بسم الله الرحمن الرحيم

الملخص العربى

تشـــتمل هـــذه الرســـالة على تحضير المستحلبات الدقيقة (Microemulsion) ودراسة السلوك الفـــيزيائى لها وكذلك دراسة الأكسدة والاختزال والقياسات الفولتامترية الدائرية (CV) وفولتامترية الأقطاب الحركية (RDV) فى تعيين وإثبات التركيب لكل من الميسيلات (Micelles) والمستحلبات الدقيقة ممثلة فـــى قياســـات معدلات الانتشار (Diffusion coefficients) ومن ثم حجم قطرة المستحلبات الدقيقة . وكذلك تعيين التركيز الحرج لتكوين الميسيلات لكل من AOT، $C_{18}DMB$

ثـــم اســـتخدام هـــذه المستحلبات الدقيقة كأوساط لدراسة السلوك الكهروكيميائى لمركبات (٤,١ – نفثوكبـــيون ، ٢ – ميثـــيل – ٤,١ – نفثوكينون ، ٢– هيدروكسى – ٤,١ نفثوكينون و ٢,١– نفثوكينون–٤– صوديوم سلفونات)

وتتكون هذه الرسالة من ثلاثة أقسام رئيسية .

القسم الأول :

ويشـــتمل علـــى عرض وتحليل النتائج لبعض الأبحاث المنشورة سلفا على الميسيلات والمستحلبات الدقـــيقة وأهمـــية المركـــبات تحـــت الدراســـة. كما تم مناقشة بعض الأبحاث المنشورة سلفا على الدراسات الكهروكيميائية فى أوساط المستحلبات الدقيقة.

كمـــا يشـــتمل هـــذا القســـم علـــى مقدمة للتقنيات الكهربية المستخدمة فى الدراسة وذلك لكل من التكنيكات الفولتامترية الدائرية وفولتامترية الالكترودات الحركية والكرونوكولومترى.

القسم الثانى :

وهو يتعلق بالجزء التجريبى ويحتوى هذا القسم على طرق تحضير المحاليل المختلفة للقياسات ونوع الأجهزة المستخدمة فى القياسات وأسلوب القياس.

القسم الثالث :

الجزء الأول (أ)

١– ويشتمل على مناقشة وتحليل النتائج التى تم الحصول عليها من القياسات الفولتامترية المختلفة لإثبات

ذاتـية الميسـيلات والمسـتحلبات الدقيقة المستخدمة لإثنين من أنواع الميسيلات والمستحلبات الدقيقة أحدهما أنيونى (AOT) والثانى متعادل الشحنة مزدوج (C_{18}DMB) وذلك باستخدام مادة نشطة كهربيا وذات سلوك كهروكيمـيائى مـنعكس مـثل الفروسين (Ferrocene) كمادة قياسية . فمن قياسات الفولتامترية الدائرية وكذلك فولتامترية الالكترودات الحركية تم حساب التركيز الحرج للميسيل.

(Critical micelle concentration CMC)

وكذلـك حساب معاملات الانتشار فى الاثنين من المستحلبات الدقيقة. ولتأكيد انعكاسية السلوك الكهروكيميائى تم استخدام فولتامترية الالكترودات المتحركة عند سرعات زاوية مختلفة ومن تحليل الموجات الكهربية وجد أن طريقة الأكسدة و الأختزال فى تلك المستحلبات تتم بطريقة انعكاسية تماما.

كمـا تـم حسـاب معـاملات الأنتشار لهذة المستحلبات ومقارناتها ووجد أنها متفقة باستخدام كلتا الطريقتين الفولتامترية الدائرية والألكترود الحركى.

