



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific
Research



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of KusdiMerbahOuarglaw
كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Sciences of matter

قسم الكيمياء

Department of chemistry

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المحيط

من إعداد الطالبة: حجاجي جهينة – العرشي جازية

بعنوان:

Anti- corrosion activity, dithiolthione and database: Correlation and prediction

نوقشت علنا يوم: 2022/05/30

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر _ أ _	د.الدراجي هادف
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر _ أ _	د.زروقي حياة
مشرفا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر _ أ _	د.مقدم خضرة
مساعد	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر _ أ _	د.بلفار محمد الأخضر

الموسم الجامعي : 2022/2021

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله , الحمد لله , الحمد لله على هذه النعمة

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات , الحمد لله الذي ما أتى درب ولا ختم جهد ولا تم سعي إلا بفضلته الحمد لله على البلوغ ثم الحمد لله على التمام.

أما بعد أهدي تخرجي هذا إلى النور الذي أنار دربي، إلى السراج الذي لا ينطفئ، إلى من بذل جهد السنين من أجل أن أعتلي سلالم النجاح (أبي الحنون) كل الإحترام و التقدير لأجلك يا من كافحت لأجلنا، ويا من ناضلت لإسعادنا وكافحتمشاق الحياة لكي تخدمنا، وذقت ألوان الشقاء كي تربينا، فزرعت البذور وها أنت تجني الثمار. وإلى التي جعل الله الجنة تحت قدميها إلى من ساندتني في صلاتها و دعائها إلى من سهرت الليالي لتتير دربي إلى نبع العطف والحنان إلى أروع امرأة في الوجود إلى من حملت أن تراني في مثل هذا اليوم (أمي الغالية)، إلى القلوب الطاهرة الرقيقة و النفوس البريئة إلى من تحل أعينهم ذكريات طفولتي إلى من حبهم يجري في عروقي ويلمح ذكراهم فؤادي (إخوتي) وبالأخص أخي نضال وتوأم روحي الذي كان سندي خلال حياتي، وإلى أختي الكبرى وحببتي صبرينة ونور عيناى كريمة، فتيحة، ليلي، شبيلة. أطلب من الله النجاح لأولادكم وبناتكم، وإلى سندي في هذه الحياة الذي دعمني وحفزني ووقف بجانبى

أسأل الله أن يحميك و يرعاك ويرزقك

إلى كل عائلة حجاجي و زابي كل باسمه

إلى كل صديقاتي وزملائي الذين تشاركة معهم في أفراحي و أحزاني وتقاسمت معهم حلاوة

وإلى كل من قدم لي يد العون ونسأل الله أن يجعله نبراسا لكل طالب العلم.

حجاجي جهينة

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

أولاً لك الحمد ربي على كثير فضلك وجميل عطائك وجودك, الحمد لله كثيرا

ومهما حمدنا فلن نستوفي في حمدك والصلاة والسلام على من لا نبي بعده, أما بعد.

إلى صاحب السيرة العطرة الفكر المستنير, إلى النور الذي أثار دربي, وإلى السراج الذي لا ينطفئ (أبي الحبيب) أطل الله في عمره.

إلى التي جعل الله الجنة تحت قدميها, إلى من ساقنتني من نبع رقتها وصدقها, أعلى من ربنتي

صغيرا و نصحتني كبيرا (أمي الغالية) طيب الله أثرها.

إلى فاكهة الحياة والحب المملوء بالشغب الجميل, أخي ووحيدي هشام.

إلى سندي في الحياة, إلى الذي دعمني ووقف بجانبني, إلى أعز الناس خطيبي.

إلى كل عزيز و عزيزة أخذتهم الموت منا, (رحمهم الله).

إلى معلمي القدير مبروك مخدمي الذي لا ينسى فضله مدى الحياة.

إلى المعلمة القديرة ضيف أمال الذي لها كل الفضل.

إلى كل من علمني حرفا في هذه الدنيا الفانية.

أهدي هذا العمل المتواضع لكل أقاربي وصديقاتي وجيرانني, لكل طالب علم, لكل من أعانني ولو

بدعوة خير.

فافخر بعلم لا تطلب به بدلا فالناس موتى وأهل العلم أحياء

الشكر و العرفان

بسم الله وحده والصلاة والسلام على من النبي بعده، الحمد لله الذي وفقنا وأعانا على إتمام هذا العمل أولا وأخرا راجينا من الله تعالى أن يجعله علما نافع للعباد ويجعله في ميزان حسناتنا ونور لنا في هذه الحياة.

نتقدم بأسمى عبارات الشكر والعرفان لأستذنتنا الفاضلة الدكتورة مقدم خضرة أستاذة محاضرة بجامعة قاصدي مرياح-ورقلة- نشكرها على قبولها وتحملها أعباء الإشراف وتوجيهها ونصحها إلينا، وعلى المجهودات التي قدمتها لنا طيلة فترة العمل لإنجاز هذا البحث، كما نتقدم بجزيل الشكر والتقدير على مساعدة الأستاذ ورئيس قسم الكيمياء الدكتور بلقار محمد الأخضر أستاذ محاضر بجامعة قاصدي مرياح-ورقلة- الذي لم يبخلنا بتوجيهاته ونصائحه إلينا طيلة فترة الدراسة.

كما أتقدم بالشكر الخاص للدكتور هادف الدراجي الذي يشرفنا برئاسة لجنة المناقشة، والدكتورة زوقي حياة على قبولها مناقشة هذا البحث وإثرائها بالنصائح والإرشادات.

نتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى كل من ساهم وتعاون معنا في إكمال هذه المذكرة و إنجازها في هذه الصورة.

نسأل الله العلي القدير أن يجزيهم خير الجزاء ويجعل هذا العمل في ميزان حسناتهم.

شكرا جزيلا

الملخص:

مثبط التآكل هو مركب كيميائي أو عدة مركبات تنطبق على البيئي، إن كفاءة المثبطات، تعتبر خصائص مهمة للغاية لأنها تعمل على تقليل أو إبطاء عملية التآكل.

في هذه الدراسة تم إقتراح نموذج يعتمد على مساهمة المجموعات المتداخلة لتقدير كفاءة المثبطات (IE%)

لبعض مشتقات ثنائي ثيول ثيون، حيث تم الحصول على قاعدة معطيات تشمل 125 قيمة بيانية من أوساط

مختلفة ودرجات حرارة ، حيث أظهرت النتائج أن معامل الارتباط $R^2=0.89$ والخطأ النسبي: $AARD\%=2.008$.

الكلمات الدالة: التآكل، المثبطات، ثنائي ثيول ثيون، تقدير الخصائص.

Abstract:

An corrosion inhibitor, anti-corrosion is a chemical compound or multiple compounds applies to environment, The efficiency of inhibitors (IE%) is very important properties for choice of inhibitor as process which reduces degrades and useful properties of metallic. A sample model based on group-interaction contributions is proposed for the estimation of the efficiency of inhibitors (IE%) of Some dithiolthiones derivatives. A comprehensive database of 125 data points, a different media and temperature. The results show that, With an correlation coefficient of 0.9, Average Absolute Relative Deviation 2.008.

Mots clés: Corrosion, Inhibitors, Dithiolthiones , Property prediction.

I	الإهداء
II	شكر و عرفان
III	الملخص
IV	الفهرس
V	قائمة الجداول
VI	قائمة الأشكال
1	مقدمة عامة
3	المراجع
الفصل الأول: عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه.	
5	1.1.I تعريف التآكل
5	2.1.I ميكانيكية التآكل
5	3.1.I أنواع التآكل
5	1.3.I التآكل الكيميائي (الجاف)
5	2.3.I التآكل الإلكتروكيميائي (الرتب)
6	3.3.I التآكل البيولوجي (البكتيري)
6	4.I أشكال التآكل
8	5.I العوامل المؤثرة على التآكل
8	6.I الدراسة الترموديناميكية
8	1.6.I كمون الاتزان
10	7.I الدراسة الحركية
10	1.7.I الإستقطابية
10	2.7.I منحنى الإستقطابية
11	3.7.I منحنيات Tafel-
12	8.I الحماية من التآكل
12	1.8.I الإختيار المناسب للمواد
12	2.8.I التغطية

12	1.2.8.I.التغطية بمعدن
12	2.2.8.I.التغطية بمادة عضوية
12	3.2.8.I.التغطية بمادة لا عضوية
12	4.8.I.التصميم الهندسي المناسب
13	4.8.I.الحماية الكهروكيميائية
13	1.5.8.I.الحماية الكاثودية
13	2.5.8.I.الحماية الأنودية
13	6.8.I.الحماية بالمثبطات
13	1.6.8.I.تعريف المثبطات
13	2.6.8.I.خصائصها
13	3.6.8.I.شروط إستخدامها
14	4.6.8.I.تصنيفها
14	1.4.6.8. I مجال تطبيقها
14	2.4.6.8.I.حسب تأثيرها على التفاعلات الجزئية
15	3.4.6.8.I.الإمتزاز
15	1.3.4.6.8.I.تعريف الإمتزاز
15	2.3.4.6.8.I.أنواع الامتزاز
15	9.I. طرق قياس سرعة التآكل
16	1.1.9.I. حساب سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن
16	2.1.9.I. حساب مردود التثبيط R
16	3.1.9.I. حساب نسبة تغطية السطح
17	2.9.I. الطريقة الكهروكيميائية
17	3.9.I.طريقة الممانعة الإلكتروليتية
الفصل الثاني:	
تذكير بأهم خصائص وطريقة تحضير واستعمال مشتقات ثنائي ثيولثيون واملاحها	
21	1.II. تعريف مركبات 1,2_ ثنائي ثيول _3_ ثيون
21	2.II.مصدرها
21	3.II. الخصائص الفيزيائية لـ 1,2_ ثنائي ثيول _3_ ثيون:
21	1.3.II. الخصائص العامة
22	2.3.II. الخصائص الطيفية

24	4.II الإستعمالات
25	5.II تحضير بعض ثنائي ثيول - 3 - ثيون
25	1.5.II تحضير 4 - مستبدل - 1، 2 - ثنائي ثيول - 3 - ثيون
25	2.5.II تحضير 4، 5 - ثنائي الاستبدال 1، 2 - ثنائي ثيول - 3 - ثيون
26	3.5.II تحضير بعض مشتقات 1، 2 - ثنائي ثيول - 3 - ثيون
الفصل الثالث:	
أهم الطرق المستعملة لنمذجة النسبة التثبيطية لتآكل وبعض الدراسات السابقة	
30	1.III تعريف النمذجة
30	2.III تعريف النمذجة الرياضية
30	3.III أسباب استخدام النمذجة الرياضية:
30	4.III التعريف ببعض الطرق المستخدمة لتقدير النسبة التثبيطية للتآكل لبعض المركبات العضوية
30	1.4.III النمذجة بـ (Quantitative Structure-activity relationships)
31	2.4.III النمذجة بـ (Quantitative Structure-Property Relationships)
31	3.4.III النمذجة بـ Quantum chemical
31	4.4.III النمذجة بـ Monte Carlo
31	5.III بعض الدراسات السابقة لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل بعض المركبات العضوية
36	6.III تحليل الدراسات السابقة لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل بعض مركبات العضوية (2002-2018)
37	7.III خلاصة الفصل الثالث
الفصل الرابع:	
الدراسة الوصفية وتقنية المجموعات المتداخلة	
41	1. Iv قاعدة المعطيات المستعملة
41	1.1. Iv تحضير قاعدة المعطيات
44	2.1.Iv الشروط التجريبية
44	1.2.1.Iv أساس إختيار المركبات
44	2.2.1.Iv المعدن المدروس
44	3.2.1. Iv الوسط المدروس

45	2.Iv تحديد آلية التقدير
45	1.2.Iv مبدأ الطريقة
46	2.2.Iv الخوارزمية
49	3.Iv الدقة
49	4.Iv اختبار التحقق من الصحة
49	5.Iv الخلاصة
الفصل الخامس: النتائج و مناقشتها	
52	1.v النتائج
54	2.v مناقشة النتائج
56	3.v الخلاصة
59	الخلاصة العامة
الملحق	

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
6	يوضح مختلف أشكال التآكل	الجدول (1.I)
24	الاستعمالات العلاجية لبعض مركبات 1،2_ ثنائي _ ثيول _3_ ثيون	الجدول (1.II)
33	بعض النتائج لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل لبعض المركبات العضوية	الجدول (1.III)
43	يمثل الدراسة الإحصائية لمحتوى قاعدة المعطيات	الجدول (1.IV)
44	يوضح مكونات المعدن المدروس	جدول (2.IV)
46	يمثل المقارنة بين مساهمة المجموعات المتداخلة ومساهمة المجموعة.	الجدول (3.IV)
52	يمثل مساهمة المجموعات المتداخلة.	الجدول (1.V)
55	يوضح النتائج الإحصائية لنماذج المقترحة بطريقة GIC لنسبة التثبيط (%IE)	الجدول (2.v)
55	يوضح توزيعات الخطأ النسبي وعدد المركبات	الجدول (3.V)

