

(بسم الله الرحمن الرحيم)

"ملخص البحث"

لقد أجريت دراسات على حركة التفاعلات الكهروميكانيكية باستخدام أقطاب من التجسستن . وقد أجريت أبحاث على المعلميات الممبطية والمصدودية باتباع الطريقة الجلفانوستاتيكية . وقد قسم هذا البحث إلى جزئين :

الجزء الأول : يتعلّق بالدراسات الممبطية .

الجزء الثاني : يتعلّق بالدراسات المصدودية .

الجزء الأول

يتضمن هذا الجزء قياسات الاستقطاب الميدروجيني في محاليل حمضية وقلوية ومتعددة مختلفة باستخدام كثافة تيارية من 10×5 إلى 10×1 أمبير/سم² عند درجة 20°C . اثبتت نتائج هذا البحث وجود جزئين خطبيين يكونان ما يُعرف بخط تألف يتراوح ميلهما بين $87-58$ و $125-93$. بينما يناظرها قيمتين مختلفتين للكثافة التيار التبادلي للخطيبين السفلي والعلوي على التوالى . وقد وجد بالتجربة أن خطوط تألف المأخوذة على أقطاب من التجسستن المفطاة بأكسيد مصدودية تشبه تماماً تلك المأخوذة على أقطاب من المعدن النظيف . وقد وجد أيضاً أن خط تألف المأخوذ من التيار العالى إلى المنخفض يمر في نقط جمهد هما أكثر سلبية من النقط التي يمر بها نفس الخط إذا أخذ من التيار المنخفض إلى العالى . وقد وجدت علاقة خطبية بين الكثافة التيارية والجهد المناظر لها عند الاستقطاب المنخفض في جميع المحاليل .

لقد درست كذلك التأثيرات التالية على الاستقطاب الميدروجيني على التجسستن :

- ١ - درجة الحرارة (من $20-30^{\circ}\text{C}$) في آرجون حامض كبريتيك .
- ٢ - زيادة تركيز الأملاح المتعددة في محاليل حمضية ثابتة العيارية .

٣ - تركيز حمض الكبريتيك (من ١٪ إلى ١٠٪) في محليل مشبعة ببكتيريات الصوديوم .

٤ - تركيز القاعدة (من ١٪ إلى ١٠٪ من هيدروكسيد الصوديوم) .

لقد استنبطت علاقات خطية تربط بين لogarithm كثافة التيار التبادلي ومقلووب درجة الحرارة المطلقة في كل من جزئي الخطوط المستقيمة في خط تألف وقد استخدمت هذه العلاقة لحساب حرارة التشغيل في كلا الحالتين . وقد وجد أن زيادة تركيز كلوريد البوتاسيوم مع ثبات تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك يزحزح خط تألف في اتجاه الجهد الموجب بينما وجد عكس هذا التأثير عند استعمال زيادة من تركيز بكتيريات الصوديوم في محلول ثابت العيارية من حامض الكبريتيك . وقد در من كذلك تأثير اختلاف تركيز حامض الكبريتيك في محليل مركبة بكتيريات الصوديوم فوجد أن زيادة هذا التركيز يزحزح خط تألف في اتجاه الجهد الموجب بينما زيادة تركيز القاعدة يزحزحه في اتجاه الجهد السالب .

لقد بذلت المحاولات لتفصير ثنائية ميل خط تألف على أساس :

(١) تأثير الطبقة المزدوجة واعتماد ميل خط تألف على السطح الخارجي لطبقة هلمهولستر .

(٢) الميكانيكيات المعندة للتوصيم ، الـ ٦٧-١٩٠ ، المختلفة عن التفريغ البسيطة الكهروميكانيكي وانفكاك الأدمساص بالحواجز ، ومن أمثلة هذه الميكانيكيات الميكانيكية الأزدواجية والثنائية .

(٣) تأثير التلوث الناتج من الأدمساص المواد العضوية .

