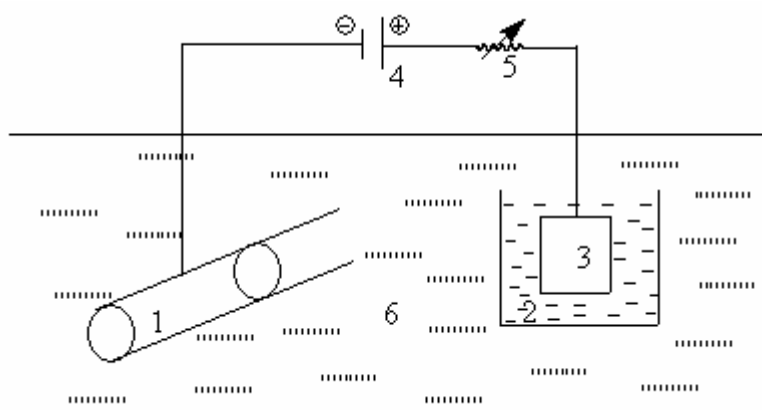
Khi dịch chuyển thế về phía âm từ O đến O_2 thì dòng ăn mòn giảm từ $O_1 \rightarrow O$. Khi đó trên sắt $i_{\text{am}} \rightarrow 0$ và chỉ có sự thoát khí H_2 theo phản ứng:



Thế giới hạn E_{gh} , tại đó sự ăn mòn sắt đạt cực tiểu và nếu dịch chuyển thế âm hơn E_{gh} thì khí H_2 trên sắt thoát ra với tốc độ lớn, sự hydro kim loại làm giảm độ bền cơ học của sắt.

7.4.1 Phương pháp bảo vệ catot bằng dòng ngoài

Kim loại cần được bảo vệ, các đường ống dẫn nhiên liệu dưới đất, vỏ tàu biển được nối với cực âm của nguồn điện một chiều, còn cực dương của nguồn điện nối với một anot bằng vật liệu ít tan (xem hình 7.4).

**Hình 7.4**

Sơ đồ bảo vệ catot bằng dòng ngoài

1. Vật cần được bảo vệ (đường ống dẫn dầu dưới đất);
2. Chất điện dẫn điện;
3. Điện cực phụ anot (ống thép, ống silic, graphit, titan...);
4. Nguồn điện một chiều;
5. Điện trở điều khiển dòng;
6. Môi trường đất

Trong môi trường trung tính có oxi, tốc độ hoà tan kim loại bị khống chế bởi sự khuếch tán oxi với $i_{\text{am}} = i_{\text{d}_{\text{O}_2}} = 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Đây là phương pháp bảo vệ có hiệu quả kinh tế cao. Trong môi trường axit phương pháp này không kinh tế vì sự tiêu hao điện năng rất lớn.

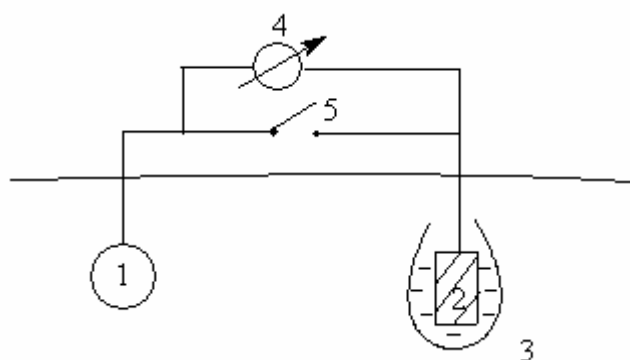
Người ta áp dụng phương pháp này để bảo vệ các đường ống dẫn nhiên liệu, xăng dầu nằm dưới đất.

7.4.2 Bảo vệ bằng anot hy sinh

Kim loại cần được bảo vệ phải có giá trị điện thế dương hơn vật liệu làm anot hy sinh. Anot hy sinh bị hoà tan để bảo vệ kim loại.

Công trình được bảo vệ thường làm bằng thép. Ví dụ vỏ tàu biển, các giàn khoan khai thác dầu khí ngoài biển. Trong trường hợp đó vật liệu làm anot hy sinh là các kim loại nhôm, kẽm, magie hoặc hợp kim của chúng.

Hợp kim nhôm chỉ dùng trong môi trường mà nhôm dễ bị hoà tan, ví dụ trong nước biển. Sơ đồ bảo vệ chống ăn mòn kim loại bằng anot hy sinh được trình bày trên hình 7.5.

**Hình 7.5**

Sơ đồ bảo vệ chống ăn mòn kim loại bằng anot hy sinh

1. Thiết bị cần bảo vệ; 2. Anot hy sinh; 3. Chất bọc anot hy sinh;
4. Thiết bị kiểm tra; 5. Công tắc đóng, ngắt mạch

Điều kiện để anot hy sinh làm việc có hiệu quả:

- Giữa vật bảo vệ và anot hy sinh có hiệu điện thế đủ lớn, nghĩa là anot hy sinh phải có điện thế âm hơn điện thế của thiết bị được bảo vệ.
- Vật liệu anot có điện thế làm việc ít thay đổi.
- Vật liệu anot phải có dung lượng cao, ổn định, không bị thụ động trong môi trường làm việc, ăn mòn đều, hiệu suất cao (xem bảng 7.3).

Mật độ dòng bảo vệ phụ thuộc vào sự chênh lệch điện thế giữa anot hy sinh và vật bảo vệ, điện trở riêng của môi trường. Đối với các loại đất có điện trở riêng khoảng $10 \div 250 \Omega$ thì thường dùng anot hy sinh Mg.

Bảng 7.3. Các thông số kỹ thuật của anot hy sinh

Hợp kim	Môi trường	Điện thế làm việc (so với điện cực bạc trong nước biển)	Dung lượng Ah/kg
Al-Zn-Mg	Nước biển	$-1,0 \div -1,05$	$2600 \div 2850$
Al-Zn-In	-nt-	$-1,0 \div -1,10$	$2300 \div 2650$
Al-Zn-Sn	-nt-	$-1,0 \div -1,05$	$925 \div 2600$
Zn	-nt-	$-0,95 \div -1,03$	$760 \div 780$
Zn-Al-Cd	-nt-	$-1,05$	780

Mg- Al-Zn	-nt-	-1,50	1230
Mg- Mn	-nt-	-1,7	1230

Trong nước ngọt điện trở riêng khoảng $10 \div 30 \Omega$ thì có thể dùng loại anot hy sinh Mg, Zn.

Trong nước biển điện trở riêng khoảng $0,2 \div 0,7 \Omega$ thì dùng chủ yếu là anot hy sinh Al và Zn.

Việc lắp đặt anot hy sinh có nhiều cách và tùy thuộc vào từng trường hợp cụ thể.

Trong môi trường nước biển dẫn điện tốt thường gắn trực tiếp vào bề mặt kim loại cần bảo vệ (vỏ tàu biển).

7.4.3 Bảo vệ anot

Phân cực anot để đưa kim loại vào trạng thái thụ động (bảo vệ các thùng kim loại chứa axit) chỉ cần dòng điện nhỏ, tiêu hao ít năng lượng. Đối với phương pháp này cần có thiết bị chính xác, an toàn để tránh sự hoạt hóa dẫn đến sự hoà tan của vật được bảo vệ.

Chương 8

Các phương pháp xác định tốc độ ăn mòn kim loại

8.1 Mở đầu

Nhằm mục đích phân loại và đánh giá ảnh hưởng của môi trường đến độ bền chống ăn mòn của vật liệu trong điều kiện tự nhiên cũng như điều kiện gia tốc thì việc lựa chọn phương pháp đánh giá tốc độ ăn mòn có ý nghĩa rất quan trọng.

Có rất nhiều phương pháp để đánh giá tốc độ ăn mòn.

Người ta dùng mắt thường hoặc dùng kính hiển vi quan sát trạng thái bề mặt kim loại bị ăn mòn cho phép đánh giá định tính và phân loại ăn mòn theo dạng ăn mòn đều hoặc dạng ăn mòn cục bộ (ăn mòn điểm, ăn mòn khe...).