كمـا تـم تأثـير نسـبة الهـيدروكربون (n-decane, n-dodecane) للمستحلبات المستخدمة على السلوك الكهروكيميائى وذلك عند نسب مختلفة من الهيدروكربون. ووجد أن نصف قطر المستحلبات يزيد بزيادة نسبة الهـيدروكربون والـذى يؤدى الى ازاحة جهد الموجة. وكذلك تم دراسة تأثير الملح الألكتروليتى (NaCl) للمسـتحلبات المستخدمة على السلوك الكهروكيميائى وذلك عند تركيزات مختلفة من الملح. ووجد أن نصف قطر المستحلبات يقل بزيادة تركيز الملح. ومن قياسات الكرنوكولومترى تم تعين كمية المنظف الممتز على سـطح الاكـترود ووجدت أنها كمية ضئيلة جدا ويمكن اهمالها حيث تصل الى $١٠^{-١٢}$ مول فى المستحلبات المستخدمة.

القسم الثانى (ب):

يشـتمل علـى دراسة السلوك الكهروكيميائى لأربع مركبات فى أوساط المستحلبات الدقيقة الستة فى وجود ثلاث أنواع مختلفة من المنظفات أحدهم كاتيونى (CTAB) والثانى أنيونى(AOT) والثالث مزدوج الشحنة (C_{18}DMB) ولاسيما فى الأوساط المائية.

١- يشـتمل علـى دراسـة السـلوك الكهروكيمـيائى ٤,١- نفثوكينون. وقد تم دراسته في اوساط المسـتحلبات الدقيقة الستة في وجود ثلاث أنواع مختلفة من المنظفات ولاسيما فى الأوساط المائية باسنخدام الفولتامـترية الدائـرية وفولتامترية الالكترودات الحركية والكرونوكولومترى. وقد وجد من دراسة السلوك

الكهروكيميائى باسنخدام فولتامترية الالكترودات الدائرية (CV) أن عملية الاختزال تتم بطريقة انعكاسية وتتم في خطوة واحدة في جميع الاوساط محل الدراسة فيما عدا في اوساط المستحلبات المحتوية علي ($C_{18}DMB$) فان عملية الاكسدة تتم علي خطوتين. ومن دراسة السلوك الكهروكيميائى في اوساط المستحلبات الدقيقة(CTAB) الكاتيونية وجد أن فرق جهد موجة اكسدة-اختزال (ΔE_p) قريبة من القيمة النظرية لعملية انتقال ٢الكترون (30 mV) بينما في بقية الاوساط فقد وجد ان فرق جهد موجة اكسدة-اختزال (ΔE_p) يزيد مع زيادة المسح الجهدى وان نسب تيار الاكسدة الي تيار الاختزال في جميع الاوساط المستخدمة تكون اقرب الي الوحدة مما يوحي بأنه عملية اكسدة-اختزال يكون هناك امتزاز ضعيف علي سطح الالكترود. وقد تاكد ذلك من قياسات الكرونوكولومترى حيث وجد ان كمية المادة الممتزة علي سطح الالكترود ١٠$^{-٩}$ مول/سم^{٢}.

ولتاكيد انعكاسية السلوك الكهروكيميائى تم استخدام الكهروكيميائى تم استخدام فولتامترية الالكترودات الحركية عند سرعات زاوية مختلفة في اوساط المستحلبات الدقيقة الستة في وجود ثلاث أنواع مختلفة من المنظفات ولاسيما فى الأوساط المائية ومن تحليل الموجات الكهربية وجد أن طريقة الأكسدة و الأختزال فى تلك المستحلبات تتم بطريقة انعكاسية تماما.

كما تم حساب معاملات الأنتشار لهذة المستحلبات ومقارناتها ووجد أنها متفقة باستخدام كلتا الطريقتين الفولتامترية الدائرية وفولتامترية الالكترودات الحركية.