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
8	مخطط توضيحي لعوامل التآكل	الشكل (1.I)
9	يوضح منحني POURBAIX للحديد في سطر مائي 25م°	الشكل (2.I)
10	يوضح منحني الاستقطابية.	الشكل (3.I)
11	يوضح منحني Tafel	الشكل (4.I)
17	يوضح منحني Nyquist	الشكل (5.I)
22	1, 2_ثنائي ثيول_3_ثيون.	الشكل (1.II)
24	يوضح مجال استعمال مركبات 1، 2- ثنائي - ثيول - 3- ثيون	الشكل (2.II)
26	يوديد ألكيل ثنائي -3- ثيون	الشكل (3.II)
36	مخطط يوضح تحليل الدراسات السابقة من (2018-2002)	الشكل (1.III)
41	يمثل الشكل العام لقاعدة المعطيات	الشكل (1.Iv)
42	المركبات المدروسة في قاعدة المعطيات.	الشكل (2.Iv)
43	يوضح النسب المئوية للفئات الموجودة في قاعدة البيانات.	الشكل (3.Iv)
48	خوارزمية من أجل حساب خاصية إبتداء من الخاصية الجزيئية مع بإستعمال GIC طريقة تقسيم المركبات.	الشكل (4.Iv)
54	يمثل المقارنة بين النتائج التجريبية والحسوبة (IE%)	الشكل (1.V)
56	يوضح النتائج التفصيلية للفئات المستعملة والخطأ النسبي بطريقة GIC للنسبة التثبيطية.	الشكل (2.V)

قائمة الرموز والاختصارات

معامل الارتباط	Correlation coefficient	R2
متوسط الإنحراف النسبي	Average Absolute Relative Deviation	AARD%
متوسط الإنحراف المطلق	Average Absolute Deviation	AAD
مساهمة المجموعات المتداخلة	group-interaction contribution	GIC
مخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية	Victoria Paediatric Rehabilitation Service	VPRS
العلاقة الكمية بين البنية والفعالية	Quantitative Structure-Property Relationships	QSPR
نشاط الهيكل الكمي	Quantitative Structure-activity relationships	QSAR
الخاصية	Property	P
كمود الانودي		E_C
كمون الكاتودي		E_a
الكمون القياسي		E°
ثابت الغازات المثالية		R
درجة الحرارة		T
ثابت فراداي		F
عدد الالكترونات المتبادلة.		n
تركيز المؤكسد		[ox]
تركيز المرجع		[Red]
مجموعة قطبية.		hydrophil
الجزء اللاقطبي.		hydrophobe
النسبة التثبيط الحقيقية.		IE%
نسبة التثبيط المحسوبة.		IE Cal
عدد الرتبة الأولى لمجموعات من النوع Z في الجزيء		n_j
كثافة التيار الكاتودي		I_a
كثافة التيار الكاثودي		I_C

طاقة التنشيط الحرة	ΔG
هم مساهمات تفاعل من الدرجة الأولى	ΔG_j
عدد ثابت.	A
قيم الخاصية التجريبية والمحسوبة على التوالي،	p_i^{cal} و P_i^{EXP}
تمثل معامل تصحيح المتماكبات الهندسية H ₂ SO ₄ , HCL على التوالي.	: $f_{H_2SO_4}$, f_{HCL}
تمثل درجة الحرارة بالوحدة المئوية	T
يمثل التركيز بوحدة mol/l.	C

مقدمة عامة

بعد التطور الصناعي الذي طرأ على جميع دول العالم وخاصة المتقدمة، ظهرت لدينا مشكلة كبيرة ألا وهي التآكل. ويعتبر من الأمثلة الشائعة عند عامة الناس، أن التآكل هو صورة الصدأ الناتج عن المنتجات الحديدية وأن الحديد هو المعدن الوحيد الذي يستطيع أن يبرز هذه الظاهرة. إلا أن جميع المعادن تعاني من ذلك وهذا راجع لعدم ثبات أو إستقرار المعدن في حالته الأصلية من خلال عملية التآكل[1].

فالتآكل عبارة عن تدهور الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لمعدن نتيجة لتفاعل كيميائي أو الكترولوكيميائي مع البيئة المحيطة به، حيث أنه يكون في تلامس مباشر معه سواءً كان الوسط الذي يحيط به الهواء الجوي، أو وسط كيميائي وفي أي درجة حرارة[2].

ولقد أصبح هذا الأخير مشكلة العصر فهو يسبب خسائر سنوية تقدر بالملايين بل ببلايين الدولارات سنويا وخاصة بعد التطور الحاصل في تقنيات إنتاج الطاقة، ولقد ظهرت في السنوات الأخيرة مشاكل التآكل حتى في منتجات الطاقة النووية والمفاعلات النووية[3]. ولهذا فإن التآكل هو أحد أكثر العوامل الإلتلافية التي يجب علينا التصدي لها من خلال حماية المنشآت من التآكل بواسطة عدة طرق فنجد منها : الحماية الكاثودية والحماية الأنودية والمثبطات، وتعتبر هذه الأخيرة الطريقة الأكثر إستعمالا.

إن البيانات التجريبية لتقدير خاصية للنسبة التثيضية للتآكل (IE%) (Inhibition Efficiency) ضرورية لدراسة هذه الخاصية، لكن ندرة وقلة البيانات حالت دون ذلك، لهذا إرتأينا في هذه الدراسة إلى محاولة إعطاء نماذج رياضية نظرية لأهم خاصية لإختيار مثبط لمركبات من نوع ثنائي ثيول ثيون *dithiolethiones* ومشتقاتها.

يوجد العديد من الطرق في المراجع لحساب تقدير النسبة التثيضية للتآكل (IE%) على أساس نماذج رياضية، منها: مونت كارلو (Monte Carlo) [4]، والعلاقة الكمية بين البنية والخاصية **QSPP (Quantitative structure–property relationship) [5–6]**

وعلى الرغم من المجهودات المبذولة في هذه النماذج إلا أنها تعتبر مساهمة محتشمة وهذا راجع لمحدودية وعدم توفر العدد الكافي من المعلومات التجريبية.

تهدف الطريقة المستخدمة إلى إعطاء وتطوير نموذج لتقدير وتنبؤ النسبة التثيضية للتآكل باستعمال مساهمة المجموعات المتداخلة (Group-Interaction Contribution (GIG)) بدقة عالية، وبأخذ بعينا لإعتبار

كل الشروط التجريبية من طبيعة الوسط وتأثير الحرارة مع تثبيت طبيعة المعدن الذي هو الفولاذ [X52] [7-9]، وما يجد بذكر عدم وجود دراسة نمذجة لمركبات ثنائي ثيول ثيون **dithiolethiones** أو مشتقاته إلى حد الآن رغم بداية دراسات التجريبية منذ [10] 2002، وهذا ما يعطى لهذه الدراسة أهمية بالغة، كما تعكس هذه النمذجة النتائج التالية:

- إمكانية التنبؤ لنسبة الثيوية للمركبات من نوع ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها اعتماداً على الصيغة للمركبات التي لا تنتمي إلى قاعدة المعطيات المستعملة دون الحاجة إلى إجراء أي تجارب أو إختبار.
 - تقليل من تكلفة لعملية قياس وتقدير النسبة الثيوية للتآكل (%IE) لثنائي ثيول ثيون ومشتقاته وإختيار مثبطات ومضادات لتآكل دون اللجوء إلى التجربة.
- وتم تقسيم هذه المذكرة إلى جزئين الأول نظري ويتضمن ثلاثة فصول وهي:

الفصل الأول: يعطي فكرة وعموميات حول التآكل في وسط المائي من تعريفه، أنواعه، أشكاله، الدراسة الترموديناميكية والحركية له، العوامل المؤثرة وطرق الحماية .

الفصل الثاني: تذكير بأهم خصائص، طريقة تحضير وإستعمال مشتقات ثنائي ثيولثيون وأملاحها

الفصل الثالث: يحوي علماءهم طرق الكلاسيكية تقدير على أساس الصيغة البنوية للخصائص الفيزيائية والكيميائية.

أما الجزء الثاني الجانب التطبيقي فيحتوي على فصلين وهما:

الفصل الرابع: يوضح الطريقة المستعملة بدءاً من جمع وإختيار قاعدة البيانات للخاصية، تحديد طريقة المستعملة، الدقة وأخيراً التحقق من صحة النماذج.

الفصل الخامس: يتضمن النتائج ومقارنتها بالأساليب السابقة. وفي الختام، نعطي النتائج المهمة والآفاق كخلاصة لهذا العمل.

المراجع بالعربية

[1]. ق. خ. م. الخرزجي، ع. الجواد محمد أحمد الشريف "التآكل: أسبابه أنواعه طرق الحماية منه"، جامعة بغداد، 1988.

[2]. ع. بن منين، étude de l'effet inhibitrice des extraits de plantes sur la corrsion de l'acier CX52، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2017.

[10]. م. قواميد، تقييم القدرة التثبيطية لبعض المركبات المتغايرة الأزوتية سداسية الحلقة في الوسط الحامضي وتصنيع الأيروتروبيين، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2001.

المراجع باللاتينية

[3]. B.brahimi,L.Guo, Azoles- Synthesis, Properties, Applications and Perspectives,chapetre,Azole-Based Compounds as Corrosion Inhibitors for Metallic Materials, Chapter, Azoles - Synthesis, Properties, Applications and Perspectives, ,DOI10.5772/intechopen.87765, 2020.

[4].L.O.Olasunkanmi,B.P.Moloto,I.B.Obot,E.E.Ebenso,Anticorrosion studies of some hydantoin derivatives for mild steel in 0.5M HCl solution:Experimental,quantum chemical,Monte Carlo simulations and QSAR studies,Journal of Molecular Liquids, 252, 2018.

[5].E.A.ERAZUA, BB.ADELEKE, A Computational Study of Quinoline Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium, J. Appl. Sci. Environ. Manage,23 (10) 1819-1824,2019.

[6].K.F.Khaledand ,N. A. Al-Mobarak, A Predictive Model for Corrosion Inhibition of Mild Steel by Thiophene and Its Derivatives Using Artificial Neural Network, Int. J. Electrochem. Sci, 7 1045 – 1059,2012.

[7].J.Marrero-Morejón, E. Pardillo-Fontdevila, Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions, Aiche Journal. 45(1999), 615-621.

[8] K. Mokadem,M. Korichi, An enhanced group-interaction contribution method for the prediction of glass transition temperature of ionic liquids, Original ResearchArticle, Fluid Phase Equilibria, 259-268,425,2016.

[9].Yu. Liu-Ying,W. Yan-Xu,Wu. Ke-Jun,He. Chao-Hong, Comprehensive Prediction of Densities for Deep Eutectic Solvents: A New Bonding-Group Interaction Contribution Scheme, Ind. Eng. Chem. Res , 60, 35, 13127–13139,2021.

الفصل الأول

عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه

1.1. تعريف التآكل:

يوجد أكثر من تعريف لتآكل فعرفه البعض على أنه :

- ظاهرة طبيعية (عفوية) غير مرغوب فيها [1].
 - تدهور الفلزات نتيجة لتفاعل كيميائي أو إلكتروكيميائي [2].
 - تلف للمعادن وإنهيار تماسكها بسبب تفاعلها مع الأجواء المحيطة به [3].
 - يعرف كيميائياً على أنه تفاعل أكسدة إرجاعية حيث تحدث عملية الأكسدة على مستوى المعدن أما عملية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملامس لهذا المعدن [4].
- ومنه نعتبر التآكل على أنه فشل يصيب سطح المعدن ناتج عن عوامل كيميائية وأخرى ميكانيكية متوفرة في الوسط الذي يعمل فيه [2].

2.1. ميكانيكية التآكل:

لتكوين خلية التآكل هناك شروط يجب أن تتوفر وهي التالي [5]:

- وجود قطبي التفاعل (الأنود_الكاثود).
- وجود وسط يتغمس فيه كلا من الأنود والكاثود .
- وجود إتصال معدني أو مادي بين الأنود والكاثود.
- وجود فرق جهد كهربائي بين الأنود والكاثود لا يقل عن 50 ملي فولت.

3.1. أنواع التآكل:

لتآكل ثلاثة أنواع وهي :

1.3.1. التآكل الكيميائي(الجاف):

ينشأ عندما تصاب المعادن بتآكل سطحي نتيجة للتفاعلات الكيميائية مع الجو المحيط، لذلك يحدث، تغير في خواصها. ويلعب الأوكسجين دوراً كبيراً في عملية الأكسدة بالإضافة إلى وجود درجة حرارة مرتفعة، ولا يستوجب هذا التآكل ضرورة تواجد سوائل أو رطوبة [2] [6] [7].