Bảng 8.1 Thang phân loại độ bền chống ăn mòn vật liệu kim loại

Phân loại độ bền chống ăn mòn	Chỉ số độ bền Pmm/năm	Xếp loại
Siêu bền	0,001	1
Độ bền cao	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
Có độ bền trung bình	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
Độ bền thấp	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0	7
Độ bền rất thấp	1,0 – 5,0	8
	5,0 – 10,0	9
Hoàn toàn không bền	> 10,0	10

Để đánh giá một cách định lượng và phân loại độ bền chống ăn mòn theo tiêu chuẩn xác định (xem bảng 8.1), việc xác định tốc độ ăn mòn kim loại có thể sử dụng các phương pháp sau:

– Phương pháp trọng lượng.

– Các phương pháp phân tích nồng độ kim loại bị hoà tan vào môi trường ăn mòn và suy ra tốc độ ăn mòn kim loại.

– Sử dụng các phương pháp điện hoá.

Sau đây sẽ trình bày một số phương pháp cụ thể.

8.2 Các phương pháp xác định tốc độ ăn mòn kim loại

8.2.1 Phương pháp trọng lượng

Tốc độ ăn mòn kim loại do môi trường gây ra được xác định bằng phương pháp trọng lượng, nghĩa là tính theo lượng kim loại (tính theo gam) bị mất đi ứng với một đơn vị thời gian và đơn vị diện tích mẫu (về đơn vị theo quy ước) theo công thức sau:

$$\rho = \frac{m_0 - m_1}{S.t} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (8.1)$$

trong đó: ρ - tốc độ ăn mòn;

m_0 - trọng lượng mẫu kim loại trước khi thí nghiệm (g) hoặc (mg);

m_1 - trọng lượng mẫu kim loại sau thí nghiệm (g) hoặc (mg);

S - diện tích bề mặt kim loại;

t - thời gian (giờ) hoặc (ngày, đêm) hoặc năm.

Nếu Δm (mg), S (dm^2) và t (ngày đêm) ta có:

$$[\rho] = \text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{ngày đêm} \quad (8.2)$$

Công thức (8.1) thường áp dụng cho trường hợp ăn mòn đều.

Phương pháp này thường gặp những sai số do phép cân gây ra, vì thế phải dùng cân phân tích có độ chính xác cao. Ngoài ra việc chuẩn bị mẫu trước và sau khi thí nghiệm cũng đóng một vai trò rất quan trọng.

Các mẫu trước khi thí nghiệm phải được làm sạch hết các lớp gỉ, mài nhẵn sao cho diện tích thực phải gần bằng diện tích hình học S. Trước khi nhúng mẫu vào môi trường ăn mòn bề mặt mẫu được làm sạch hết dầu mỡ bằng cồn hoặc bằng dung môi axeton bảo đảm bề mặt hoàn toàn thấm ướt, sấy khô và đem cân ta có trọng lượng m_0 .

Sau thời gian t thí nghiệm trạng thái bề mặt mẫu kim loại bị thay đổi, hoặc tạo thành các lớp gỉ. Vì thế cần phải làm sạch các sản phẩm ăn mòn, song tránh sự hoà tan kim loại (sử dụng các TCVN hoặc ASTM để biết cách xử lý bề mặt). Bề mặt kim loại sau khi được làm sạch sản phẩm cũng phải xử lý bằng các dung môi hữu cơ, sấy khô và đem cân thu được m_1 . Sau đó tính tốc độ ăn mòn theo công thức (8.1).

Nếu giá trị Δm quá nhỏ thì phép đo thường dễ gặp sai số lớn, trong trường hợp đó cần phải làm thí nghiệm nhiều lần để lấy giá trị trung bình hoặc kéo dài thời gian thí nghiệm.

Đánh giá tốc độ ăn mòn theo tổn thất chiều sâu P (chiều dày của kim loại bị hao hụt) tính theo công thức:

$$P = \frac{\rho}{d} \quad (8.3)$$

trong đó: P - chiều dày bị ăn mòn (mm, cm);
 d - khối lượng riêng của kim loại (g/cm^3);
 ρ - tốc độ ăn mòn ($\text{mg/dm}^2 \cdot \text{ngày đêm}$).

Đơn vị đo:

$$[P] = l/t \quad (8.4)$$

trong đó: l - chiều dài (mm, cm);

t - thời gian, thường tính theo năm.

Nếu chọn $[P] = \text{mm/năm}$, $[\rho] = \text{mg/dm}^2 \cdot \text{ngày đêm}$ và $[d] = \text{g/cm}^3$ thì quan hệ giữa chúng được tính theo công thức:

$$P = \frac{\rho \cdot 0,0365}{d} \text{ mm/năm} \quad (8.5)$$

Nếu chọn $[P] = \text{mm/năm}$, $[\rho] = \text{g/m}^2 \cdot \text{h}$, $[d] = \text{g/cm}^3$ thì quan hệ giữa chúng bằng:

$$P = 8,76 \cdot \frac{\rho}{d} \text{ mm/năm} \quad (8.6)$$

8.2.2 Phương pháp thể tích

Sự ăn mòn điện hoá luôn luôn có hai phản ứng gắn liền với nhau, đó là sự hoà tan kim loại (tại anot) và kèm theo phản ứng giải phóng hydro hoặc tiêu thụ oxi trên catot của pin ăn mòn.

Vì vậy, ngoài việc dùng phương pháp trọng lượng đánh giá tốc độ ăn mòn bằng sự hao tổn trọng lượng còn có thể đánh giá tốc độ ăn mòn thông qua thể tích của hydro được giải phóng ra hoặc thể tích oxi bị tiêu thụ.

8.2.2 Các phương pháp phân tích

Để xác định tốc độ ăn mòn kim loại người ta xác định nồng độ ion kim loại bị hoà tan vào môi trường xung quanh, từ đó suy ra tốc độ ăn mòn. Có thể dùng các phương pháp phân tích định lượng, ví dụ phương pháp quang phổ, phương pháp hấp phụ nguyên tử, phương pháp cực phổ, ...

8.2.3 Phương pháp điện hoá

Một ưu điểm quan trọng của phương pháp điện hoá là cho phép xác định được tốc độ ăn mòn kim loại trong một thời gian ngắn và chính xác với điều kiện thí nghiệm được tiến hành một cách thận trọng và đúng quy cách. Có thể dùng phương pháp đo điện hoá để xác định tốc độ ăn mòn kim loại trong điều kiện gia tốc để so sánh với những thí nghiệm trong điều kiện tự nhiên. Phương pháp này sẽ đem lại kết quả khá phù hợp với điều kiện tự nhiên nếu chọn dung dịch và điều kiện mô phỏng phản ứng được những yếu tố gần sát thực tế hiện trường. Trong trường hợp ngược lại, nếu điều kiện đo điện hoá không phù hợp với điều kiện thực sẽ gây ra sự sai sót trầm trọng.

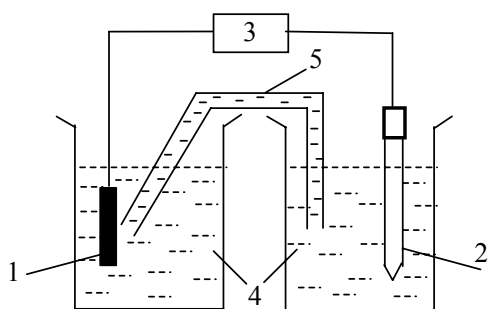
Trong quá trình ăn mòn kim loại xảy ra chỉ gắn với sự khử ion H^+ trong dung dịch hoặc là sự tiêu thụ oxi trong dung dịch, thì việc đo điện hoá sẽ đem lại các kết quả khá phù hợp với điều kiện thực tế.

