السلـوك الكهروكيميائـى للرصـاص والفاناديـوم كفلزات ذات أهمية تكنولوجية في محاليل مائية

رسالة مقدمة إلى:قســـم الكيميـــاء
كلية العلوم جامعـــة الفيـــوم

من

غادة محمد أحمد عبد الحافظ

بكالوريوس في العلوم

قسم الكيمياء فرع الفيوم

جامعة القاهرة

للحصول على درجة الماجستير في الكيمياء

٢٠٠٦/٢٠٠٥

هيئة الاشراف :
١- أ.د/ محمد وحيد الدين عبد الله بدوى
استاذ الكيمياء الفيزيائية – كلية العلوم – جامعة القاهرة .

٢- د/ نادية هلال يحيى هلال
استاذ مساعد الكيمياء الفيزيائية – كلية العلوم – جامعة الفيوم.

٣- د/ محمد محمد الربيعى
مدرس الكيمياء الفيزيائية – كلية العلوم – جامعة الفيوم .
السلوك الكهروكيميائى للرصاص والفاناديوم
كفلزات ذات أهمية تكنولوجية في محاليل مائية

(ملخص الرسالة)

يعتبر الرصاص والفانديوم فلزات ذات أهمية تكنولوجية نتيجة المدى الواسع لتطبيقاتها الصناعية وتتضح أهمية الرصاصمن تطبيقاته الصناعية خاصة في بطاريات الرصاص كما أنه يستخدم أيضً ا في صناعة السبائك: فعلى سبيل المثال فإن الرصاص يحسن الخواص الميكانيكية لسبائك النحاس الأصفر. أما الفانديوم فهو عنصر انتقالي خفيف يستخدم بشكل واسع في الصناعات المعدنية وفى صناعة البطاريات كما أنه يستخدمأيضً ا كعامل حفز معروف هو والأكسجين والفسفور في تفاعلات الأكسدة للألكانات الخفيفة كذلك من أهم تطبيقاته الآن هي بطاريات الفانديوم المعتمدة على تفاعلات الأكسدة والاختزال.

تقدم الرسالة دراسة تفصيلية للسلوك الكهروكيميائى لفلزات الرصاص والفانديوم في المحاليل المائية لحمضية والمتعادلة والقاعدية وكذلك دراسة كيفية التغلب على التآكل في هذه الأوساط حيث تم دراسة الأحماض الأمينية باعتبارها مثبطات للتآكل أمنة بيئيا.

تتضمن الرسالة ثلاث أبواب ينقسم الباب الأول إلى قسمين، الأول: يتضمن مختلف الدراسات السابقة ذات الصلة بالموضوع أما القسم الثاني يلخص الهدف الكلى من هذه الدراسة. ويختص الباب الثاني: بالطرق التجريبية التي اتبعت في تجهيز العينات وطرق القياس المختلفة ونظم الباب الثالث تخطيط التجارب المختلفة التي أجريت وما حصل عليه من نتائج ومناقشة هذه النتائج في ثلاثة أقسام أساسية.

يعرض القسم الأول دراسة كهر وكيميائية لفلز الرصاص في المحاليل المائية الحمضية والمتعادلة والقلوية وقد أوضحت النتائج أن فلز الرصاص يتآكل بشك مستمر في المحاليل الحمضية (pH=2) حتى يصل الفلز إلى حالي من الثبات. أما في المحاليل المتعادلة (pH=7) يتكون على سطح الفلز طبقة خاملة أما المحاليل القلوية (pH=12) تحدث عملية تآكل/خمول. وجود أيونات الكلوريد في المحاليل الحمضية يزيد من معدل التآكل يرجع تفسير هذه الملاحظات إلى النشاطية العالية لفلز الرصاص تجاه أيونات الكلوريد مما يؤدى إلى تكوين طبقة من كلوريد الرصاص لا تستطيع أن تلتصق على سطح الفلز. وقد أوضحت دراسة طاقة النشاطية لعملية تآكل فلز الرصاص أن خطوة حساب معدل التفاعل لعملية التآكل هي عملية انتقال الكترون واحد. كذلك فإن نتائج المعاوقة الكهروكيميائية تم تحليلها باستخدام دائر ة مكافئة بسيطة (دائرة RC) وقد اتفقت نتائج القياسات المتعمدة على التيار الثابت مع نتائج المعاوقة الكهروكيميائية.