2.3.1. التآكل الإلكتروني(الرطب):

هذا النوع من التآكل يشكل %90 من حالات التآكل، وينشأ نتيجة ظهور التيار الكهربائي بسبب التفاعل بين المعدن والإلكتروليت المحيط به [6].

3.3.I. التآكل البيولوجي (البكتيري):

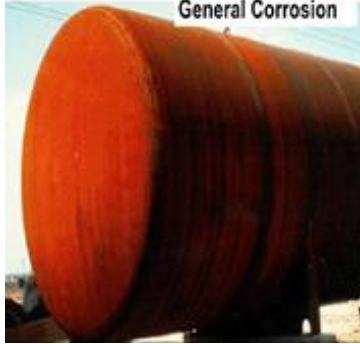

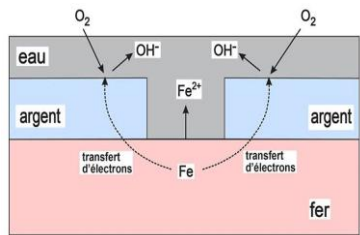
هذا النوع من التآكل تسببه الكائنات الحية الدقيقة (البكتيريا) وهي نوعان [7]:

- البكتيريا الهوائية: تنشط في وسط به الأوكسجين، كبكتيريا الحديد.
- البكتيريا اللاهوائية: تنشط في وسط خالي من الأوكسجين، كالبكتيريا التي تحتوي على نسب قليلة من السلفات والنترات.

4.I. أشكال التآكل :

إن التآكل يأخذ أشكالا مختلفة على سطح المعدن وذلك راجع إلى طبيعته، وقد صنفنا هذه الأشكال في الجدول التالي :

الجدول (1.I): يوضح مختلف أشكال التآكل

شكل التآكل	تعريفه	صورة موضحة
التآكل المنتظم	يسمى أيضا بالتآكل العام، وهو أبسط وأشهر ظاهرة تآكل معروفة، وينتج عنه تفاعل كيميائي أو كهرو كيميائي. يحدث بمعدل ثابت على السطح في وجود بيئة متجانسة (عدم وجود درجة حرارة أو ضغط)[8].	
التآكل الموضعي (النقري)	هو تآكل يحدث على شكل ثقب في مكان محدد لسطح أو هيكل معدني، ونجده بكثرة في أنواع الحديد الذي لا يصدأ، تنشأ نتيجة تكون تجويف داخل المعدن الغير معرض للتآكل[5][9].	
التآكل الجلفاني	هذا النوع من التآكل ينتج عن إختلاف الجهد الكهربائي بين معدنيين في وسط كهروليتي، يحدث عموما على المعدن الأقل مقاومة[10].	

	<p>نجد هذا النوع بكثرة في المعادن والسبائك التي تكون فيها الحدود الحبيبية نشطة جدا بالنسبة إلى باقي مساحة الحبيبات بسبب وجود الشوائب في الفلز أو عند إضافة كمية قليلة من فلز آخر لتكوين سبيكة، يتميز هذا النوع من التآكل بأنه لا يلاحظ بالعين المجردة في مرحلته الأولى [7].</p>	<p>يتبع للجدول (I-1)</p> <p>التآكل بين الحبيبات</p>
	<p>يحدث هذا النوع من التآكل، عندما يتعرض سطح المعدن لإحتكاك ديناميكي الذي ينتج من حركة المياه المستمرة عليه [11].</p>	<p>التآكل بالتعرية</p>
 <p>Corrosion cavernouse</p>	<p>نجد هذا النوع من التآكل في المناطق الضيقة ذات حجم منخفض، حيث يتعذر وصول الأوكسجين إليها أو يصل بنسب قليلة مثل الفجوات أو مناطق تحت الترسبات والشقوق [7][12].</p>	<p>التآكل الشقي</p>
	<p>يعرف هذا النوع من التآكل على أنه عملية تشقق بطيء لمعدن مغمور في وسط آكل وتحت تأثير إجهادات. وهو من الأنواع المهمة في الصناعات إذ يمثل 20-40% من مجموع الإنهيارات التي تحدث في المصانع [13].</p>	<p>التآكل الاجهادي</p>

5.I. العوامل المؤثرة على التآكل:

هناك عدة عوامل تؤثر على التآكل، المخطط التالي يوضح هذه العوامل [14][15] [18]:



الشكل.(1.I): مخطط توضيحي لعوامل التآكل.

6.I. الدراسة الترموديناميكية:

لكي يحدث التآكل لأي معدن يجب وجود عامل مؤكسد، وأن يكون جهد التوازن لتفاعل الكاثودي (E_C) أكبر من جهد التفاعل الأنودي (E_a) أي ($E_a < E_C$) والعكس غير صحيح [4].

1.6.I. كمون الإتزان – علاقة Nernst:

يعرف كمون الإتزان الترموديناميكي بالكمون الناتج عن غمس معدن A في محلول يحوي أيونات هذا المعدن A^{+n} ويعطى هذا الكمون حسب علاقة Nernst كما يلي [16]:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln \left[\frac{[Ox]}{[Red]} \right] \quad (I.1)$$

E° : الكمون النظامي.

R: ثابت الغازات الثالية.

T: درجة الحرارة المطلقة.

F: ثابت فراداي (96500) كولون.

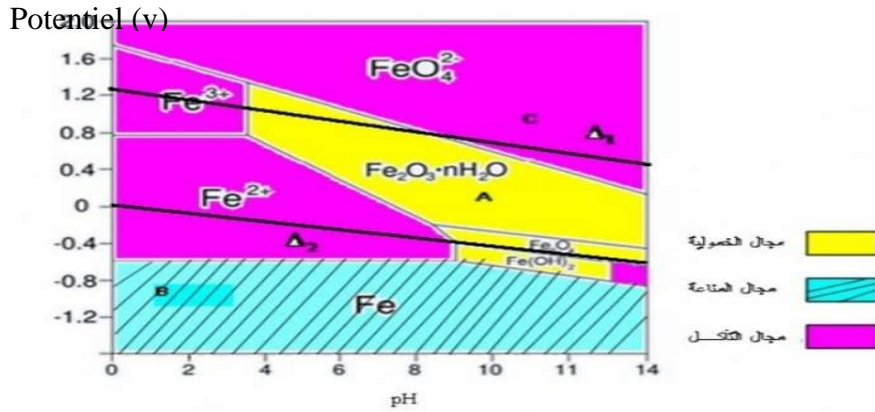
n: عدد الإلكترونات المتبادلة.

[Red],[ox]: تركيز المؤكسد والمرجع على التوالي.

من أهم العوامل التي تؤثر على الكيمياء الترموديناميكية PH الوسط، ومنحنى POURBAIX الذي يمثل منحنى النتائج.

2.6.I. منحنى POURBAIX:

يعطي منحنى POURBAIX المراحل التي يمر بها المعدن في الطبيعة من ناحية الجانب الترموديناميكية وذلك بتطبيق علاقة Nernst، بتغير PH الوسط كما موضح في الشكل التالي:



الشكل (2.I): يوضح منحنى POURBAIX للحديد في وسط مائي عند درجة الحرارة 25°م.

إذ يمكن تقسيمه إلى أجزاء التالية [17]:

المنطقة A: تسمى بمجال خمولية المعدن، حيث تتكون طبقة من الأكسيد والهيدروكسيد تحمي الحديد من التآكل.

المنطقة B: تسمى بمجال مناعة المعدن، حيث لا يحدث أي تفاعل بين المعدن والوسط المحيط، وفيها يكون تركيز شوارد الحديد أقل من $10^{-7} M$.

المنطقة C: تمثل مجال تآكل المعدن، حيث ينحل الحديد في الوسط الآكال على شوارد Fe^{3+}, Fe^{2+} .

- أعلى الخط ($\Delta 1$): يمثل مجال أكسدة الماء، مع إنطلاق غاز الأوكسجين.
- أسفل الخط ($\Delta 2$): يمثل مجال إرجاع الماء، مع إنطلاق غاز الهيدروجين والمنطقة بين الخطين تمثل مجال ثبات الماء.

نلاحظ أيضا بأن الحديد يتفاعل في الوسطين الحمضي والمتعادل مع البروتون بينما أكاسيده تقاوم الإتحلال في الوسط القاعدي.

7.I. الدراسة الحركية:

تهدف الدراسة الحركية الإلكتروليتية إلى دراسة سرعة التآكل V_{corr} إذ هي كثافة التيار i بدلالة المعاملات المتبقية، ومن أهم هذه العوامل كمون الإلكترود والذي يساوي كمون الإلتزان الترموديناميكي أي ΔG على سطح المعدن تكون معدومة [16].

1.7.I. الإستقطابية:

تعرف الإستقطابية على أنها التغير بين كمون الإلكترود في حالة تواجد التيار والكمون في غياب التيار وتعطى بالعلاقة التالية [15] :

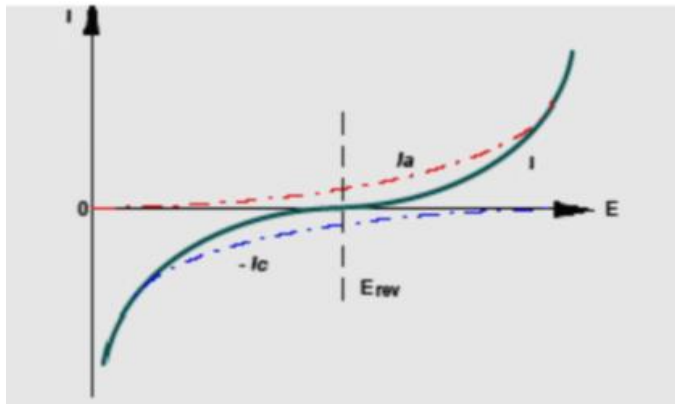
$$\pi = E - E_{i=0} \quad (I.2) \quad \text{ويعرف فوق الجهد } \mu \text{ على أنه :}$$

$$\mu = E - E_{eq} \quad (I.3)$$

2.7.I. منحنى الاستقطابية:

يدرس سرعة التفاعل الإلكتروليتي بتغيرات التيار بدلالة الكمون، هذه التغيرات تعطي منحنى $E=f(i)$ أو $i=f(E)$ [16].

وأن المنحنى الإجمالي للإستقطابية عبارة عن مجموع المنحنيين الإستقطاب بين للعنصرين، ونقطة تقاطع المنحنى مع محور الكمونات تمثل النقطة التي يتساوى فيها كلا من التيار الانودي I_a والتيار الكاثودي I_c ويساويان تيار التآكل، وكمون هذه النقطة يدعى كمون التآكل [4].



الشكل (3.I): يوضح منحنى الإستقطابية.

3.7.I منحنيات Tafel:

عندما تكون قيمة μ كبيرة فإن علاقة Butler-Volmer تعطى كالتالي [16]:

$$i = i_0(\exp(\frac{\alpha F}{RT} E - E_{eq})) \quad (I.4)$$

أي

$$\mu = \frac{-RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (I.5)$$

وهي معادلة Tafel.

عندما تكون قيمة μ سالبة تكتب:

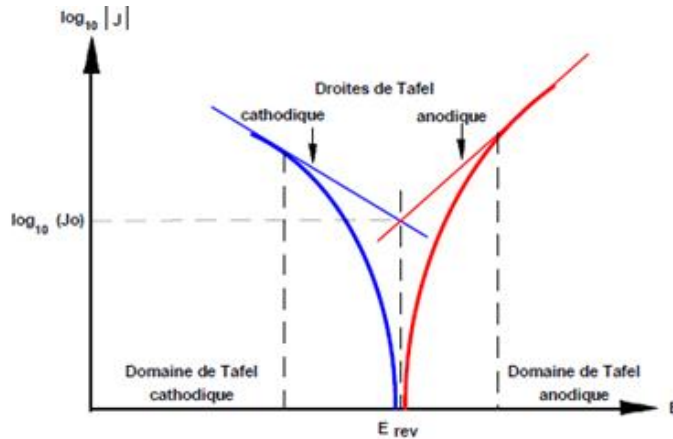
$$\mu = \frac{-RT}{BF} \ln i_0 - \frac{RT}{BF} \ln |i| \quad (I.6)$$

أي

$$\log i = \log i_a = \log i_0 + \frac{\mu}{2.3 \beta_a} \quad (I.7)$$

$$\log i = \log i_c = \log i_0 + \frac{\mu}{2.3 \beta_c} \quad (I.8)$$

حيث $B = -1$ ، ومنه يمكن رسم $f(\mu) = \log(i)$ حسب الشكل التالي:



الشكل (I.4): يوضح منحنى Tafel.