8.3.2.1 Đo điện thế ổn định, điện thế oxi hoá khử của dung dịch

Đo điện thế ổn định hoặc điện thế ăn mòn E_{am} là một phép đo đơn giản nhất. Nó không đem lại thông tin về tốc độ ăn mòn nhưng cho phép dự đoán về quá trình khống chế sự ăn mòn, quá trình catot hoặc anot (xem hình 8.1, 8.2).

Nếu thế ăn mòn E_{am} dịch chuyển về phía dương thì khi đó quá trình anot bị kìm hãm và quá trình catot trở nên dễ dàng hơn.

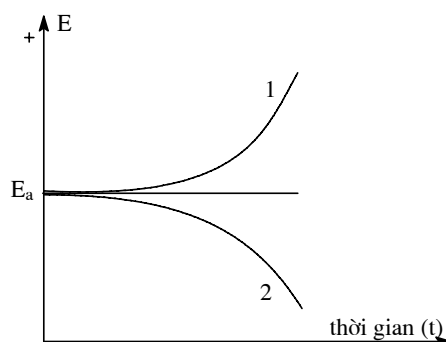
Nếu điện thế dịch chuyển về phía âm hơn thì quá trình anot diễn ra dễ dàng hơn hoặc quá trình catot bị kìm hãm.



Hình 8.1

Sơ đồ đo thế ổn định (thế ăn mòn E_{am}) phụ thuộc thời gian. $E_{\text{am}} - f(t)$

- 1 - Điện cực làm việc (WE)
- 2 - Điện cực so sánh (RE) - điện cực bạc
- 3 - Von kế có R lớn hơn $10^7 \Omega$
- 4 - Dung dịch nghiên cứu
- 5 - Cầu nối chứa KCl (hoặc HCl)



Hình 8.2.

Sự biến đổi thế ăn mòn theo thời gian $E_{\text{am}} - f(t)$

- 1 - Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương (phân cực anot)
- 2 - Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía âm phân cực catot)

So sánh giá trị thế ăn mòn E_{am} đo được với giá trị thế trên đồ thị điện thế (E) và pH của Pourbaix để suy đoán khả năng xảy ra ăn mòn trên điện cực nghiên cứu.

Đo điện thế oxi hoá khử của môi trường bằng cách nhúng dây Pt vào môi trường và ghép với điện cực so sánh (điện cực bạc) tạo ra pin điện và đo suất điện động của pin. Tính điện thế oxi hóa khử suy ra khả năng gây ra ăn mòn hoặc tạo ra thụ động.

8.3.2.2 Đo đường cong phân cực - sự phụ thuộc của mật độ dòng điện i vào điện thế E

Phép đo đường cong phân cực có thể xem là mở rộng phép đo điện thế ăn mòn E_{am} mà không có dòng phân cực từ dòng ngoài ($I = 0$). Vậy việc đo đường phân cực có thể thực hiện bằng hai cách:

– Áp dòng ngoài $I \neq 0$ đo thế, nghĩa là đặt vào hệ một giá trị mật độ dòng không đổi ($I = \text{const}$) và đo giá trị thế E đó đạt trạng thái ổn định và tạo ra một sự phụ thuộc của mật độ dòng vào thế. Phương pháp đó gọi là phương pháp dòng tĩnh (Galvanostatic).

– Áp một giá trị thế không đổi từ nguồn điện bên ngoài nhờ một máy phát thế ổn định (Potentiostatic, $E = \text{const}$) đo giá trị dòng I khi đạt trạng thái ổn định và tạo ra sự phụ thuộc của dòng vào thế hoặc thế vào dòng và được gọi là đường phân cực.

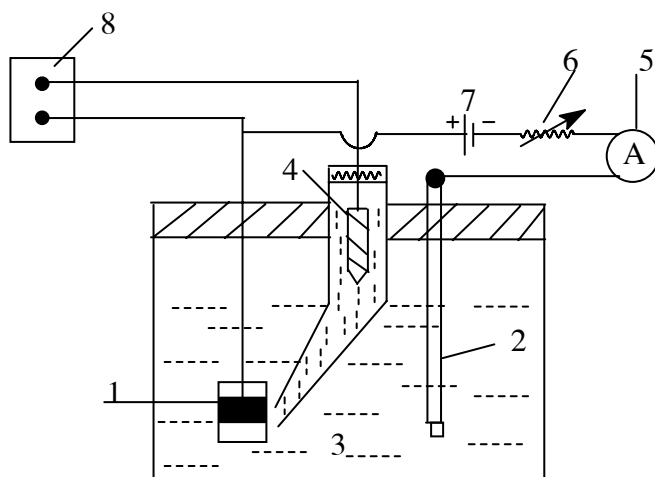
1. Đo đường cong phân cực theo phương pháp dòng tĩnh (Galvanostatic)

Có thể dùng thiết bị đo Potentio-Galvanostatic thay cho các cụm thiết bị gồm các phần (8, 7, 6, 5) trên hình vẽ, phần còn lại ba điện cực 1, 2, 4 nối vào máy đo Potentio-Galvanostatic và tiến hành đo.

Những điều cần chú ý trong phép đo:

- Chuẩn bị dung dịch sạch, đặt các điện cực 1 và 2 đối diện nhau.
- Khoảng cách giữa điện cực 1 và 4 phải rất gần nhau
- Bề mặt điện cực nghiên cứu, điện cực 1 phải có diện tích chính xác (kim loại đúc trong nhựa epoxi có một mặt làm việc với diện tích thường là 1 cm^2 , phần còn lại bị che phủ cách điện), được làm nhẵn với độ bóng cao và xử lý thấm ướt hoàn toàn trước khi tiến hành đo.
- Chọn khoảng thế phù hợp, từ phép đo thu được số liệu điện thế ứng với thay đổi giá trị mật độ dòng i , sau đó vẽ đường phân cực dạng $i - f(E)$ hoặc $E - \lg i$ (xem hình 8.4 và 8.5).

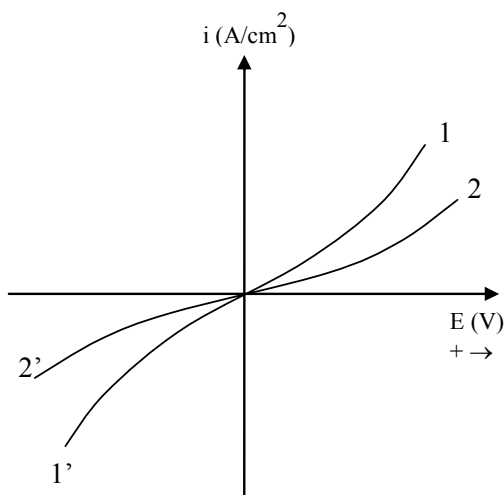
Sơ đồ thiết bị đo đường phân cực theo phương pháp dòng tĩnh được trình bày trên hình (8.3).



Hình 8.3

Sơ đồ thiết bị đo đường phân cực (Galvanostatic)

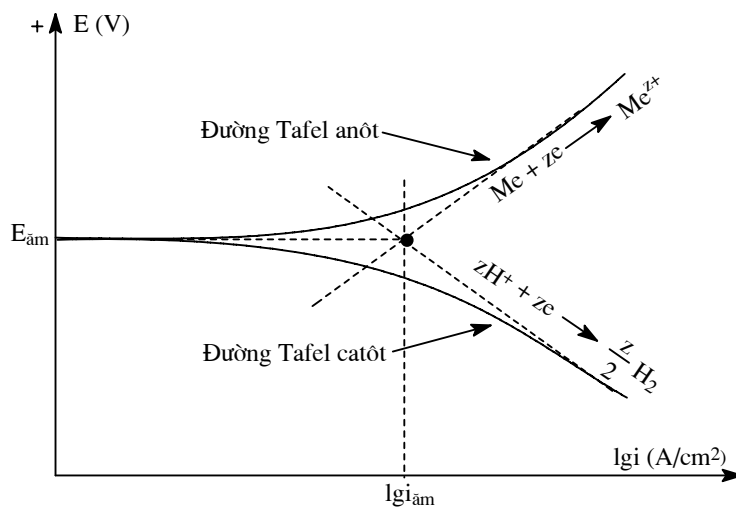
1. Điện cực làm việc (WE); 2. Điện cực phụ trợ (CE) bằng Pt; 3. Dung dịch chất điện li; 4. Điện cực so sánh (RE) - điện cực bạc; 5. Đồng hồ ampe; 6. Điện trở điều khiển; 7. Nguồn một chiều; 8. Máy đo thế E(V).