٢- ويشتمل على دراسة السلوك الكهروكيميائى لنموذج من النفثوكينون ٢-مثيل-٤,١- نفثوكينون. وذلك في اوساط المستحلبات الدقيقة المحتوية علي منظفات CTAB, AOT and $C_{18}DMB$ ولاسيما فى الأوساط المائية. وذلك باستخدام تكنيكات الفولتامترية الدائرية وفولتامترية الالكترودات الحركية والكرونوكولومترى. وقد وجد من دراسة السلوك الكهروكيميائى باسنخدام فولتامترية الالكترودات الدائرية (CV) لهذا المركب أن عملية الاختزال تتم في خطوة واحدة في جميع الاوساط فيما عدا في اوساط المستحلبات المحتوية علي (CTAB) الكاتيونية فتظهر موجتين اختزال علي منحنيات جهد- تيار وكذلك فى وسط الميسيل المحتوي $C_{18}DMB$ المزدوج الشحنة فتظهر موجتين تاكسد علي منحنيات جهد- تيار فان عملية الاكسدة. ومن دراسة السلوك الكهروكيميائى في اوساط المستحلبات الدقيقة الكاتيونية والأوساط المائية وجد أن قيم فرق جهد موجة اكسدة-اختزال (ΔE_p) يكون اقل منه في حالة اوساط المستحلبات المحتوية

علـــي AOT, $C_{18}DMB$وان نســـب تيار الاكسدة الي تيار الاختزال في جميع الاوساط المستخدمة تكون اقرب الي الوحدة مما يستنتج منه أن عملية اكسدة-اختزال تتم بطريقة انعكاسية .

وتـــم دراسة السلوك الكهروكيميائى باسنخدام فولتامترية الالكترودات الحركية في اوساط المستحلبات الدقيقة المحتوية علي منظفات CTAB, AOT and $C_{18}DMB$ ولاسيما فى الأوساط المائية عند سرعات زاويـــة مخـــتلفة . وقد ظهرت موجة واحدة علي منحنيات سرعة زاوية- تيار في في جميع الاوساط محل الدراســـة. ووجـــد أن طريقة الأكسدة و الأختزال فى تلك المستحلبات تتم بطريقة انعكاسية وذلك من تحليل الموجات الكهربية. وتم حساب معاملات الأنتشار لهذة المستحلبات ومقارناتها ووجد أنها متفقة باستخدام كلتا الطريقتين الفولتامترية الدائرية وفولتامترية الالكترودات الحركية.

وقد وجد من قياسات الكرونوكولومترى ان كمية المادة الممتزة علي سطح الالكترود ١٠$^{-٩}$ مول/سم^{٢}.

٣-وفي هذا الجزء فقد تم دراسة السلوك الكهروكيميائى ٢-هيدروكسي-١,٤- نفثوكينون في اوساط المستحلبات الدقيقة المحتوية علي منظفات CTAB, AOT and $C_{18}DMB$ وكذلك فى الأوساط المائية وقد وجد من دراسة السلوك الكهروكيميائى باسنخدام فولتامترية الالكترودات الدائرية (CV) أن عملية الاختزال تتم علي خطوتين فظهرت موجتين تاكسد وموجتين اختزال علي منحنيات جهد- تيار في جميع الاوساط فيما عـــدا فـــي وســـط الميسيل المحتوي علي ($C_{18}DMB$) فظهرت موجة اختزال واحدة وفي وسط المستحلب الدقـــيق المحـــتوي علـــي ($C_{18}DMB$) فظهرت موجة تاكسد واحدة. وقد وجد أن فرق جهد موجة اكسدة-اختزال (ΔE_p) للموجة الاولي في وسط الميسيل المحتوي علي (CTAB) الكاتيونية تساوي حوالي ٢٠ملي فولت وهي اقل منه في حالة بقية اوساط المستحلبات الدقيقة المحتوية علي منظفات AOT and $C_{18}DMB$ الانيونية والمزدوجة الشحنة مما يثبت ان درجة الثبات في اوساط المستحلبات الدقيقة المحتوية علي المنظفات الكاتيونية اعلي منها في تلك المحتوية علي المنظفات الانيونية والمزدوجة الشحنة ويرجع ذلك الي ان التأثير الالكتروستاتيكي يكون اقل في وجود المنظفات الانيونية والمزدوجة الشحنة. وقد وجد ان نسب تيار الاكسدة الي تيار الاختزال في جميع الاوساط المستخدمة تكون اقل الوحدة مما يوحي بأنه عملية اكسدة-اختزال يكون هناك امتزاز ضعيف علي سطح الالكترود.