8.I الحماية من التآكل:

من الناحية العملية لا يمكن منع التآكل منعاً تاماً، إلا أنه يمكن تحسين مقاومة الفلزات والسبائك من التآكل بعدة

طرق ووسائل [20].

ومن أهم هذه الطرق المتبعة نجد :

1.8.I. الإختيار المناسب للمواد:

بشكل عام لا يوجد مواد صامدة تجاه التآكل، ولكن تمتاز المعادن النقية بمقاومة أفضل من المعادن غير النقية، إلا أن المعادن النقية ذات تكلفة إقتصادية كبيرة لذا يصنع منها إلا الأجزاء الهامة، وأن إضافة الكروم إلى الفولاذ يحسن بشكل كبير من مقاومة التآكل [4][21][19].

2.8.I. التغطية:

وهي عبارة عن عزل المعدن من المحيط المتواجد فيه بطبقة حامية رقيقة مقاومة بهدف حمايته من التآكل وتنقسم إلى ثلاثة أقسام [22].

1.2.8.I. التغطية بمعدن:

وهي طلي المعدن المراد حمايته بطبقة رقيقة من معدن آخر مقاوم للمحيط [21].

2.2.8.I. التغطية بمادة عضوية:

يستعمل فيها الدهانات والمواد الراتنجية والورنيشات وأحيانا الإسفلت وبعض أصناف الشحوم وهذا النوع من الطلاءات لا يتحمل درجات الحرارة العالية [21].

3.2.8.I. التغطية بمادة لا عضوية:

يستعمل فيها بشكل عام طلي المعدن بطبقة من الخزف أو الزجاج أو أكاسيد المعدنية وتتميز بمقاومتها الجيدة للحرارة [21].

4.8.I. التصميم الهندسي المناسب:

يتم وفق مايلي [2][21] :

- البساطة في التصميم.
- تجنب تكوين خلايا الجلفانية.
- تجنب الرطوبة.

5.8.I. الحماية الكهروكيميائية:

وهي نوعان المصعدية (الأنودية) ومهبطية (الكاثودية).

1.5.8.I. الحماية الكاثودية:

تعتمد هذه الحماية على إزاحة الجهد إلى القطب في الإتجاه السالب إلى قيمة أقل لحماية المعدن وتستعمل في الأوساط الإلكترونية [16].

2.5.8.I. الحماية الأنودية:

تستعمل هذه الحماية في حالة حمض كبريتيك أو حمض الفوسفات وتطبق أيضا على بعض المعادن مثل الفولاذ المقاوم للصدى وتعتمد على إزاحة الجهد إلى الجهود الموجبة [16].

6.8.I. الحماية بالمثبطات:**1.6.8.I. تعريف المثبطات:**

المثبطات عبارة عن مواد كيميائية تقلل من حدوث عملية التآكل عند إضافتها بتركيز صغيرة للوسط الأكال، وتمنع التآكل بإعاقة العملية المصعدية أو العملية المهبطية [14].

2.6.8.I. خصائصها:

تنقص من سرعة تآكل المعدن دون التأثير على خصائصه الكيميائية والفيزيائية حيث تتميز بـ [23] :

- أنها مستقرة وثابتة أمام مكونات الوسط .
- بعدم سميتها وتضاف بكميات قليلة.
- وأن لا تكون ذو تكلفة إقتصادية.

3.6.8.I. شروط إستخدامها:

تستخدم المثبطات كوسيلة للحماية فقط:

- إما أن يكون المثبط مرتبطا بحماية أخرى كأن يضاف إلى الطلاء والدهون.
- إما كطريقة حماية دائمة للمنشأ في شروط معينة.
- إما كحماية مؤقتة للمنشأ خلال فترة زمنية محددة [23].

4.6.8.I. تصنيفها:

تصنف المثبطات حسب عدة عوامل من أهمها :

1.4.6.8.I مجال تطبيقها:

- في الوسط المائي: نميز حالتين :
- مثبطات في وسط حامضي

تستعمل هذه المثبطات في الوقاية من الهجوم الكيميائي في الوسط الحمضي [15].

- مثبطات في وسط معتدل

تخص مراقبة وحماية دارات التبريد [23].

- في الوسط العضوي

مثل المثبطات التي تضاف إلى الزيوت تشحيم المحركات، والوقود وإلى طلاء الخاص بالأوساط المعدنية من أجل حمايتها من التآكل والصدأ [15].

- مثبطات الوسط الغازي

هي مركبات عضوية ذات ضغط عالي مثل الأمينات وتستخدم لحماية الأجهزة والقطع الدقيقة عند النقل والتخزين كالألات والقطع الدقيقة الإلكترونية ضد التآكل الجوي [16][23].

2.4.6.8.I حسب تأثيرها على التفاعلات الجزئية:

نميز ثلاثة حالات وهي:

- **المثبطات المصعدية:** عبارة عن مركبات تقوم بتغطية المناطق المتآكلة (المنطقة المصعدية) في المعدن، وذلك بإتحادها مع شوارد الحديد الثنائي مشكلة راسب تعمل على سد المنطقة المتآكلة [3].
- **المثبطات المهبطية:** عبارة عن مركبات إلكتروفيلية لها الميل لإكتساب الإلكترونات، وتقوم بتغطية المناطق المهبطية من المعدن وتحدث لها عملية إمتزاز على هذه المنطقة [16].
- **المثبطات المختلطة:** عبارة عن مركبات تقوم بتنشيط سرعة (التفاعل المصعدي والتفاعل المهبطي) [3].

3.4.6.8.I.إمتزاز :

1.3.4.6.8.I.تعريف الإمتزاز :

وهي مركبات عند إضافتها تشكل شريط عازل على سطح المعدن نتيجة إمتزازها وذلك بفعل المركز الفعال في المثبط[16].

2.3.4.6.8.I.أنواع الإمتزاز :

• الإمتزاز الفيزيائي:

في هذا النوع يرتبط الجزي الممتز بسطح الجسم الماز بقوى ذات طبيعة فيزيائية مثل **Vanderwaals** وبالتالي فإن القوى الترابط تكون ضعيفة حيث أن كمية الطاقة لا تتجاوز 10 كيلو حريرة /مول[15].

• الإمتزاز الكيميائي:

في حالة الإمتزاز الكيميائي فإن الجزيء يلتصق بالسطح، وبذلك يشكل رابطة كيميائية تكون عادة من نوع تساهمية (تكافئية) وأن طاقة الإرتباط تكون أكبر من طاقة الإرتباط الفيزيائي وقيمتها تقارب 20 كيلو جول/مول وأنه يمكن للجزيء الممتز أن يفقد هويته الكيميائية[16].

9.I.طرق قياس سرعة التآكل:

فالهدف من هذه الدراسة هو معرفة ظاهرة التآكل، آلية التثبيط، وقياس سرعة التآكل والنسبة التثبيط وعدد الإلكترونات المتبادلة خلال الظاهرة المدروسة[23].

ومن بين هذه الطرق :

1. طريقة ضياع الوزن.
2. الطرق الكهروكيميائية.
3. طريقة الممانعة الالكتروكيميائية.

1.9.I طريقة فقدان الوزن (الغمس أو الضياع في الكتلة):

تعتبر هذه الطريقة كلاسيكية إلا أنها لا تزال تستعمل، وهذا لتميزها بالبساطة، سهولة التنفيذ ولا تتطلب معدات كثيرة. ويعتمد مبدأها على قياس الفرق في الوزن (Δm) المفقود من العينة ذات المساحة S خلال زمن معين t لغمس العينة في محلول التآكل [24].

1.1.9.I حساب سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن: [24]

لحساب سرعة التآكل لدينا العلاقة التالية:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{St} \quad (\text{I.9})$$

V_{corr} : سرعة التآكل.

Δm : التغير في الوزن قبل وبعد الغمس بالغمس (g).

S : مساحة العينة سم (cm).

t : زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (min) أو الساعة (h) أو السنة (ans).

$$V(\text{mm/ans}) = KV(\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}) \quad (\text{I.10})$$

K : ثابت 673846,1538.

2.1.9.I حساب مردود التثبيط: R

ويحسب بالعلاقة التالية:

$$R = \left(\frac{V_0 - V_{\text{corr}}}{V_0} \right) * 100 \quad (\text{I.11})$$

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط.

V_{corr} : سرعة التآكل في وجود المثبط.

$R\%$: معدل الفاعلية التثبيطية.

3.1.9.I حساب نسبة تغطية السطح:

$$\theta = 1 - \frac{m}{m_0} \quad (\text{I.12})$$

m : هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في وجود المثبط.

m_0 : هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في غياب المثبط.

2.9.I. الطريقة الكهروكيميائية [24]:

هذه الطريقة تعتبر متطورة وحديثة بالطريقة السابقة، حيث تعتبر إقتصادية نوعا ما من حيث عينة المعدن المستعملة وكذلك الزمن المستغرق أثناء التجربة.

تعتمد هذه الطريقة على إستخدام قانون فراداي والذي يستخدم معدل إنتقال الإلكترونات لقياس معدل التآكل .

3.9.I. طريقة الممانعة الإلكتروكيميائية [25]:

طريقة الممانعة أو ما تسمى بمطيافية الممانعة، تتمثل هذه الطريقة في قياس إستجابة المسرى لتغيير جيبى فيكمونه (أي التغيير في قيمة التواتر (f))، والذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi f t \quad (I.13)$$

$|\Delta E|$: سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10mv .

هذا التغيير يتم على مستوى كمون المسرى الإبتدائي E_i سواء كان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي، وإستجابة المسرى للتغيير في الكمون يكون على شكل تغيير جيبى في التيار الذي تكتب عبارته على الشكل التالي:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin (2\pi f t \phi) \quad (I.14)$$

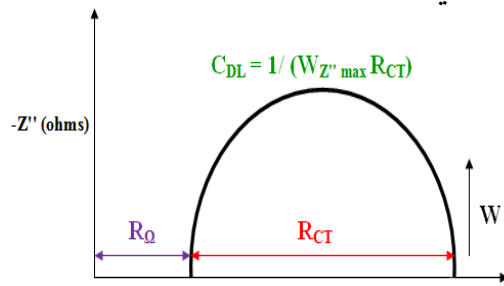
نتيجة لهذا تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة التالية:

$$Z = \Delta E / \Delta I \quad (I.15)$$

وبالتغيير في قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة Z والتي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{Im} على النحو التالي:

$$Z = Z_{\text{Re}} + iZ_{\text{Im}} \quad (I.16)$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب، ويسمى المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست (Nyquist) كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (5.I): يوضح منحنى (Nyquist)

المراجع باللاتينية:

- [1].B.brahimi,L.Guo, Azoles- Synthesis, Properties, Applications and Perspectives,chapetre,Azole-Based Compounds as Corrosion Inhibitors for Metallic Materials, Chapter, Azoles - Synthesis, Properties, Applications and Perspectives,2020,DOI10.5772/intechopen.87765.
- [4].D.Londolt, Traité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux,12, Press polytechniques et Universitaires Romandes,1993.
- [7].O.S.I.Fayomi,I.G.Akande,S.Odigie,Economic Impact of Corrosion in Oil in Sectors and prevention:An Overview,Journal of Physics:Conference Series,1379,022037,2019.
- [8].R..Francois,Corrosion et dégradation des matériaux métalliques:Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés,Editions TECHNIP,2009.
- [9]. D. Landolt,Corrosion et chimie de surfaces desm métaux,PPUR pressrs polytechniques,2003.
- [10].Y.Labye, M.A.Olson, A.Galand,N.Tsiourtis,Conception et optimisation des reseaux d'irrigation ,Bull etin fao d'irrigation et de drainage,44,1996.
- [12].S.Gowda,MULTI-SCALE EFFECTS OF CORROSION ON STEEL STARUCTURES;phD thesis The Graduate Faculty Of The University Of Akron,2016.
- [25].D.Landolt, Traité des matériaux Ed. Presses Polytechniques et universitaires romands, 53-205,1993.

المراجع بالعربية :

- [2]ق. فضل الله البدوي، س. محمد علي، دراسة التآكل في المنشآت الصناعية، جامعة واد النيل، 2009.
- [3].ع. الفتاح علاوي، مساهمة في إصطناع بعض مشتقات 1،2- ثنائي ثيول-3-ثيون ودراسة أثرها المنبسط لتآكل الفولاذ الكربوني، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2001.
- [5]. علم المواد، تآكل المعادن، ميكانيك الإنتاج ، 147 ميك.
- [6]. أ. زكي حلمي، مواد التصنيع، المواد والمعادن الحديدية وغير الحديدية وغير المعدنية، دار العلوم للنشر والتوزيع، القاهرة، 2017 .
- [11].ع. ر.السعدي، مذكرة ماجستير، دراسة منحنيات الإستقطاب للصلب الكربوني(X65-Steel) في الوسط الحمضي, جامعة القادسية، 2016.
- [13].ع. م. بغني، أساسيات هندسة التآكل، دار الكتب الوطنية-بنغازي، ، الطبعة الأولى،2006.