Hình 8.4.
 Đường phân cực $i - f(E)$
 Nhánh anot 1, 2; Nhánh catot 1', 2'

Đường 11' có độ dốc cao hơn đường 22'.

Từ hình vẽ 8.4, trong khoảng thế phân cực ± 10 mV so với E_{am} cho phép xác định được trực tiếp i_{am} vì trong khoảng này quan hệ giữa mật độ dòng i và thế E là tuyến tính. Mặt khác, có thể bằng cách ngoại suy các đường Tafel anot và catot (xem hình 8.5) tại điểm giao nhau của các đường này ứng với thế E_{am} và $lg i_{\text{am}}$.



Hình 8.5
 Đường cong phân cực của kim loại Me (ví dụ thép) trong môi trường axit (ví dụ HCl)

2. Đo đường cong phân cực theo phương pháp thế tĩnh (Potentiostatic)

Sơ đồ đo đường cong phân cực theo phương pháp thế tĩnh được trình bày trên hình (8.6).

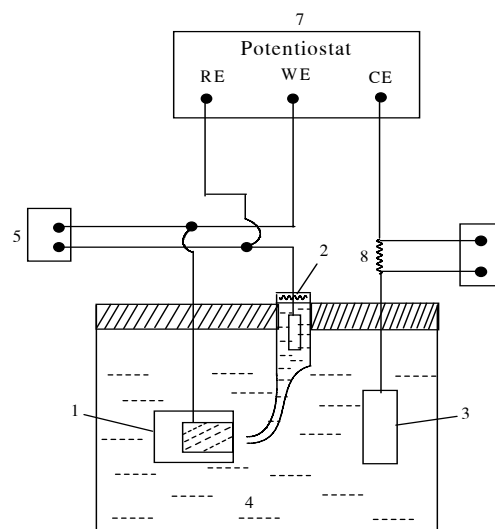
Bằng thiết bị Potentiostat (7) duy trì giá trị thế không đổi trên điện cực làm việc (1) - WE so với điện cực so sánh (2) - RE, áp lên điện cực làm việc những giá trị thế điện cực khác nhau và ghi lại các giá trị dòng tương ứng.

Từ các giá trị thực nghiệm đo các giá trị dòng i phụ thuộc điện thế E cho phép vẽ đường phân cực $i - f(E)$ (xem hình 8.4) hoặc $E - \lg i$ (xem hình 8.5). Từ các đồ thị trên các hình 8.4 và 8.5 cho phép xác định thế ăn mòn $E_{\text{âm}}$ và $i_{\text{âm}}$ của hệ khảo sát.

Một ưu điểm quan trọng của phương pháp thế tĩnh là trên đường phân cực $i - f(E)$ có xuất hiện miền thụ động. Điều này rất quan trọng đối với việc nghiên cứu khả năng thụ động của các hợp kim, khả năng tạo thụ động của các hệ chất oxy hoá khử thêm vào dung dịch. Phương pháp này rất tiện lợi cho việc nghiên cứu đánh giá tốc độ ăn mòn, khả năng ức chế của các chất ức chế đối với thép trong môi trường kiềm cũng như gần trung tính.

Cần phải lưu ý rằng phương pháp ngoại suy các đường Tafel của hai phương pháp trên để tính giá trị $E_{\text{âm}}$ và $i_{\text{âm}}$ chỉ chính xác đối với hệ ăn mòn chỉ có hai hệ oxy hoá khử (sự hoà tan kim loại và sự khử hiđro hoặc là oxy).

Trong điều kiện ăn mòn xảy ra có sự phân cực nồng độ thì phép ngoại suy sẽ không còn chính xác nữa. Ví dụ việc đo phân cực catot và anot của kim loại trong môi trường axit yếu để đánh giá tốc độ ăn mòn có độ tin cậy kém.



Hình 8.6

Sơ đồ đo đường phân cực theo phương pháp thế tĩnh

1. Điện cực làm việc (WE); 2. Điện cực so sánh (RE); 3. Điện cực phụ trợ (CE); 4. Dung dịch chất điện li; 5,6. Các milivol kế; 7. Potentiostat; 8. Điện trở mẫu đã có giá trị biết trước

8.3.2.3 Phương pháp đo điện trở phân cực

Phương pháp đo điện trở phân cực còn được gọi là phương pháp phân cực tuyến tính. Phương pháp này do Stern Geary đề ra năm 1956 và đã được phát triển, áp dụng tính tốc độ ăn mòn cho nhiều hệ ăn mòn có kết quả rất tốt.

Trên đường phân cực $E - f(i)$ áp dụng cho hệ ăn mòn có hai phản ứng (xem hình 8.7).

Phản ứng xảy ra trên anot, kim loại Me bị hoà tan:

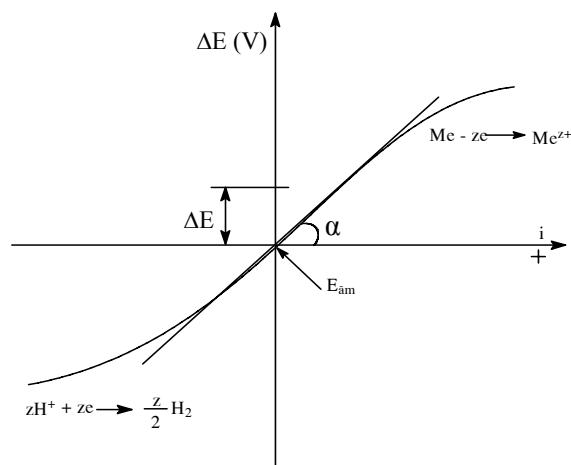


và trên catot xảy ra phản ứng:



Tại khoảng thế phân cực ΔE rất nhỏ so với $E_{\text{âm}}$, $\Delta E = \pm 10 \text{ mV}$, sự phụ thuộc của ΔE vào mật độ dòng (thí nghiệm với điện cực có diện tích 1 cm^2) là tuyến tính:

$$R_p = \left[\frac{d(\Delta E)}{di} \right]_{E_{\text{âm}}} = \frac{B}{i_{\text{âm}}} \quad (8.9)$$



Hình 8.7

Đường cong phân cực $\Delta E - f(i)$

Mặt khác giá trị B của (8.9) được tính theo công thức:

$$B = \frac{b_H \cdot b_{Me}}{2,3 \cdot (b_H + b_{Me})} \quad (8.10)$$

trong đó: b_H - là hệ số độ dốc đoạn thẳng Tafel đối với quá trình catot thoát khí hidro thay đổi giá trị từ $0,06 \text{ V} \div \infty$; b_{Me} - là hệ số độ dốc đoạn thẳng Tafel đối với quá trình anot hoà tan kim loại thay đổi từ $0,06 \div 0,12 \text{ V}$.

Từ (8.9) ta có:

$$i_{\text{âm}} = \frac{B}{R_p} \quad (8.11)$$

Vậy muốn xác định tốc độ ăn mòn kim loại theo mật độ dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ ta phải xác định B dựa trên các giá trị hệ số độ dốc (xác định bằng thực nghiệm từ hình 8.5) của các đường Tafel catot và anot theo (8.10) và xác định R_p - điện trở phân cực.

Xác định R_p theo đồ thị (8.7), R_p chính là $\text{tg}\alpha$.

$$R_p = \text{tg}\alpha \quad (8.12)$$

Phương pháp đo R_p tính dòng ăn mòn $i_{\text{âm}}$ sẽ chính xác nếu $R_p \gg R_\Omega$ (R_Ω - điện trở của dung dịch). Một cách gần đúng chấp nhận giá trị B trong (8.1) bằng 0,026.