(٤) تأثير السطح الغير متجانس باتباع نوع الأدمساص تيمكن الذي به تكون الطاقة القياسية المؤثرة للأدمساص والطاقة القياسية لتنشيط الأدمساص معتمدتين على السطح المفتوح وعلى الجهد .

- (٥) نموذج الحاجز المزدوج لطرق الاختزال الكهروكيمياوى على سطح صدنية تحمل طبقات رقيقة من الحاجز كالأكسيد .

و بالرغم من أن نسبة ثنائية ميل خط تألف إلى عدم تجانس السطح مستحسنة إلا أنه يوجد أن نموذج الحاجز المزدوج يعطي تفسيراً أحسن لهذه النتائج وأن ثنائية ميل خط تألف يمكنها أن تعزى إلى وجود شريط رقيق من الأكسيد على سطح النجستن .

لقد ربطت نتائج التجارب في المحاليل القاعدية بالمتطلبات النظرية بالاستثناء بالميكانيكيات التالية :

- (١) التفريغ البطيء .
- (٢) الميكانيكية المتعلقة بالملقم .
- (٣) ميكانيكية انفكاك الامتصاص الكهروكيمياوى .

وتوجد صعوبات عند تطبيق نظرية تفاعلات تصاعد الهيدروجين في المحاليل القلوية مثل :

- (١) علاقة الماء المدمى مع جزيئات الماء في محلول .
- (٢) توجيه الماء المدمى .
- (٣) وجود أيونات الصوديوم في الطبقة المزدوجة وتأثير هذه الأيونات في تركيبها .

لذلك فإنه لا يمكن الحصول على تطابق بين النظرية والنتائج المعملية . وعلى كل فإن النتائج الموجودة تشير إلى امكانية أن يكون انفكاك امتصاص الماء كهروكيميايا من الماء المدمى هو العامل المتحكم في معدل تفاعل تصاعد الهيدروجين متبعاً في ذلك نموذج الحاجز المزدوج +

الجزء الثاني :

احتوى هذا الجزء دراسة التفاعلات المصعدية على أقطاب التجستان عن طريق قيام سورس منحنيات الشحن بالطريقة الجلخانوستاتيكية في محاليل كثيرة مختلفة منها الحمضية والقاعدة والمتمعادلة . وقد ثبت تكون نمو الأكسيد على أقطاب التجستان المصعدية في جميع المحاليل الحمضية والمتمعادلة وفي المحاليل المخففة جداً من القواعد التي تفوق فيها كفاءة تكوين الأكسيد على كفاءة ذريانه مما يظهر فيها خواص التجستان الصمامية ، ولكننا نجد العكس في المحاليل القاعدية المركزية التي يتفوق فيها كفاءة الأكسيد في الذريان على كفائته في التكيسن .

١ - نمو الأكسيد :

لقد سجلت في هذا البحث بالتفصيل نتائج الدراسات على حركة نمو الأكسيد المصعدى ، وقد درست كذلك تأثير العوامل التجريبية المختلفة على هذه الحركة مثل (١) طريقة معاملة القطب الأولية ، (٢) التحرير ، (٣) التركيز ، (٤) درجة الحرارة ، (٥) الانحلال في الدوائر المفتوحة ، (٦) الاستقطاب الهريد روجيني . وقد لوحظ تكون اللوان المتداخلة على سطح القطب أثناً، نمواً الأكسيد . لقد حسبت معدلات تكوين الأكسيد الثابتة من الأجزاء الخطية من منحنيات الشحن وقد ربطت هذه المعدلات بالكتامة التيارية بصلة لوفا ريتيمية خطية . وقد وجد أن منحنيات الشحن تحيد عن الخطية عند الجهد الماى وقد عزى هذا الحيد إلى انخفاض في كفاءة التيار الأيوني وبالتالي زيادة كفاءة التيار الإلكتروني في مرحلة ما قبل التكسير . وتكون زيادة كفاءة التيار الإلكتروني هذه مصحوبة بتصاعد الأكسجين .