- [14]. م. أ. علي الدرمانى، الكيمياء الكهربائية، دارالعلم والإيمان لنشر والتوزيع، دار الجديد لنشر والتوزيع، محمد إبراهيم العبسي، 2018.
- [15]. ع. بن منين، étude de l'effet inhibitrice des extraits de plantes sur la corrsion de l'acier، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2017.
- [16]. خ. مقدم، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيولثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة الكيل، مذكرة ماجستير جامعة ورقلة، 2005.
- [17]. ع بكوشة، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والأزوتية، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2008.
- [18]. س. بسيوني، الهندسة المدنية (الطرق، الجسور، السدود، الأنفاق)، دار اليازوري للنشر والتوزيع، 2016.
- [19]. ق. خلف الخزرجي، ع. خ. الساعدي، إختيار المواد الهندسية، دار النشر Al Manhal، 2011.
- [20]. أ. م. المرضي سليمان، عمليات التصنيع (2)، الطبعة الثانية، 2016.
- [21]. ل. غانم، الحماية من التآكل، ركن هندسة الإنتاج والتصميم الميكانيكي.
- [22]. أ. م. أ. شحادة، المثالي في الكيمياء، دار الأسرة للإعلام ودار عالم الثقافة لنشر، 2018.
- [23]. د. غموش، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيولثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تاكل المعادن، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2014.
- [24]. أ. بلفار، دراسة الفترة المضادة للأكسدة وللبيكتيريا والتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات (Dur) Limoniastrum guyonianum، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2018.

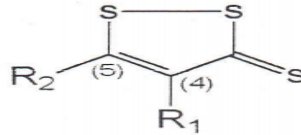
الفصل الثاني

تذكير بأهم خصائص وطريقة تحضير وإستعمال

ثنائي ثيول ثيون وأملاحها

1.II. تعريف مركبات 1،2-ثنائي ثيول -3_ثيون :

في سنة 1884 إستطاع العالم الإيطالي G.A.Barbglí صناعة مركبات dithiolethiones، وهي عبارة عن مركبات عضوية كبريتية صيغتها العامة كما هو موضح في الشكل (1.II)، حيث تحتوي على ثلاثة ذرات كبريت وحلقة خماسية متغايرة يمكن إستبدالها في الوضعتين 4 و5 فقط مما جعلها محدودة، وأصبح توажدها في الطبيعة قليل [1].



الشكل (1.II): 1،2-ثنائي ثيول-3-ثيون.

2.II. مصدرها:

توجد مركبات ثنائي ثيول ثيون بكميات قليلة في بعض النباتات، لكن يمكن تحضيرها مخبرياً عن طريق تفاعل كبرتت الهيدروكربونات مثل السمان والكيمان حسب طريقة Field التي كان أولها في سنة 1954، أو الكبرتت مع P_4S_{10} أو مع الكبريت بوجود محفز في ظروف معينة [2].

3.II. الخصائص الفيزيائية لـ 1،2-ثنائي ثيول-3-ثيون:

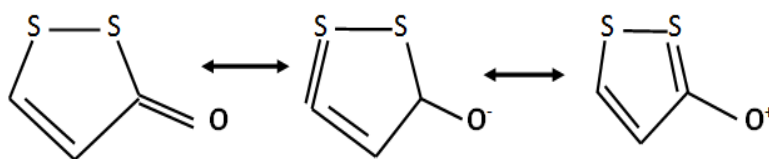
1.3.II. الخصائص العامة [3]:

- مركبات بلورية ملونة.
- تمتاز بدرجة إنصهار عالية.
- تحتوي على مستبدلات أروماتية ذات لون برتقالي إلى أحمر.
- تحتوي على مستبدلات أليفاتية ذات لون أصفر.
- تحتوي على مستبدلات ألكيلية و هي عبارة عن زيوت ذات وزن جزئي عالي .
- عديمة الرائحة.
- ثابتة حرارياً، مما يسمح بتقطيرها دون أن تتفكك تحت ضغط جوي عادي.
- لا تتأكسد بالهواء الجوي.
- عديمة الذوبان في المذيبات القطبية، و قليلة الذوبان في المذيبات الأليفاتية.
- شديدة الذوبان في الهيدروكربونات الأروماتية، كما أنها تذوب في حمض الكبريتيك المركز.

2.3.II. الخصائص الطيفية :

• طيف الأشعة تحت الحمراء (IR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أهم الطرق لتحديد صيغة المركبات العضوية ، حيث لهذه المركبات خمس أنواع من الإمتصاصات و كذلك بنتائج هذه الأشعة تم إثبات صيغ الرنين الإلكتروني للمركب 1،2- ثنائي ثيول - 3- ثيون. المخطط (1.II). بناءا على إمتصاص مجموعة الكربونية وعزم ثنائي القطب [4].



المخطط (1.II)

• طيف uv/vis المرئي وفوق البنفسجي:

تمتص مركبات 1،2- ثنائي ثيول - 3- ثيون في المرئي وفوق البنفسجي فتظهر لها عصابات قوية عند

(nm): [1],250,335,417225.

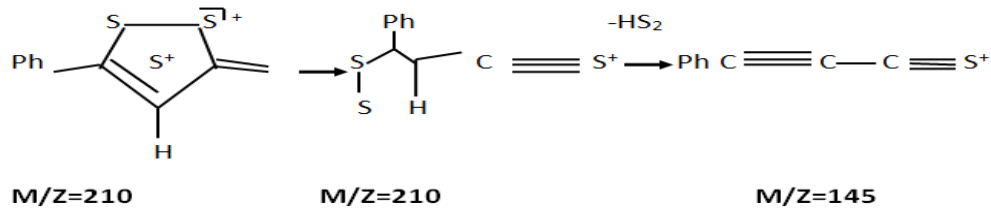
• مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN :

منحنى طيف ^1H -RMN ل 1،2- ثنائي ثيول - 3- ثيون و 1،2- ثنائي ثيول - 3- أون لايعطي أي معلومة حول الخاصية الأروماتية ، وأن الإزاحة الكيميائية لبروتونات مجموعة المثل مستبدلة في النظام 1،2- ثنائي ثيول - 3- ثيون مماثلة لإزاحة مثل في حلقة أروماتية لذلك لم يتم إثبات عدم أروماتية هذه المركبات بواسطة مطيافية الرنين المغناطيسية ، أما 5-فنيل ثنائي ثيول - 3- ثيون و 4-فنيل - 1،2- ثنائي ثيول - 3- ثيون تعطي قيمة لبروتون المتصل بالحلقة بين 6.86 إلى 8.27ppm حيث يظهر البروتون الموضع 5- إزاحة أكبر منه في الوضعية 4- [4].

• مطيافية الكتلة:

تعطي مطيافية الكتلة (MS) بنية بعض المركبات 1،2- ثنائي ثيول - 3- ثيون و 1،2- ثنائي ثيول - 3- أون بعد تصنيفها.

الدراسة الطيفية الكتلية لمجموعة أحادية الإستبدال (مثيل أو فنيل) في الوضعية 5 تعطي خط قوي موافق الشظية ($M-HS_2$)، وهذا الأيون تم العثور عليه في طيف الكتلة للمركب (1،3-ثنائي ثيول -3- ايليدين) ثيو كينون. والذي يمكن أن يكون ناتج عن التفكك التالي:



التفاعل (2.II)

إلا أن المجموعات التالية :

$-NH_2$ ، $-COOC_2H_5$ ، $-CN$ ، كمستبدلات لم يظهر فيها الخط المرافق للأيون ($M-HS_2$) بل ظهر الخط موافق S_2 والخط موافق للأيون HS أما في مطيافية الكتلة تحت الجهد العالي فقد أصبح النظام الحلقي يفقدان أيونات $[4]CS_2$.

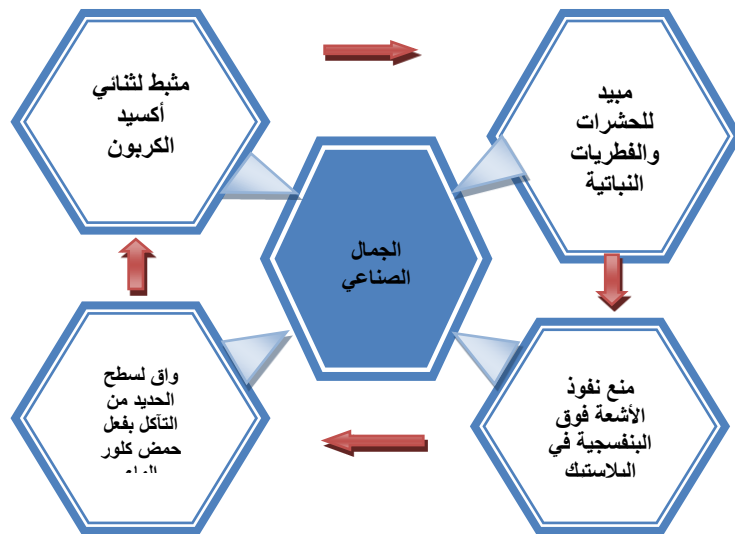
4.II. الإستعمالات:

عرفت هذه المركبات إستعمالا واسعا في المجال الطبي منذ ظهورها ونبين بعض فوائدها في الجدول التالي:

الجدول(1.II): الإستعمالات العلاجية لبعض مركبات 1،2- ثنائي- ثيول -3- ثيون

المرجع	الخصائص العلاجية	المركب
[6] [7]	- زيادة نشاط الإنزيمات. - تعزيز مضادات الأكسدة الخلوية العامة في الجسم . - تثبيط المركبات السامة والسرطانية.	Dithiolethione
[8] [9] [10]	- يستخدم لعلاج جفاف الفم. - كاسح فعال للجذور الحرة. - منشط لإفراز الصفراء.	Sulfarlem Anétholetrithione
[11] [1]	- مثبت للبروتونات المستهدفة. - مضاد للطفيليات. - يعمل على زيادة وتقوية مناعة الجسم. - منع نشاط الفيروس المسبب لمرض HIV بتعطيل النسخ العكسي. - منع تكوين المركبات السامة وخاصة السرطانية منها: مثل سرطان الجلد، والكبد، الدم، الرئة.	Oltipraz
[12] [13]	- تسكين آلام إلتهاب المفاصل. - يستخدم كعلاج موضعي لآلام الحقن.	S-Diclofenac
[5]	- تنشيط الغدد العابية .	Trithioanet

كما كان لها عدة إستعمالات في المجال الصناعي[1]. والمخطط التالي يوضح ذلك:

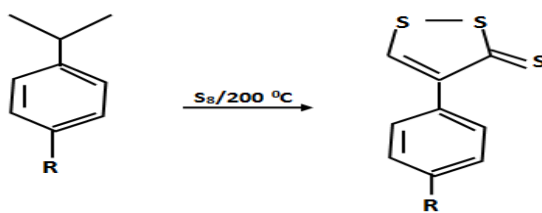


الشكل(2.II): يوضح مجال إستعمال مركبات 1،2- ثنائي - ثيول -3- ثيون

5.II. تحضير بعض مركبات 1،2 - ثنائي ثيول - 3- ثيون :

1.5.II. تحضير 4- مستبدل-1،2-ثنائي ثيول -3- ثيون :

من أهم مصادر تحضير 1،2- ثنائي ثيول -3- ثيون هو تحضيرها من الهيدروكربون، حيث يتفاعل إيزوبيل أو إيزوبين ، وإن هذه الطريقة تستلزم صهر الكبريت إلى درجات عالية من الحرارة تفوق 200م° يليها إضافة الهيدروكربون للحصول على مردود جيد، وفق المعادلة التالية [4].



R = Alkyl ; H

التفاعل (3.II)

• 4- فينيل -1،2-ثنائي -3- ثيون [1]:

المردود: 75,31%.

درجة الإنصهار: 120م°.

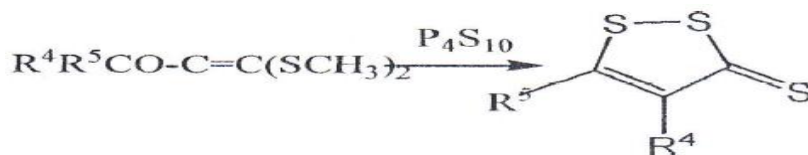
• 4- بارا طويل -1،2-ثنائي ثيول -3- ثيون [1]:

المردود: 51,8%.

درجة الإنصهار 130م°.

2.5.II. تحضير 4،5-ثنائي الإستبدال 1،2- ثنائي ثيول - 3- ثيون :

هذه المركبات تحضر بسلفنة ثنائي مثيل ثيوبروبانون بإستعمال خماسي سلفيد الكبريت (P₄S₁₀)، وذلك حسب طريقة Thiullier و Vialle وفق المعادلة التالية [4].