Dựa vào giá trị R_p để đánh giá độ bền chống ăn mòn vật liệu.

Ví dụ đối với cốt thép bê tông, nếu $R_p < 50 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ thì nó bắt đầu bị ăn mòn. $R_p < 20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ cốt thép bị ăn mòn nghiêm trọng.

Ngoài những phương pháp điện hoá nêu trên, ngày nay người ta còn dùng các phương pháp khác để nghiên cứu về ăn mòn - phương pháp tổng trở. Vấn đề này sẽ được đề cập đến trong sách chuyên khảo về các phương pháp đo điện hoá.

Phụ lục

Bảng giá trị thế tiêu chuẩn của các phản ứng điện hoá trong dung dịch nước so với điện cực tiêu chuẩn (NHE)

STT	Phản ứng điện cực	E ⁰ (V)
1	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,024
2	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	- 3,020
3	$\text{Ca(OH)}_2 + 2e = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	- 3,020
4	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	- 2,990
5	$\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sr} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	- 2,990
6	$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ba} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	- 2,097
7	$\text{H}_2\text{O} + e = \text{H(r.)} + 2\text{OH}^-$	- 2,930
8	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,924
9	$\text{Ra}^{2+} + 2e = \text{Ra}$	- 2,920
10	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	- 2,900
11	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	- 2,890
12	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,870
13	$\text{La(OH)}_3 + 3e = \text{La} + 3\text{OH}^-$	- 2,800
14	$\text{Lu(OH)}_3 + 3e = \text{Lu} + 3\text{OH}^-$	- 2,720
15	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
16	$\text{Mg(OH)}_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	- 2,680
17	$\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Th} + 4\text{OH}^-$	- 2,640
18	$\text{Sc(OH)}_3 + 3e = \text{Sc} + 3\text{OH}^-$	- 2,600
19	$\text{HfO(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Hf} + 4\text{OH}^-$	- 2,500
20	$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}$	- 2,480

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
21	$\text{Nd}^{3+} + 3e = \text{Nd}$	-2,440
22	$\text{Pu}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Pu} + 3\text{OH}^-$	-2,420
23	$\text{Sm}^{3+} + 3e = \text{Sm}$	-2,410
24	$\text{Gd}^{3+} + 3e = \text{Gd}$	-2,400
25	$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{U} + \text{OH}^-$	-2,390
26	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2,370
27	$\text{Y}^{3+} + 3e = \text{Y}$	-2,370
28	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,350
29	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,340
30	$\text{H}_2\text{ZrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2,320
31	$\text{Am}^{3+} + 3e = \text{Am}$	-2,320
32	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,310
33	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = 2\text{Be} + 6\text{OH}^-$	-2,28
34	$\text{Lu}^{3+} + 3e = \text{Lu}$	-2,25
35	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + e = \text{H}$	-2,23
36	$\text{U}(\text{OH})_4 + e = \text{U}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-2,20
37	$\text{U}(\text{OH})_3 + 3e = \text{U} + 3\text{OH}^-$	-2,17
38	$\text{H}^+ + e = \text{H}(\text{r.})$	-2,10
39	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}$	-2,08
40	$\text{Pu}^{3+} + 3e = \text{Pu}$	-2,07
41	$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
42	$\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}$	-1,90

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
43	$\text{Np}^{3+} + 3\text{e} = \text{Np}$	- 1,86
44	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e} = \text{P} + 2\text{OH}^-$	- 1,82
45	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} = \text{U}$	- 1,80
46	$\text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Th} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1,80
47	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{B} + 4\text{OH}^-$	- 1,79
48	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	- 1,75
49	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	- 1,73
50	$\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{P} + 5\text{OH}^-$	- 1,71
51	$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e} = \text{Hf}$	- 1,70
52	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} = \text{Be}$	- 1,70
53	$\text{HfO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$	- 1,68
54	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	- 1,67
55	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	- 1,65
56	$\text{Na}_2\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{U}(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{OH}^-$	- 1,61
57	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} = \text{Zr}$	- 1,53
58	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{e} = \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	- 1,50
59	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	- 1,47
60	$\text{ZnS} + 2\text{e} = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	- 1,44
61	$\text{ZnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1,43
62	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	- 1,40
63	$\text{UO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{U} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1,40
64	$\text{As} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{AsH}_3 + 3\text{OH}^-$	- 1,37

STT	Phản ứng điện cực	E ⁰ (V)
65	$\text{MnCO}_3 + 2e = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	- 1,35
66	$\text{Cr(OH)}_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	- 1,30
67	$[\text{Cr(CN)}_6]^{3-} + e(\text{trong dd KCN}) = [\text{Cr(CN)}_6]^{4-}$	- 1,28
68	$[\text{Zn(CN)}_4]^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	- 1,26
69	$\text{Zn(OH)}_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	- 1,245
70	$\text{CdS} + 2e = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	- 1,23
71	$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	- 1,22
72	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	- 1,216
73	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	- 1,20
74	$\text{SiF}_6^{2-} + 4e = \text{Si} + 6\text{F}^-$	- 1,20
75	$\text{TiF}_6^{2-} + 4e = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	- 1,19
76	$\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{In} + 6\text{OH}^-$	- 1,18
77	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	- 1,18
78	$16\text{H}_2\text{O} + \text{HV}_6\text{O}_{17}^3 + 30e = 6\text{V} + 33\text{OH}^-$	- 1,15
79	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	- 1,15
80	$\text{HCOO}^-(\ell) + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HCHO}(\ell) + 3\text{OH}^-$	- 1,14
81	$\text{Nb}^{3+} + 3e = \text{Nb}$	- 1,10
82	$\text{NiS}(\text{)} + 2e = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	- 1,07
83	$\text{ZnCO}_3 + 2e = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	- 1,06
84	$\text{BF}_4^- + 3e = \text{B} + 4\text{F}^-$	- 1,06
85	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,05
86	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	- 1,05

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
87	$\text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{OH}^-$	- 1,05
88	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	- 1,05
89	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{W} + 8\text{OH}^-$	- 1,05
90	$\text{Tl}_2\text{S} + 2\text{e} = 2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	- 1,04
91	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{NH}_3 (\ell)$	- 1,03
92	$\text{FeS}(\alpha) + 2\text{e} = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	- 1,01
93	$\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{In} + 3\text{OH}^-$	- 1,0
94	$\text{PbS} + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	- 0,98
95	$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	- 0,96
96	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,96
97	$\text{Pu}(\text{OH})_4 + \text{e} = \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	- 0,95
98	$\text{TiO}_2 (\text{vô định hình}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,95
99	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e} = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0,95
100	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HCO}_2^- + 3\text{OH}^-$	- 0,95
101	$\text{SnS} + 2\text{e} = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	- 0,94
102	$\text{CoS}(\alpha) + 2\text{e} = \text{Co} + \text{S}^{2-}$	- 0,93
103	$\text{Te} + 2\text{e} = \text{Te}^{2-}$	- 0,92
104	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	- 0,90
105	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,90
106	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}$	- 0,90
107	$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	- 0,88
108	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	- 0,88

STT	Phản ứng điện cực	E ⁰ (V)
109	$\text{Fe(OH)}_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
110	$\text{NiS}(\alpha) + 2e = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,86
111	$\text{SbS}_2^- + 3e = \text{Sb} + 2\text{S}^{2-}$	-0,85
112	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$	-0,85
113	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,84
114	$[\text{Co(CN)}_6]^{3-} + e = [\text{Co(CN)}_6]^{4-}$	-0,83
115	$\text{PtS} + 2e = \text{Pt} + \text{S}^{2-}$	-0,83
116	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
117	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 6e = \text{U} + \text{H}_2\text{O}$	-0,82
118	$[\text{Ni(CN)}_4]^{2-} + e = [\text{Ni(CN)}_3]^{2-} + \text{CN}^-$	-0,82
119	$\text{Cd(OH)}_2 + 2e = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
120	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,81
121	$\text{CdCO}_3 + 2e = \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,80
122	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn(amalgam)} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,799
123	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,79
124	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0,78
125	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,762
126	$\text{TlI} + e = \text{Tl} + \text{I}^-$	-0,76
127	$\text{CuS} + 2e = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,76
128	$\text{FeCO}_3 + 2e = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,755
129	$\text{AsS}_2^- + 3e = \text{As} + 2\text{S}^{2-}$	-0,75
130	$\text{CrCl}_2^+ + 3e = \text{Cr} + 2\text{Cl}^-$	-0,74