لقد ثمنت صحة نظرية المجال الماى التجريبي للتوصيل الأيوني في عملية تكوين الأكسيد الثابتة من وجود علاقات خطية بين كل من مقلوب السعة وجهد المصعد وبين

لوفاريتم كثافة التيار الأيوني . وقد سجلت في هذا البحث المعاملات المتعلقة بنمو الأكسيد مثل : المعاملات الالكترو لميتوحة ، المجال الكهربائي ، صيادة التنشيط الفعالة ، سمك الأكسيد الأولى ، والزيادة الكولومترية لسمك الأكسيد . وقد درست هذه المعاملات في ضوء علاقتها مع طبيعة الأيونات والرقم المهيمن للمحلول . وقد وجد أن القانون الأساسي ينطبق في جميع الحالات . وقد درست ظاهرة تكسير الأكسيد بواسطة الاستقطاب المصعدى عند تيارات عالية الكثافة ودرس بذلك تأثير تركيب محلول على التكسير الكهربائي بعميل الشارة . وقد درس كذلك نمو الأكسيد تحت جهد ثابت واعطيات القوانين الحركية المتعلقة بذلك والتي أدت إلى وجود علاقة لوفاريتمية خطية بين الكثافة الأيونية والزمن متضمن ذلك مع التجارب العملية الموجودة .

٢ - ذوبان الأكسيد المصعدية :

لقد درست حركة الذوبان المصعدية للتنجستن في محليل مركزة من حيد روكسيد الصوديوم وفوسفات الصوديوم الثلاثية وكربونات الصوديوم وبورات الأمونيوم . تظهر خطوط تألف المعلقة بعملية الذوبان المصعدية أجزاء لوفاريتمية خطية بميل يتراوح بين ٥٥ إلى ٨٢ مل/نول وتنتهي بانحدار علىي عند تيارات العالية الكثافة . ولم يظهر أي علاقة خطية في حالة الكربونات والبورات . وقد درس تأثير التحريك في حالة محليل حيد روكسيد الصوديوم في حين أن زيادة التحريك يزحزح جهد المصعد في الاتجاه الموجب وينقص في نفس الوقت ميل خط تألف . أما تأثير التركيز فقد درس في كل من حيد روكسيد الصوديوم وفوسفات الصوديوم الثلاثية وقد وجد أن زيادة التركيز في كلتا الحالتين يزحزح خط تألف في الاتجاه السالب . وقد لوحظ أن ميل خطوط تألف المأخوذة ابتداءً من الكثافة التيارية العالية باتجاه الكثافة التيارية المنخفضة أعلى من خطوط تألف المأخوذة بالعكس .

لقد أخذت دراسة كاباغوف وبروشتاين وفروشكين على ميكانيكية ذوبان وحمل الحديد أساساً للدراسة الحالية لحركة الذوبان المصعدية لأقطاب التنجستن . وفي هذا المجال فقد اعتبر الأيون WO_4^{4-} الناتج النهائي لعملية الذوبان وقد وضحت في

هذا المجال ميكانيكيات ذوبان مختلفة واشتقى في كل مرة بدل خط تأثير المنشطر لها . وقد استنتج أن النظرية تنبئ " بديل خط تأثير بأن يكون ١٠ مللي نولت متضمناً مع التجارب العملية الحالية في حالة :

- (١) تكون أحد الأكسيدين W_2O_5 أو WO_3
(٢) ذوبان أحد الأكسيدين WO_2 أو W_2O_3

وقد نسربت الزيادة الطفيفة للنتيجة العملية لخطوط تأثير المأخوذة في هذا البحث عن القيمة النظرية السابقة بالرجوع إلى نموذج الحاجز الأزداجي . ومن الاعتبارات المتعلقة بدقة التفاعل بالنسبة لأيون الهيدروكسيل يستدل على احتمال أن يكون ذوبان الأكسيد WO_2 هو العامل المتحكم في معدل التفاعل .