التفاعل (4.II)

✓ 4،5- ثنائي مثيل -1،2- ثنائي ثيول -3- ثيون [4].

المردود: 54%.

درجة الإنصهار: 96-98 م°.

RMN¹H(CDCL₃,ppm/TMS):

2.06(s,3H,methyl-4),2.52(s,3H,methyl-5).

✓ هكساهدرو -4,5,6,7,8,9- سيكلو أوكتا - 2,1- ثنائي ثيو - 3-ثيون [4].

المردود: 83%.

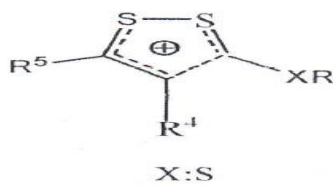
درجة الإنصهار: 112م°(إيثانول - طولوين).

RMN¹H(CDCL₃,ppm/TMS):

1.03 a' 2.03 (m,8H ,2.69 (m,4H).

3.5.II تحضير بعض مشتقات -2,1-ثنائي ثيول -3-ثيون:

تعتبر الأملاح من أهم مشتقات ثنائي ثيول -3-ثون حيث إن ألكنة بيوريد ألكيل لثنائي ثيول -3- ثيون من أسهل الطرق لتحضير الأملاح خاصة يوريد المثل (I)[4].



الشكل (3.II): يوريد ألكيل ثنائي -3- ثيون.

✓ يوريد-3- مثل ثيو -2,1-ثنائي ثيليوم:

يتم تحضير كاتيون 3- مثل ثيو -2,1- ثنائي ثوليوم بألكنة ثنائي ثيول ثيون المرافق وذلك بالتذويب في أقل كمية في الطولوين ، ثم يتم إضافة يوريد المثل بكمية إضافية ، وذلك في حمام مائي لمدة لا تقل على أربعة ساعات، ثم يتم تبريد المحلول وتمديده بالإيثر الاثيليك، ثم يتم الترشيح وغسل البلورات المتشكلة بالأثرالاثيليك [4].

✓ -3- مثل ثيو -5,4-ثنائي مثل -2,1- ثنائي ثوليوم(الأيون المرافق) (CH₃SO₄⁻) [4]:

المردود: 85%.

درجة الإنصهار: 208م°.

✓ -3- مثل ثيوهكساهدرو-4,5,6,7,8,11- سيكلو أوكتا-2,1- ثنائي ثوليوم(الأيون المرافق) (I)

[4]:

المردود: 90%.

درجة الإنصهار: 185م°.

✓ 3- ميثيل ثيو - 4- بارا - طوليل - 2,1- ثنائي ثيوليوم (الأيون المرافق) (I) [4]:

المردود: 87%.

درجة الإنصهار: 165م°.

✓ 5- بارا-ميثوكسي فنيل-2,1-ثنائي ثيول -3-ثيون (الأيون المرافق) (CH₃SO₄) [1]:

المردود: 60%.

درجة الإنصهار: 109م°.

✓ 3- ميثيل ثيو - 4- فنيل - 2,1-ثنائي ثيو ليثوم الأيون المرافق (I) [1]:

المردود: 92%.

درجة الإنصهار: 160م°.

✓ 3- ميثيل ثيو - 4- بارا-طوليل-2,1-ثنائي ثيوليوليوم الأيون المرافق (CH₃SO₄) [1]:

المردود: 80%.

درجة الإنصهار: 180م°.

✓ 3- ميثيل ثيو - 4- فنيل-2,1-ثنائي ثيو ليثيوم الأيون المرافق (CH₃SO₄) [1]:

المردود: 75%.

درجة الإنصهار: 178م°.

✓ 3- ميثيل ثيو - 4- بارا-طوليل-2,1-ثنائي ثيوليوليوم الأيون المرافق (I) [1]:

المردود: 87%.

درجة الإنصهار: 180م°.

✓ 3- ميثيل ثيو - 5-ميثوكسي فنيل-2,1-ثنائي ثيوليوليوم الأيون المرافق (I) [1]:

المردود: 51%.

درجة الإنصهار: 155م°.

المراجع بالعربية :

- [1]. م.دغموش، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيولثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2014.
- [2]. ص. عائشة، تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2012.
- [3]. ز. غياية، المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4-أريل-1،2-ثنائي ثيول - 3-ثيون و 4-أريل-1،2-ثنائي ثيول - 3-ثيون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2004.
- [4]. خ. مقدم، دراسة الاثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 5و4 بمجموعة الكيل، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2005.
- [5]. ع.الفتاح علاوي، كيمياء العضوية حلقات متغايرة، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2001.

المراجع باللاتينية:

- [6]. G.J.M.Van scharrenburg,E.Ronken,Solvay pharmaceuticals conferences, Iospress,2002.
- [7]. E.Muhammad,E.Ozgul,Y.H.Hui,K.Nirmal.S.Jasim Ahmed,Siddiq, Vegetabled and vegetebel processing.
- [8]. M.Schiodt,P.Oxholm,A.Jacobsen,Treatment of xerostomia in patients with primary sjogren's syndrome with sulfarlem,Scand J Rheumatology;Suppl .61,1986.
- [9]. P.Ruiny-étude par radiolyde des mécanismes radicalaires d'action d'un antioxydant: Le sulfarlem,1989.
- [10]. M-O Christen,R Osseni,C Debbasch,J Maugard,P rat,J-M Warnet,Cytoprotective effect of anethole dithiole thione(sulfarlem(R)) as a free radical scavenger-evaluation by microplate cytofluorimetry,Toxicology letters 95(1001),50-50,1998.
- [11]. N.P.E.Vermeulen,G.J.Mulder,H.Nieuwenhuyes,W.H.M.Peters and P.J.Vanbladeren,Glutathione S-Transferases:Structure,Function and Climical implications,CRC Press,1996.
- [12]. E.Yiannako poulou,Diclofenac:Pharmacology,Ueses and Adverse effects,Nova medicine and Heallth,2019.
- [13]. D.Chris,Diclofenac:The most powerful pill for treating painful conditions suchas ,Arthritis,sprains and strains,gouts,migraineand dental pain in notime,greatespace independent publishing plat form,2018.

الفصل الثالث

أهم الطرق المستعملة لنمذجة النسبة التثبيطية لتآكل وبعض الدراسات السابقة

1.III. تعريف النمذجة:

تعد النمذجة فن تبسيط العلاقات، وهي مجموعة من العمليات والمعالجات لبناء النماذج التي يراد بها تسهيل الظاهرة المعقدة بتمثيل مبسط للواقع المستند على نظرية [1].

2.III. تعريف النمذجة الرياضية:

إن النمذجة الرياضية ماهي إلا تطبيقات للرياضيات، أي تمثل المفاهيم الرياضية وتقدمها في رسم أو تجسيد، حيث يتم فيها تحويل الموقف أو المشكلة الحياتية إلى مسألة رياضية وحلها وإختيار أفضل الحلول، كما أنها تساهم في تنمية الفهم والتفكير [2].

3.III. أسباب استخدام النمذجة الرياضية:

الإلتجاه إلى استخدام النمذجة الرياضية يرجع للأسباب الآتية [2]:

- قلة التكلفة.
- سهولة التنفيذ ودقة الأداء.
- وفرة الجهد والوقت .
- إمكانية تطبيق النمذجة على مدى واسع من مجالات الحياة المختلفة.

4.III. التعريف ببعض الطرق المستخدمة لتقدير النسبة التثبيطية للتآكل لبعض المركبات العضوية:**1.4.III. النمذجة بـ (QSAR(Quantitative Structure-activity relationships):**

تم استخدام مصطلح نشاط الهيكل الكمي (QSAR) لأول مرة في علم العقاقير في عام 1965 وهي طريقة نمذجة حسابية لتقدير العلاقة بين الهيكل والنشاط الكمي لخصائص مادة كيميائية من هيكلها الجزيئي ولديها القدرة على توفير معلومات عن مخاطر المواد الكيميائية، مع تقليل الوقت والتكلفة النقدية، وتعد نمذجة QSAR ضرورية لإكتشاف الأدوية [3].

III.2.4. النمذجة بـ(QSPR(Quantitative Structure-Property Relationships):

إن طريقة النمذجة بالعلاقة الكمية بين البنية والفعالية (QSPR) تعتمد على تحشيد وإستخراج جميع المعلومات التي تصف مميزات مختلفة جزيئية وربطها بالمواصفات والنشاط الكيميائي، وتهدف إلى الحصول أو التنبؤ بأي خاصية جزيئية على النشاط بإستخدام معلومات من الصيغة الكيميائية[4].

III.3.4. النمذجة بـ-Quantum chemical:

تعتمد النمذجة بمادة كيميائية (Quantum chemical) على التحليل الطيفي الذي يمكن من خلاله الحصول على المعلومات المتعلقة بتكميم الطاقة على نطاق جزيئي، كما تهدف إلى جعل الحسابات مجدية من الناحية الحسابية مع الإستمرار في التقاط أكبر قدر من المعلومات حول المساهمات المهمة في وظائف الموجة المحسوبة[5][6].

III.4.4. النمذجة بـ Monte Carlo:

تعد طريقة مونت كارلو (Monte Carlo) من الخوارزميات الحسابية، تستخدم لتقدير النتائج المحتملة لحدث غير مؤكد، كما تستخدم للتنبؤات التي تكون طويلة المدى نظرا لدقتها[7].

III.5. بعض الدراسات السابقة لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل بعض المركبات العضوية:

أول النماذج لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل بعض المركبات العضوية، قدمت من طرف بيركات(Berket) وزملاؤه[8].

إذ تمت دراسة مركبات من فئة (Imidazole derivatives) بإستخدام نمذجة بـ Quantum chemical

ل11 مركب، بمعامل إرتباط $R^2 (0.99_0.82)$.

في 2005، تشانغ (Zhang) وزملاؤه[9]، أدلو بأول دراسة تعتمد على مقارنة بين طريقتين لنمذجة وهي

QSPR و Quantum chemical لمركبات من فئة Imidazole and benzimidazole derivatives ل34

مركب

بمعامل إرتباط $R^2 (0.8)$ وخطا نسبي $AARD\% (9.40_7.44)$.

كما إستطاع **أيدي (Eddy)** وزملاؤه [13], نشر دراسة مركبات من فئة (Amino acids) بإستخدام طريقة QSAR لـ 4 مركبات, بمعامل إرتباط $R^2(0.96_0.86)$.

وفي 2015, قام **مندوزا (Mendoza)** وزملاؤه [19], بدمج طريقتين QSAR- Quantum chemical ودراسة مركبات من عائلة (Imidazole benzimidazole and pyridine) derivatives لـ 30 مركب, بمعامل إرتباط $R^2(0.75)$.

يلاحظ من خلال المراجع أن الدراسة الوحيدة التي درست خاصية Mont Carlo كانت لـ **(Olasunkanmi)** وزملاؤه [22], ودرس أيضا طريقة QSAR لفئة من مركبات Hydantoinderivatives, 6 مركبات بمعامل إرتباط $R^2(0.95_0.92)$

والجدول (1.III) يعطي بعض الدراسات والمحاولات لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل لبعض المركبات العضوية.