STT	Phản ứng điện cực	E ⁰ (V)
131	$\text{Co(OH)}_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
132	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,73
133	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 4e = 2\text{NH}_2\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,73
134	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,71
135	$\text{Ag}_2\text{S} + 2e = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,71
136	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
137	$\text{HgS} + 2e = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,70
138	$[\text{Mn(CN)}_6]^{3-} + e = [\text{Mn(CN)}_4]^{2-} + 2\text{CN}^-$	-0,70
139	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te}$	-0,70
140	$\text{Ni(OH)}_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,69
141	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68
142	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + \text{OH}^- + \text{SH}^-$	-0,67
143	$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e = 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	-0,67
144	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,66
145	$\text{TlBr} + e = \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0,658
146	$\text{Ga}^{3+} + e = \text{Ga}^{2+}$	-0,65
147	$\text{CoCO}_3 + 2e = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,632
148	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,63
149	$\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$	-0,61
150	$\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,61
151	$\text{Au(CN)}_2^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60
152	$\text{AsS}_4^{3-} + 2e = \text{AsS}_2^- + 2\text{S}^{2-}$	-0,60

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
153	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e = \text{Cd} + 4\text{NH}_3(\ell)$	-0,597
154	$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0,594
155	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,59
156	$\text{HCHO}(\ell) + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{CH}_3\text{OH}(\ell) + 2\text{OH}^-$	-0,59
157	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e = \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0,584
158	$\text{NO}_3^- + \text{NO} + e = 2\text{NO}_2^-$	-0,58
159	$2\text{SO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
160	$\text{CuS} + 2e = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$	-0,58
161	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,578
162	$\text{ReO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Re} + 4\text{OH}^-$	-0,576
163	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
164	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
165	$\text{PbS} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + \text{OH}^- + \text{SH}^-$	-0,56
166	$\text{O}_2 + e = \text{O}_2^-$	-0,56
167	$\text{TlCl} + e = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,577
168	$2\text{NH}_4^+ + 2e = 2\text{NH}_3(\ell) + \text{H}_2$	-0,55
169	$\text{S} + \text{S}_3 + 2e = \text{S}_4^{2-}$	-0,55
170	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0,54
171	$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0,54
172	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,54
173	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-0,520

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
174	$S_2^{2-} + 2e = 2S^{2-}$	-0,510
175	$[Ag(CN)_3]^{2-} + e = Ag + 3CN^-$	-0,51
176	$Sb + 3H^+ + 3e = SbH_3$	-0,577
177	$H_3PO_2 + H^+ + e = P + 2H_2O$	-0,510
178	$S + 2e = S^{2-}$	-0,508
179	$PbCO_3 + 2e = Pb + CO_3^{2-}$	-0,506
180	$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e = H_3PO_2 + H_2O$	-0,50
181	$2CO_2 + 2H^+ + 2e = H_2C_2O_4 (\ell)$	-0,49
182	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e = P + 3H_2O$	-0,49
183	$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2e = Ni + 6NH_3 (\ell)$	-0,48
184	$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2OH^-$	-0,46
185	$BiOOH + H_2O + 3e = Bi + 3OH^-$	-0,46
186	$ClO_3^- + H_2O + e = ClO_2 (k) + 2OH^-$	-0,45
187	$NiCO_3 + 2e = Ni + CO_3^{2-}$	-0,45
188	$In^{3+} + e = In^{2+}$	-0,45
189	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,441
190	$CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O + 2e = Cd + SO_4^{2-} + \frac{8}{3}H_2O$	-0,435
191	$Eu^{3+} + e = Eu^{2+}$	-0,43
192	$[Cu(CN)_2]^- + e = Cu + 2CN^-$	-0,43
193	$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2e = Co + 6NH_3 (\ell)$	-0,422
194	$2H^+ + 2e = H_2 (pH 7)$	-0,414

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
195	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
196	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,402
197	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + e = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,40
198	$\text{Ga}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Ga} + \text{H}_2\text{O}$	-0,40
199	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
200	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
201	$\text{ScO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Sc} + 6\text{OH}^-$	-0,366
202	$\text{PbI}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
203	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,361
204	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se}$	-0,36
205	$\text{Hg}_2(\text{CN})_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{CN}^-$	-0,36
206	$\text{PbSO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{CN}^-$	-0,36
207	$\text{In}^{2+} + e = \text{In}^+$	-0,35
208	$\text{Tl}(\text{OH}) + e = \text{Tl} + \text{OH}^-$	-0,344
209	$\text{In}^{3+} + 3e = \text{In}$	-0,340
210	$\text{InCl} + e = \text{In} + \text{Cl}^-$	-0,34
211	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	-0,338
212	$\text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S}$	-0,30
213	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,361
214	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,30
215	$\text{PbBr}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,280
216	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
217	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
218	$\text{HCNO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,27
219	$\text{Cu}(\text{CNS}) + \text{e} = \text{Cu} + \text{CNS}^-$	-0,27
220	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268
221	$\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$	-0,259
222	$\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$	-0,255
223	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,255
224	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,253
225	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,250
226	$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25
227	$\text{CH}_3\text{OH}(\ell) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{CH}_4 + 2\text{OH}^-$	-0,25
228	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{OH} + 2\text{OH}^-$	-0,24
229	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HS}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,23
230	$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,23
231	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,23
232	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,224
233	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} = \text{Mo}$	-0,2
234	$\text{CuI} + \text{e} = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,187
235	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-0,180
236	$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Pb} + 4\text{OH}^-$	-0,16
237	$\text{AgI} + \text{e} = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151
238	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,15

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
239	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,140
240	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH} (\ell)$	-0,14
241	$\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{CHO}(\ell) + \text{H}_2\text{O}$	-0,13
242	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
243	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
244	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + e = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,11
245	$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,09
246	$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,09
247	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
248	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	-0,05
249	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e = \text{Cu} + 4\text{NH}_3 (\ell)$	-0,05
250	$\text{Tl}(\text{OH})_3 + 2e = \text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	-0,05
251	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
252	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,0405
253	$\text{HgI}_4^{2-} + 2e = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,04
254	$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
255	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3$	-0,04
256	$\text{AgCN} + e = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,04
257	$\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Ru} + 4\text{OH}^-$	-0,04
258	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
259	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0,036
260	$\text{TeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + e = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,02

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
261	$\text{HCOOH}(\ell) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCHO}(\ell) + \text{H}_2\text{O}$	-0,01
262	$2\text{D}^+ + 2\text{e} = \text{D}_2$	-0,0034
263	$\text{H}_2\text{MoO}_4(\ell) + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,0
264	$\text{CuI}_2^- + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0,0
265	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{3+} + \text{e} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_3(\ell)$	0,0000
266	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,0000
267	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e} = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,01
268	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	0,01
269	$\text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{Os} + 9\text{OH}^-$	0,02
270	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{e} = [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,02
271	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,03
272	$\text{CuBr} + \text{e} = \text{Cu} + \text{Br}^-$	0,033
273	$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Rh} + 6\text{OH}^-$	0,04
274	$\text{UO}_2^{2+} + \text{e} = \text{UO}_2^+$	0,05
275	$\text{CuBr}_2^- + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{Br}^-$	0,05
276	$\text{CuCO}_3 + 2\text{e} = \text{Cu} + \text{CO}_3^{2-}$	0,053
277	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{PH}_3$	0,06
278	$\text{PbS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}$	0,07
279	$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0,07
280	$\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,073
281	$\text{AgNCS} + \text{e} = \text{Ag} + \text{NCS}^-$	0,09
282	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
283	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{SiH}_4$	0,102
284	$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	0,1
285	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,1
286	$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	0,1
287	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,1
288	$2\text{NO} + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	0,1
289	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2\text{O} + \text{Ti}^{3+}$	0,1
290	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,1
291	$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,123
292	$\text{CuCl} + \text{e} = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,124
293	$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_4$	0,13
294	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0,139
295	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	0,141
296	$\text{Np}^{4+} + \text{e} = \text{Np}^{3+}$	0,147
297	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,15
298	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{Re} + \text{H}_2\text{O}$	0,15
299	$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	0,15
300	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,152
301	$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0,16
302	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pt} + \text{OH}^-$	0,16
303	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0,16
304	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	0,167
305	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,17