وقـــد تـــم ايضا دراسة السلوك الكهروكيميائى باستخدام فولتامترية الالكترودات الحركية عند سرعات زاوية مختلفة في اوساط المستحلبات الدقيقة الستة في وجود ثلاث أنواع مختلفة من المنظفات وفى الأوساط المائية.

ولقد ظهرت موجتي اختزال علي منحنيات سرعة زاوية- تيار في جميع الاوساط محل الدراسة بينما ظهرت موجـــة واحدة في الميسيل والمستحلب الدقيق المحتوي علي$C_{18}DMB$. ومن تحليل الموجات الكهربية وجد أن طـــريقة الأكســـدة و الأختزال فى تلك المستحلبات تتم بطريقة شبه انعكاسية. وكذلك تم حساب معاملات الأنتشـــار لهـــذة المســـتحلبات ومقارناتها ووجد أنها شبه متفقة باستخدام كلتا الطريقتين الفولتامترية الدائرية وفولتامترية الالكترودات الحركية.

وقـــد تم حساب كمية المادة الممتزة علي سطح الالكترود من قياسات الكرونوكولومترى ووجد انها في المدي $١٠^{-٩}$ مول/سم.^{٢}

٤- ويشـــتمل علـــى دراســـة السلوك الكهروكيميائى ٢,١- نفثوكينون٤-صوديوم سلفونات. وقد تم دراســـته في اوساط المستحلبات الدقيقة الستة في وجود ثلاث أنواع مختلفة من المنظفات الكاتيونية، الانيونية والمزدوجة الشحنة وكذلك فى الأوساط المائية. ووجد من دراسة السلوك الكهروكيميائى باسنخدام فولتامترية الالكـــترودات الدائـــرية (CV) أن عملـــية الاختزال تتم بطريقة انعكاسية تماما في الوسط المستحلب الدقيق المحتوي علىAOT حيث وجد أن فرق جهد موجة اكسدة-اختزال (ΔE_p) قريبة من القيمة النظرية لعملية انتقال ٢-الكترون (31mV) بينما وجد انها تتم بطريقة شبه انعكاسية في الوسط المستحلب الدقيق المحتوي علـــىCTAB. ووجـــد في الوسط المستحلب الدقيق المحتوي علي$C_{18}DMB$ أن فرق جهد موجة اكسدة-اخـــتزال (ΔE_p) عالي جدا حوالي ٩٢٥ملي فولت مما يفيد بان عملية الاختزال تتم بطريقة غير انعكاسية. اما بالنسبة للميسيل المحتوي علي CTAB فوجد أن فرق جهد موجة اكسدة-اختزال (ΔE_p) تساوي حوالي ٤٠ ملـــي فولت والذي يفيد بان عملية الاختزال تتم بطريقة شبه انعكاسية بينما وجد ان عملية الاختزال تتم بطريقة غير انعكاسية في حالة اوساط الميسيلات المحتوية علي $AOT,C_{18}DMB$ حيث ان قيم ΔE_p عالية جدا فهي تساوي بالترتيب ٢٢٧،٣٣٤. وقد وجد ان نسب تيار الاكسدة الي تيار الاختزال في جميع الاوساط المستخدمة تكون اقرب الي الوحدة.

وتـــم اســـتخدام فولتامترية الالكترودات الحركية لدراسة السلوك الكهروكيميائى عند سرعات زاوية مختلفة في اوساط المستحلبات الدقيقة الستة في وجود ثلاث أنواع مختلفة من المنظفات ولاسيما فى الأوساط المائـــية ومـــن تحليل الموجات الكهربية وجد أن طريقة الأكسدة و الأختزال فى تلك المستحلبات تتم بطريقة

شـــبه انعكاســـية. وتـــم حساب معاملات الأنتشار لهذة المستحلبات ومقارناتها ووجد أنها متفقة باستخدام كلتا الطريقتين الفولتامترية الدائرية وفولتامترية الالكترودات الحركية.

وقد تم استخدام الكرونوكولومترى لحساب كمية المادة الممتزة علي سطح الالكترود حيث وجد انها في المدي $١٠^{-٩}$ مول/سم.^{٢}