الجدول (1.III): بعض النتائج لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل لبعض المركبات العضوية

Mode-basis	References	The middle	Metal	Molecules Evaluated	Theoretical Calculation	Mathematical Model	R ²	No.	% AARD
Quantum chemical	Bereket Et al.(2002) [8]	1M HCl	steel	Imidazole derivatives	Restricted Hartree-Fock level (RHF) using MINDO/3, MNDO, PM3 and AM1 semi-empirical SCF-MO methods	$IE_{exp}(\%) = 1174.95 + 214.612E_{HOMO} - 16.793E_{LUMO}$ Gas phase(series1)	0.90	11	-
						$IE_{exp}(\%) = 517.7 + 53.8E_{HOMO} - 1.97E_{LUMO}$ Aqueous phase (seriesn1)	0.82		
						$IE_{exp}(\%) = 2420.86 + 295.67E_{HOMO} - 30.08E_{LUMO}$ Gas phase(series2)	0.97		
						$IE_{exp}(\%) = 601.53 + 63.07E_{HOMO} - 1.405E_{LUMO}$ Aqueous phase (seriesn2)	0.99		
Quantum chemical	Khalil (2003) [5]	H ₂ SO ₄	steel	Thiosemicarbazides	PM3 And MNDO method	$IE_{Theor} = \frac{(-6.7E_{HOMO} - 5.9E_{LUMO} - 3.5\mu - 43.7)C}{[1 + (-6.7E_{HOMO} - 5.9E_{LUMO} - 3.5\mu - 43.7)C]} \times 100$	0.84	12	-
						$IE_{Theor} = \frac{(277.2 + 23.5E_{HOMO} - 3.8\mu)C}{[1 + (227.2 + 23.5E_{HOMO} - 3.8\mu)C]} \times 100$	0.92		
Quantum chemical	Lukovits Et al.(2005) [3]	-	steel	Thiosemicarbazides/ Thiosemicarbazones	Data obtained from literature	$IE_{exp} = \frac{e^{-2.5219E_{HOMO} - 0.5119\mu_D - 18.1761C}}{(1 + e^{-2.5219E_{HOMO} - 0.5119\mu_D - 18.1761C})}$	0.91	6	-
						$IE_{exp} = \frac{e^{263.12\Delta E^2 - 999.22C}}{(1 + e^{263.12\Delta E^2 - 999.22C})}$	0.91		
QSPR	Zhang Et al.(2005) [9]	HCl 5%	steel	Imidazole and benzimidazole derivatives	DFT:PBE/6-311++G**	$IE = 140.02454 + 462.3744E_{HOMO} + 6.4262Dipole + 4.9455f^{f_{HOMO}^{IN}} + 0.4609f^{f_{HOMO}^{IN}} + 9.25$ $14^2 X^{v\#}$	0.81	34	7.44
Quantum chemical						$IE = 151.0746 + 530.52286E_{HOMO} + 6.7669Dipole - 4.4722Don^{IN} + 2.3781Acc^{IN} + 1.3329polar$	0.81		9.40
Quantum chemical	Ashassi-Sorkhabi Et al.(2005) [10]	1M HCl	steel	Schiff base	AM1 semi-empirical method	$IE_{exp} = 2.084E_{HOMO} - 3.041E_{LUMO} + 115.772$	1.00	3	-
Quantum chemical QSAR -						$IE_{Theor} = \frac{(-604.90E_{HOMO} + 5864.86E_{LUMO} + 1190.06\mu_D - 64.67)C}{[1 + (-604.90E_{HOMO} + 5864.86E_{LUMO} + 1190.06\mu_D - 64.67)C]}$	0.98		
QSPR	Cardoso Et al.(2007) [11]	HCl 15%	steel	Amines, thioureas, Acetylenicalcohols	AM1 methodology was used for most descriptors PC model Provided the volume calculation	$\ln K_{ads} = -0.93N - 7.64P + 6.74C - 2.27C_{12} + 0.94C_{13} - 1.06C_1 - 7.22C_2 - 2.17E_{HOMO} - 1.17DP + 7.45V - 1.15A_1 - 1.81A_2 + 7.12NCS - 1.869NOH - 1.085NCR$	0.98	23	-
						$\ln K_{ads} = 1.52M - 0.79P + 0.53C_{12} + 0.80NT - 0.66NOH$	0.97		

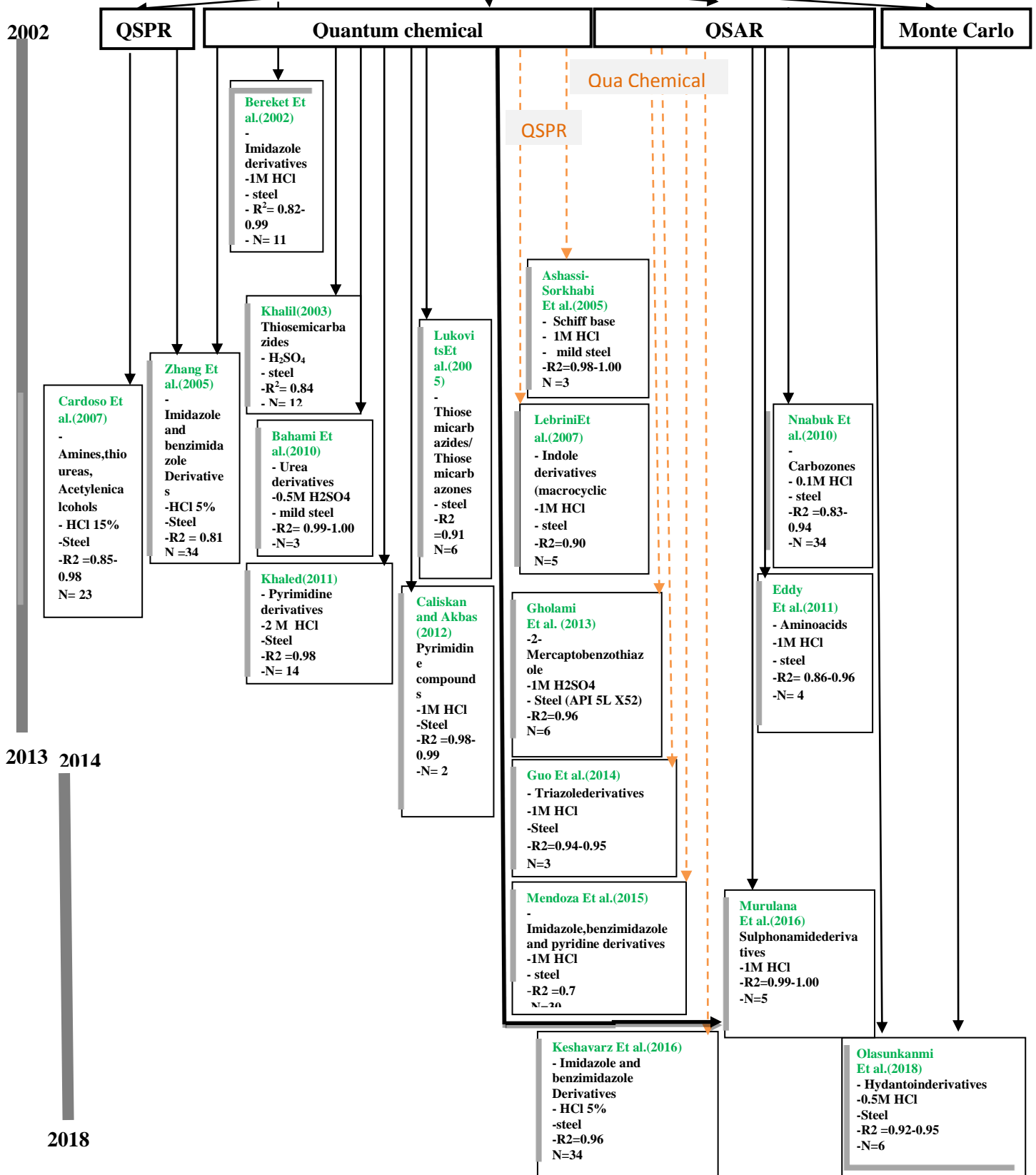
						يتبع للجدول (1.III)			
					$\ln K_{ads} = -2.688 \times 10^{-2} A_1 + 0.115 A_2 + 4.530 \times 10^{-2} A_3 + 8.762 \times 10^{-2} NB - 1.305 \times 10^{-2} NC + 0.102 NCS - 4.518 \times 10^{-2} NT - 5.172 \times 10^{-2} NOH - 1.099 \times 10^{-3} NCR + 4.996 \times 10^{-2} NR - 6.338 \times 10^{-2} N - 0.114 ED + 0.184 M + 0.180 P - 6.838 \times 10^{-2} C + 8.092 \times 10^{-2} C_{12} - 4.783 \times 10^{-2} C_{13} - 1.130 \times 10^{-2} C_{14} - 0.167 C_1 - 0.152 C_2 - 0.122 E_{HOMO} - 7.838 \times 10^{-2} E_{LUMO} - 7.004 \times 10^{-3} \Delta E + 0.109 \mu + 0.141 V$	0.85			
Quantum chemical - QSPR	Lebrini Et al.(2007) [12]	1M HCl	steel	Indole derivatives (macrocyclic compounds)	DFT,B3LYP functional and 6-31G(2d,2p)basis	$R_t = 5 + (2.710^7 E_{HOMO} - 7.610^7 E_{LUMO} + 3.910^6 \mu) C_{inh}$	0.90	5	-
Quantum chemical	.Bahami Et al.(2010) [6]	0.5M H ₂ SO ₄	steel	Urea derivatives	DFT:B3LYP/6-31G	$\Delta E = -0.0024 I E_{exp} - 4.314$ $E_{HOMO} = -0.0107 I E_{exp} - 4.8596$	1.00 0.99	3	-
QSAR	Nnabuk Et al.(2010) [13]	0.1M HCl	steel	Carbozones	AM1,PM6,PM3,MNDO and RM1 Hamiltonians.Correlation MP2,basis STO-3G	$I E_{exp} (\%) = -14.686 E_{HOMO} - 48.966$ $I E_{Theor} = \frac{(1.0176 E_{HOMO} + 0.9743 E_{LUMO} + 1.0351 \Delta E + \text{CosA} + \text{CosV} + 428.6731) C}{[1 + (1.0176 E_{HOMO} + 0.9743 E_{LUMO} + 1.0351 \Delta E + \text{CosA} + \text{CosV} + 428.6731) C]}$	0.94 0.83	34	-
Quantum chemical	Khaled (2011) [14]	2 M HCl	steel	Pyrimidine derivatives	DFT BLYP/DNP	$I E_{exp} (\%) = -4.324 \mu - 46.527 \Delta E + 376.4$	0.98	14	-
QSAR	Eddy Et al.(2011) [15]	1M HCl	steel	Aminoacids	PM6,PM3,MNDO and RM1 for semi – empirical studies.DFT. Local selectivity	$I E_{exp} = 125.80 E_{HOMO} - 121.83 E_{LUMO} + 1402.96$ PM6 Hamiltonian $I E_{Theor} = \frac{(1.085 E_{HOMO} + 1.114 E_{LUMO} + \Delta E + 4.128 \mu) C}{[1 + (1.085 E_{HOMO} + 1.114 E_{LUMO} + \Delta E + 4.128 \mu) C]} \times 100$ AM1 Hamiltonian, gaz phase $I E_{Theor} = \frac{(0.896 E_{HOMO} + 1.38 E_{LUMO} + \Delta E + \mu + 1.649 E_{diel} + 18.38) C}{[1 + (0.896 E_{HOMO} + 1.38 E_{LUMO} + \Delta E + \mu + 1.649 E_{diel} + 18.38) C]} \times 100$ RM1 Hamiltonian, aqueous phase	0.93 0.86 0.96	4	-
Quantum chemical	Caliskan and Akbas (2012) [16]	1M HCl	steel	Pyrimidine compounds	B3LYP/6-311++G(d,p)	$I E_{Theor} (\%) = 9.255 \times 10^1 - 3.213 \times 10^{-3} \frac{x}{c1} + 3.432 \times 10^{-7} \frac{\mu}{c2} - 1.768 \times 10^{-10} \frac{\Delta E}{c3} - 5.859 \frac{E_{HOMO}}{c4}$ *equation for BTPTT, phase gas $I E_{Theor} (\%) = 9.326 \times 10^1 + 6.249 \times 10^{-4} \frac{E_{HOMO}}{c1} - 1.093 \times 10^{-7} \frac{E_{LUMO}}{c2}$	0.98 0.99	2	-
QSAR-Quantum chemical	Gholami Et.al (2013) [17]	1M H ₂ SO ₄	Steel (API 5L X52)	2-Mercaptobenzo thiazole	DFT:B3LYP/6-31+G*	$I E_{Theor} = \frac{(2.23 E_{HOMO} - 8.37 E_{LUMO} + 5.47 \Delta E + 1.76 \Delta N + 6.47 \mu + 119.87 V + 2.07) C}{[1 + (2.23 E_{HOMO} - 8.37 E_{LUMO} + 5.47 \Delta E + 1.76 \Delta N + 6.47 \mu + 119.87 V + 2.07) C]} \times 100$	0.96	6	-