يقدم القسم الثاني دراسة السلوك الكهروكيميائى لفلز الفانديوم في المحاليل المائية المختلفة الأس الهيدروجيني(pH=2.7 and 12) وقد وجد أن معدل تآكل الفانديوم في المحاليل المائية يزيد بزيادة الأس الهيدروجيني للمحلول كما أن قيم معدل التآكل للفانديوم تقريباً صغيرة مما يدل على الصفات الخمولية لفلز الفانديوم كما أن معدل التآكل في وجود أيونات الكلوريد أقل منه في غياب أيونات الكلوريد وقد يُعزى هذا إلى الميل العالي لأيونات الكلوريد لأن تمتز على سطح الفلز أو لأي تكوين متراكب بين أيونات الفانديوم أيونات الكلوريد كذلك أوضحت قيم طاقة التنشيط لعملية تآكل فلز الفانديوم في المحاليل المائية ذات الأس الهيدروجيني (٢،٧،١٢) أن عملية ذوبان الفلز هي عملية أحادية الإلكترون وهذا يؤيد الميكانيكية المقترحة بواسطة Armstrong and Henderson. أما نتائج المعاوقة فقد تم تناسبها إلى نتائج نظرية للدائرة المكافئة التي تصف السطح الفاصل بين سطح القطب وبين المحلول.

تناول الجزء الثالث دراسة تثبيط عملية التآكل في المحاليل المائية الحمضية القلوية والمتعادلة باستخدام أحماض أكينية مختلفة(مثل الجلايسين، الالانين، الفالين، الهستادين وحمض الجلوتامك والسيستين) كمثبطات لعملية التآكل وينقسم هذا الجزء إلى قسمين أساسين.

يتضمن الجزء الأول دراسة عملية تثبيط عملية تآكل قطب الرصاص باستخدام الأحماض أكينية مختلفة وينقسم هذا القسم إلى ثلاث أقسام تحت فرعية الأول منها يصف تثبيط عملية تآكل فلز الرصاص باستخدام الأحماض الامينية في المحاليل الحمضية ذات الأس الهيدروجيني يساوى ٢ (في وجود أيونات الكلوريد وفى غيابها) وقد تبين أن كفاءة الأحماض الامينية كمثبطات لعملية التآكل تقل في وجود أيونات الكلوريد وبين القسم الثاني تحت الفرعي أن كفاءة الأحماض الأمينية كمثبطات لعملية التآكل أعلى في المحاليل المتعادلة عنها في المحاليل الحمضية كما أن امتزاز الأحماض الامينية على سطح الفلز يكون من خلال الايون المزدوج أما في المحاليل القاعدية يكون الامتزاز على سطح الفلز على المناطق الانودية وعموماً يعتبر حمض الجلوتامك من بين الأحماض التي تم دراستها أفضل مثبط لعملية للتآكل لفلز الرصاص في المحاليل المائية وقد أوضحت نتائج طاقة التنشيط منحنى الامتزاز لفلز الرصاص في وجود حمض الجلوتامك في المحاليل المتعادلة أن عملية الامتزاز من خلال منحنى الامتزاز لـLangmuir.

ويضم القسم الثاني عملية تثبيط عملية التآكل لقطب الفانديوم في المحاليل المائية باستخدام الأحماض الامينية الستةينقسم أيضاً هذا القسم إلى ثلاث أقسام تحت فرعية الأول منها يهتم بدراسة تأثير الأحماض الامينية الستة على فلز الفانديوم في المحاليل الحمضية(في وجود وغياب أيونات الكلوريد) وقد أوضحت النتائج أن كفاءة الأحماض الامينية كمثبطات لعملية التآكل أقل في وجود أيونات الكلوريد أما القسمين تحت الفرعين الثاني والثالث توضح تأثير الأحماض الامينية على فلز الفانديوم في المحاليل المتعادلة والقاعدية وقد أوضحت الدراسة أن الأحماض الامينية تزيح قيمة جهد التآكل (E_{corr}) في الاتجاه الموجب مما يعنى أن هذه الأحماض الامينية تؤثر على تفاعلات الأنود وقد أوضحت قيم طاقة التنشيط ومنحنى الامتزاز لفلز الفانديوم في وجود الفالين أن عملية الامتزاز من خلال منحنى Freundlich.