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
306	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,17
307	$\text{CuCl}_2^- + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$	0,19
308	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{e} = 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,194
309	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,20
310	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0,20
311	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,20
312	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,20
313	$\text{HgBr}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	0,21
314	$\text{SbO}^+ + \text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212
315	$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
316	$\text{Hg}_2(\text{NCS})_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{NCS}^-$	0,22
317	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e} = (\text{CH}_3)_2\text{SO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,23
318	$\text{H}_3\text{AsO}_3 (\ell) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,24
319	$\text{HCHO} (\ell) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} (\ell)$	0,24
320	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,244
321	$\text{HAsO}_2 (\ell) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,247
322	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,25
323	$\text{Pb}_3\text{O}_4 (\ell) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,25
324	$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,252
325	$\text{IO}_5^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
326	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + \text{e} = \text{PuO}_2\text{OH} + \text{OH}^-$	0,26
327	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 3\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \quad (a_{\text{Cl}} = 1)$	0,267

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
328	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (trong KCl)	0,283
329	$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{e} = \text{Ag} + 2\text{SO}_3^{2-}$	0,230
330	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,314
331	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
332	$\text{Hg}_2\text{CO}_3 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{CO}_3^{2-}$	0,32
333	$\text{UO}_3^{2+} + 2\text{e} = \text{UO}_2$	0,33
334	$(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HCN}$	0,33
335	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334
336	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,336
337	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,344
338	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,345
339	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,35
340	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
341	$\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,36
342	$\text{AgIO}_3 + \text{e} = \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0,37
343	$\text{Ti}^{3+} = \text{Ti}^{4+} + \text{e}$	0,37
344	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e} = \text{Ag} + 2\text{NH}_3 (\ell)$	0,373
345	$\text{HgCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	0,38
346	$\text{Hg}(\text{IO}_3)_2 + 2\text{e} = \text{Hg} + 2\text{IO}_3^-$	0,40
347	$2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}^+ + 8\text{e} = 5\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,40
348	$\text{U}^{6+} + 2\text{e} = \text{U}^{4+}$	0,4
349	$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,4

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
350	$O_2^- + H_2O + e = OH^- + HO_2^-$	0,4
351	$FeF_6^{3-} + e = Fe^{2+} + 6F^-$	0,4
352	$O_2 + H_2O + 4e = 4OH^-$	0,401
353	$Hg_2C_2O_4 + 2e = 2Hg + C_2O_4^{2-}$	0,417
354	$NH_2OH + 2H_2O + 2e = NH_4OH + 2OH^-$	0,42
355	$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e = 2NH_3OH^+$	0,44
356	$RhCl_6^{3-} + 3e = Rh + 6Cl^-$	0,44
357	$Ag_2CrO_4 + 2e = 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,446
358	$2BrO^- + 2H_2O + 2e = Br_2 + 4OH^-$	0,45
359	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	0,45
360	$Ag_2C_2O_4 + 2e = 2Ag + C_2O_4^{2-}$	0,47
361	$Ag_2CO_3 + 2e = 2Ag + CO_3^{2-}$	0,47
362	$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e = 6H_2O + S_4O_6^{2-}$	0,48
363	$Sb_2O_5 + 2H^+ + 2e = Sb_2O_4 + H_2O$	0,48
364	$PdI_6^{2-} + 2e = PdI_4^{2-} + 2I^-$	0,48
365	$Ag_2MoO_4 + 2e = 2Ag + MoO_4^{2-}$	0,49
366	$NiO_2 + 2H_2O + 2e = Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0,49
367	$IO^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0,49
368	$AuI + e = Au + I^-$	0,50
369	$AuO_2^- + 2H_2O + 3e = Au + 4OH^-$	0,5
370	$ReO_4^- + 4H^+ + 3e = ReO_2 + 2H_2O$	0,51
371	$ClO_4^- + 4H_2O + 8e = Cl^- + 8OH^-$	0,51

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
372	$C_2H_4 + 2H^+ + 2e = C_2H_6$	0,52
373	$2ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl_2 + 4OH^-$	0,52
374	$Cu^+ + e = Cu$	0,522
375	$TeO_2 + 4H^+ + 4e = Te + 2H_2O$	0,529
376	$Ag_2WO_4 + 2e = 2Ag + WO_4^{2-}$	0,53
377	$I_2 + 2e = 2I^-$	0,534
378	$I_3^- + 2e = 3I^-$	0,535
379	$BrO_3^- + 2H_2O + 4e = BrO + 4OH^-$	0,54
380	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,54
381	$Hg_2CrO_4 + 2e = 2Hg + CrO_4^{2-}$	0,54
382	$AgBrO_3 + e = Ag + BrO_3^-$	0,55
383	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$	0,559
384	$TeOOH + 3H^+ + 4e = 2H_2O + Te$	0,559
385	$IO_3^- + 2H_2O + 4e = IO + 4OH^-$	0,56
386	$Cu^{2+} + Cl^- + e = CuCl$	0,56
387	$AgNO_2 + e = Ag + NO_2^-$	0,564
388	$Te^{4+} + 4e = Te$	0,568
389	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,57
390	$2AgO + H_2O + 2e = Ag_2O + 2OH^-$	0,57
391	$CH_3OH(l) + 2H^+ + 2e = CH_4 + H_2O$	0,58
392	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e = MnO_2 + 4OH^-$	0,58
393	$PtBr_4^{2-} + 2e = Pt + 4Br^-$	0,58

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
394	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,581
395	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,59
396	$\text{OsCl}_6^{3-} + 3\text{e} = \text{Os} + 6\text{Cl}^-$	0,60
397	$\text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0,60
398	$\text{RuCl}_5^{2-} + 3\text{e} = \text{Ru} + 5\text{Cl}^-$	0,60
399	$\text{RuO}_4^- + \text{e} = \text{RuO}_4^{2-}$	0,60
400	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	0,60
401	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
402	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615
403	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,62
404	$\text{HNO}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{NH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,62
405	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,62
406	$\text{PtBr}_6^- + 2\text{e} = \text{PtBr}_4^- + 2\text{Br}^-$	0,63
407	$2\text{HgCl}_2 + 2\text{e} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	0,63
408	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0,64
409	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{e} = \text{Ag} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,643
410	$\text{Au}(\text{CNS})_4^- + 2\text{e} = \text{Au}(\text{CNS})_2^- + 2\text{CNS}^-$	0,645
411	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,653
412	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e} = \text{CuBr}$	0,657
413	$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8\text{e} = 3\text{NH}_4^+$	0,66
414	$\text{Au}(\text{NCS})_4^- + 3\text{e} = \text{Au} + 4\text{NCS}^-$	0,66

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
415	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66
416	$\text{AgBrO}_3 + \text{e} = \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0,68
417	$\text{Sb}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{SbO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,68
418	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{e} + 2\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,68
419	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
420	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- + \text{e} = \text{CuI}_2^-$	0,690
421	$\text{Au}(\text{NCS})_2^- + \text{e} = \text{Au} + 2\text{NCS}^-$	0,69
422	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	0,699
423	$\text{H}_3\text{IO}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{IO}^- + 3\text{OH}^-$	0,70
424	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{Te}$	0,70
425	$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Ir}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,70
426	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,72
427	$\text{IrCl}_6^{3-} + 3\text{e} = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0,72
428	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
429	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,73
430	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74
431	$2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^-$	0,74
432	$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0,74
433	$\text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,75
434	$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,75
435	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
436	$(\text{NCS})_2 + 2\text{e} = 2\text{NCS}^-$	0,77

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
437	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
438	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,789
439	$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,79
440	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,7991
441	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,80
442	$\text{Pb}(\text{OH})_4 + 2e = \text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0,80
443	$\text{Rh}^{3+} + 3e = \text{Rh}$	~ 0,8
444	$\text{AuBr}_4^- + 2e = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	0,82
445	$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,85
446	$2\text{HNO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
447	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$	0,86
448	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
449	$\text{AuBr}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0,87
450	$2\text{IBr}_2^- + 2e = \text{I}_2 + 4\text{Br}^-$	0,87
451	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{OH}^-$	0,88
452	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2e = 2\text{NO}_2^-$	0,88
453	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89
454	$\text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{CoO} + 2\text{OH}^-$	0,9
455	$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0,9
456	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
457	$\text{PuO}_2^{2+} + e = \text{PuO}_2^+$	0,73
458	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
459	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
460	$\text{AuCl}_4^- + 2\text{e} = \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	0,96
461	$\text{AuBr}_2^- + \text{e} = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0,96
462	$\text{Pu}^{4+} + \text{e} = \text{Pu}^{3+}$	0,97
463	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,98
464	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}$	0,987
465	$\text{HIO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,99
466	$\text{IrBr}_6^{3-} + \text{e} = \text{IrBr}_6^{4-}$	0,99
467	$\text{ICl}_3 + 2\text{e} = \text{ICl} + 2\text{Cl}^-$	0,99
468	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
469	$\text{OsO}_4 + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{OsCl}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,00
470	$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
471	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,00
472	$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{e} = \text{IrCl}_6^{3-}$	1,017
473	$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,02
474	$2\text{IBr} + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$	1,02
475	$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,03
476	$\text{VO}_4^{3+} + 6\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,031
477	$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,04
478	$2\text{ICl}_3 + 6\text{e} = \text{I}_2 + 6\text{Cl}^-$	1,05
479	$\text{ICl}_2^- + \text{e} = 2\text{Cl}^- + \frac{1}{2}\text{I}_2$	1,06

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
480	$\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Se} + 2\text{Cl}^-$	1,06
481	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,0652
482	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HNO}_2$	1,07
483	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
484	$\text{HVO}_3 + 3\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,1
485	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1,12
486	$\text{AuCl}_2^- + e = \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1,13
487	$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,15
488	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
489	$\text{NpO}_2^{2+} + e = \text{NpO}_2^+$	1,15
490	$\text{ClO}_2 + e = \text{ClO}_2^-$	1,16
491	$\text{CCl}_4 + 4e = 4\text{Cl}^- + \text{C}$	1,18
492	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
493	$2\text{ICl} + 2e = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	1,19
494	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,195
495	$\text{BrCl} + 2e = \text{Br}^- + \text{Cl}^-$	1,20
496	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	~1,2
497	$\text{PdO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PdO}_2 + 2\text{OH}^-$	1,2
498	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21
499	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
500	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 4e = \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,23

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
501	$S_2Cl_2 + 2e = 2S + 2Cl^-$	1,23
502	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
503	$O_2 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1,24
504	$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	1,25
505	$AmO_2^+ + 4H^+ + e = Am^{4+} + 2H_2O$	1,26
506	$N_2H_4 + 4H^+ + 2e = 2NH_4^+$	1,275
507	$ClO_2 + H^+ + e = HClO_2$	1,275
508	$PdCl_6^{2-} + 2e = PdCl_4^{2-} + 2Cl^-$	1,288
509	$2HNO_3 + 4H^+ + 4e = N_2O + 3H_2O$	1,29
510	$Au^{3+} + 2e = Au^+$	~1,29
511	$HBrO + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1,33
512	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
513	$CrO_4^- + 8H^+ + 7e = \frac{1}{2}Cr_2 + 4H_2O$	1,34
514	$NH_3OH + 2H^+ + 2e = NH_4^+ + H_2O$	1,35
515	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,3595
516	$Tl^{3+} + Cl^- + 2e = TlCl$	1,36
517	$IO_4^- + 8H^+ + 8e = I^- + 4H_2O$	1,4
518	$RhO^{2+} + 2H^+ + e = Rh^{3+} + H_2O$	1,4
519	$2NH_3OH^+ + 2e = N_2H_4 + 2H_2O$	1,42
520	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1,44
521	$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e = Au + 3H_2O$	1,45
522	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	1,45

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
523	$\text{HIO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,45
524	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
525	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,47
526	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
527	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	1,50
528	$\text{CeO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,50
529	$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	1,50
530	$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	1,51
531	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
532	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,52
533	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56
534	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,59
535	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,59
536	$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,59
537	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,6
538	$\text{Bk}^{4+} + \text{e} = \text{Bk}^{3+}$	1,6
539	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+}$	1,61
540	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
541	$\text{AmO}_2^{2+} + \text{e} = \text{AmO}_2^+$	1,64
542	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,64
543	$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68

STT	Phản ứng điện cực	E°(V)
544	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
545	$\text{AmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
546	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+}$	1,69
547	$\text{MnO}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
548	$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,725
549	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
550	$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	1,82
551	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,9
552	$\text{NH}_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$	1,96
553	$\text{Ag}^{2+} + \text{e} = \text{Ag}^+$	1,98
554	$\text{OH} + \text{e} = \text{OH}^-$	2,0
555	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
556	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
557	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^-$	2,1
558	$\text{Am}^{4+} + \text{e} = \text{Am}^{3+}$	2,18
559	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$	2,42
560	$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2,65
561	$\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2\text{O}$	2,8
562	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,85
563	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HF}$	3,06

Kí hiệu

π	– Áp suất thẩm thấu	γ, f_N, f_C	– Hoạt độ trung bình
i	– Hệ số Vanhof	χ	– Độ dẫn điện riêng
R	– Hằng số khí lí tưởng	ρ	– Điện trở suất
T	– Nhiệt độ Kenvin	F	– Số Faraday
K	– Hằng số điện li	C	– Điện dung lớp kép
Z	– Điện tích ion	D	– Hằng số điện môi lớp kép
N_A	– Số Avogadro	I	– Cường độ dòng điện
ΔH	– Hiệu ứng nhiệt của phản ứng	i	– Mật độ dòng điện
ΔG	– Biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp	α, β	– Hệ số chuyển điện
a	– Hoạt độ dung dịch	t	– Số tải
C	– Nồng độ mol/l	t_+	– Số tải cation
m	– Nồng độ molan	t_-	– Số tải anion
μ	– Hóa thế	u	– Linh độ cation
a_{\pm}	– Hoạt số trung bình	v	– Linh độ anion
		E	– Thế điện cực
		ε	– Sức điện động

Tài liệu tham khảo

1. H.Kaesche. *Korrozia metallov*. Moscova Metallurgia, 1984.
2. Mars G.Fontana. *Corrosion engineering*. Bortol, Massachusetts, 1986.
3. Dieter Landolt. *Corrosion et chemie de surfaces des métaux*. Press politech et universitaies Romandes, 1994.
4. UK Chatteryeec- SK.Bose, SK Roy. *Environmental degradation of metals*. Newyork – Basel, 2001.
5. Trịnh Xuân Sén. *Điện hóa học*. NXB ĐHQGHN, tái bản 2004.
6. WA.Schultze - Phan Lương Cẩm. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. Trường ĐH Bách Khoa, Trường ĐH KT Delft - Hà Lan, 1985.
7. Trương Ngọc Liên. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. NXB KHKTHN, 2004.