								يتبع للجدول (1.III)	
QSAR	Guo Et al.(2014) [18]	1M HCl	steel	Triazolederivatives	Density Functional Theory (DFT), B3LYP/6-31G	$IE_{Theor} = \frac{(18.38E_{HOMO} - 7.28E_{LUMO} - 0.012V + 123.36)C}{[1+(18.38 E_{HOMO} - 7.28E_{LUMO} - 0.012V + 123.36)C]}$	0.94	3	-
Quantum chemical						$IE_{Theor} = \frac{(-2.19E_{HOMO} - 1.24E_{LUMO} - 0.014V - 10.94)C}{[1+(-2.19E_{HOMO} - 1.24E_{LUMO} - 0.014V - 10.94)C]}$	0.95		
QSPR-Quantum chemical	Mendoza Et al.(2015) [19]	1M HCl	steel	Imidazole,benzimidazole and pyridine derivatives	DFT:PBE/B3LYP/M06, using the orbital basis 6-31G* and 6-311++G**	$IE_{exp}(\%) = 92.965 + 0.152V + 35.337\omega^- + 3.592bq_{ANS}$	0.75	30	-
QSAR-Quantum chemical	Keshavarz Et al.(2016) [20]	HCl 5%	steel	Imidazole and benzimidazole derivatives	DFT:PBE/6-311++G**	$IE_{exp}(\%) = 5130.95 - 32.03x + 533.4bq^{ISO} + 0.37V + 1433.78q_{NI}$	0.96	34	4.58
QSAR	Murulana Et al.(2016) [21]	1M HCl	steel	Sulphonamid derivatives	DFT: B3LYP/6-311+G(d,P)	$IE_{exp}(\%) = \frac{(2.47\omega + 8.56 \times 10^{-2} E_{LUMO} - 5.27 \times 10^{-2} \mu + 6.20\rho - 4.11 \times 10^{-2} \text{LogP} - 21.81) * 5000}{(1+(2.47\omega + 8.56 \times 10^{-2} E_{LUMO} - 5.27 \times 10^{-2} \mu + 6.20\rho - 4.11 \times 10^{-2} \text{LogP} - 21.81) * 50)}$	1.00	5	-
Quantum chemical						$IE_{exp}(\%) = \frac{(-1.44 \Delta E + 3.48E_{LUMO} - 3.50E_{HOMO} + 1 - 07\rho + 1.75\omega^+ - 17.85) * 5000}{(1+(-1.44 \Delta E + 3.48E_{LUMO} - 3.50E_{HOMO} + 1 - 07\rho + 1.75\omega^+ - 17.85) * 50)}$	0.99		
Mont Carlo	Olasunkanmi Et al.(2018) [22]	0.5M HCl	steel	Hydantoin derivatives	DFT: B3LYP/6-311+G(d,P)	$IE_{Theor} = 129.054 - 0.181M\omega t - 6.550\Delta E - 174.884\Delta N + 0.484BE$	0.95	6	-
QSAR						$IE_{Theor} = \frac{(9.1 \times 10^{13} M\omega t + 4.9 \times 10^{14} \Delta N + 9.7 \times 10^{13} \Delta E + 2.4 \times 10^{13} BE - 5.9 \times 10^{13})}{(1+1.8 \times 10^{13} M\omega t + 1.8 \times 10^{16} \Delta N + 8.1 \times 10^{14} \Delta E - 1.2 \times 10^{13} BE - 7.2 \times 10^{15})}$	0.92		

6.III. تحليل الدراسات السابقة لتقدير النسبة التنبؤية لتآكل لبعض مركبات العضوية (2002 - 2018)

بعد دراسة لـ 72 مقال تم تقدير النسبة التنبؤية لتآكل تم تلخيص 18 مقال في المخطط التالي: [3,5,8-22]

تقدير النسبة التنبؤية للتآكل لبعض مركبات العضوية



الشكل (1.III): مخطط يوضح تحليل الدراسات السابقة من (2002-2018)

من خلال المخطط السابق لأهم التقديرات لخاصية النسبة التثبيطية لتآكل لبعض المركبات العضوية، فإنه يمكن إعطاء المراحل الزمنية التي مرت بها تقدير هذه الخصائص على النحو التالي:

2013-2002: في هذه المرحلة يلاحظ أن تقدير النسبة التثبيطية كانت منذ سنة 2002، حيث تم فيها إعطاء طرق متعددة وهي (Quantum chemical), (QSAR), (QSPR) وما يعيب هذه الدراسات :

- لا تحتوي على قاعدة معطيات كبيرة ماعدا في سنة 2005[9].
- عدم المرور لمرحلة التأكيد.
- عدم حساب الخطأ النسبي.
- وجود فئة واحدة (عائلة واحدة).

2018-2014: تم دمج أكثر من طريقة لتقدير هذه الخاصية وإدراج طرق أخرى منها MonteCarlo، ويبقى عدم التركيز على الخطأ النسبي وعدم المرور لمرحلة التأكيد ماعدا الدراسة لسنة 2016 (Keshavars) [20]، وهي الدراسة الوحيدة لقاعدة المعطيات المعتبرة.

بناء على الدراسة التحليلية 2018-2002:

تم إختيار طريقة مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) كطريقة لتقدير النسبة التثبيطية لتآكل بعض المركبات العضوية من نوع ثنائي ثيون ومشتقاتها لقدرة على تمييز بين المتماكات الهندسية لهذه المركبات.

كما تم محاولة الحصول على قاعدة معطيات تحتوي على عدد من الفئات (Alkyl, methoxy phenyl, phenyl, dithiolylium, I⁻, CH₃SO₄) حيث تم:

- إدراج شروط تجريبية، (درجة الحرارة، تركيز المثبط، الوسط).
- إستعمال مجموعات البنزن و dithiolylium كمجموعات، إضافة إلى مجموعات البسيطة الموجودة في طريقة بارديلو وغرنزاليز-روبو (pardilo and gonzalez Rubio, 1998).

7.III. خلاصة الفصل الثالث:

نلاحظ من خلال الدراسات السابقة أن جدية الوصول إلى نماذج تقدير إبتداء من سنة 2005، حيث تم التطرق لعدة طرق Quantum chemical، QSPR و QSAR وطرق أخرى مثل Monte Carlo (Olasunkanmi al. 2018) [22]، وهذا لزيادة أداء النمذجة، و إلى حد الآن مازال البحث عن الطريقة الناجحة والناجعة والأحسن في تقدير النسبة التثبيطية لتآكل بعض المركبات العضوية.

المراجع بالعربية:

- [1]. ع. العزاوي، الأساليب الكمية الإحصائية في الجغرافية، دار اليازوري العلمية للنشر والتوزيع، 2018.
- [2]. ع. أبو سارة، أمصطفى كافي، أ. حسين صالح، مكونات البراعة الرياضية لتلاميذ الصف السادس الأساسي في فلسطين باستخدام النمذجة الرياضية القائمة على تطبيقات (الحاسوب التفاعلي _ الواقع المعزز)، مجلة الدولية لتعليم، المجلد الأول، 2019.
- [4]. خ. مقدم، Approche multi échelles pour l'estimation des propriétés des liquides ioniques، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2018.
- [7]. ف. موسى، م. حسان، مقارنة تقدير معلمات توزيع weibull باستخدام محاكاة مونت كارلو، المجلة العربية للنشر العلمي AJSP، العدد الحادي عشر، 2019.

المراجع باللاتينية:

- [3]. I. Lukovits, A. Shaban, E. Kalman, Thiosemicarbazides and thiosemicarbazones: non-linear quantitative structure-efficiency model of corrosion inhibition, *Electrochimica Acta*, 50, 2635_2640, 2005.
- [5]. N. Khalil, Quantum chemical approach of corrosion inhibition, *Electrochimica Acta*, 2635_2640, 2003.
- [6]. M. J. Bahrami, S. M. A. Hosseini, P. Pilvar, Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corrosion Science*, 52, 2793_2803, 2010.
- [8]. G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 578, 79_88, 2002.
- [9]. S. G. Zhang, W. Lei, M. Z. Xia, F. Y. Wang, QSAR study on N-corrosion inhibitors: Quantum chemical approach assisted by topological index, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 173_182, 2005,.
- [10]. H. Ashassi_Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid. *Appl. Surf. Sci.*, 239, 154_164, 2005.
- [11]. S. P. Cardoso, J. A. C. P. Gomes, L. E. P. Borges, E. Hollauer, PREDICTIVE QSPR ANALYSIS OF CORROSION INHIBITORS FOR SUPER 13% Cr STEEL IN HYDROCHLORIC ACID, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24, 04, 547_559, 2007.
- [12]. M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corrosion Science*, 49, 2254_2269, 2007.
- [13]. O. Nnabu-Eddy, B. I. Ita, QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl, *J Mol Model*, 17:359_376, 2011.

- [14].K.F.Khaled, Modeling corrosion inhibition of iron in acid medium by genetic function approximation method: AQSAR model, Corrosion Science, 53, 3457_3456, 2011.
- [15].N.O.Eddy, F.E.Awe, C.E.Gimba, N.O.Ibisi, E.E.Ebenso, QSAR, Experimental and Computational Chemistry Simulation Studies on the Inhibition Potentials of Some Amino Acids for the Corrosion of Mild Steel in 0.1M HCl, Int, Electrochem. Sci, 6, 931_957, 2011.
- [16].N.Caliskan, E.Akbas, Corrosion inhibition of austenitic stainless steel by some pyrimidine compounds in hydrochloric acid, Materials and Corrosion, 63, 3, 2012.
- [17].M.Gholami, I.Danaee, M.H.Maddahy, M.Rashvand Avei, Correlated ab Initio and Electroanalytical Study on Inhibition Behavior of 2_Mercaptobenzothiazole and Its Thiol_Thione Tautomerism Effect for the Corrosion of Steel (API 5L X52) in Sulphuric Acid Solution, Ind. Eng. Chem. Res. 52, 14875_14889, 2013.
- [18].L.Guo, S.Zhu, S.Zhang, Q.He, W.Li, Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, Corrosion Science, 87, 366_375, 2014.
- [19].R.I.C.Mendoza, E.G.Moreno, E.G.Percastegui, E.A.Torres, J.C.Borbolla, J.A.R.Avila, J.G.A.Rodriguez, O.O.Neria, P.Thangarasu, J.L.M.Franco, DFT and Electrochemical Studies: Structure_Efficiency Relationship on Corrosion Inhibition, Journal, Chem. Inf. Model, 55, 2391_2402, 2015.
- [20].M.H.Keshavarz, K.Esmaeilpour, A.N.Golikand, Z.Shirazi, Simple Approach to Predict Corrosion Inhibition Efficiency of Imidazole and Benzimidazole Derivatives as Well as Linear Organic Compounds Containing Several Polar Functional Groups, Article in Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie, 643, 906,-913, 2016.
- [21].L.C.Murulana, M.M.Kabanda, E.E.Ebenso, Investigation of the adsorption characteristics of some selected sulphonamide derivatives as corrosion inhibitors at mild steel/hydrochloric acid interface: Experimental, quantum chemical and QSAR studies, Journal of Molecular Liquids, 215, 763_779, 2016.
- [22].L.O.Olasunkanmi, B.P.Moloto, I.B.Obot, E.E.Ebenso, Anticorrosion studies of some hydantoin derivatives for mild steel in 0.5M HCl solution: Experimental, quantum chemical, Monte Carlo simulations and QSAR studies, Journal of Molecular Liquids 252, 2018.
- [23].E.Pardillo-Fontdevvila, R.G.alez -Rubio, A group -interaction contribution approach. A new strategy for the estimation of physico - chemical properties of branched isomers, Chem. Eng. Commun. 245-254, 1998.

الفصل الرابع

الدراسة الوصفية وتقنية المجموعات المتداخلة

في هذا الفصل نحاول إعطاء فكرة حول تقنية مساهمة المجموعات المتداخلة لبعض المركبات، نبدأ أولاً بإعطاء عرض تفصيلي لقاعدة المعطيات المستعملة من حيث جمعها، وإختيارها، و فرزها، و ترتيبها، و ثانياً تحديد آلية التقدير والخوارزمية والدقة والتحقق من صحة النماذج.

1.Iv قاعدة المعطيات المستعملة:

1.1.Iv تحضير قاعدة المعطيات:

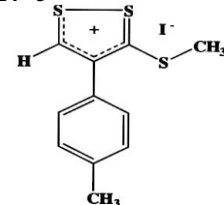
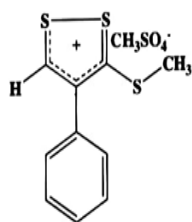
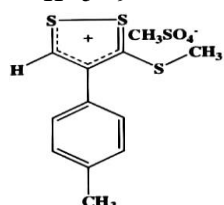
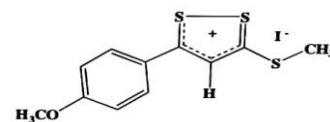
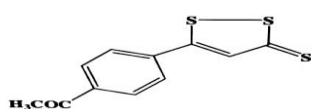
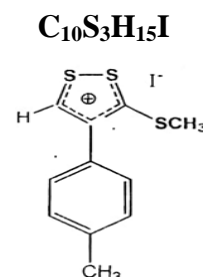
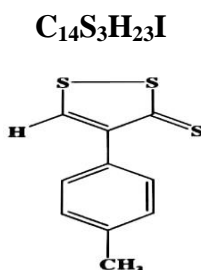
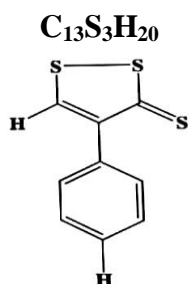
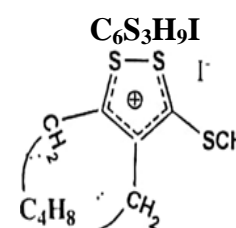
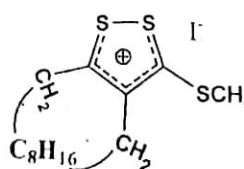
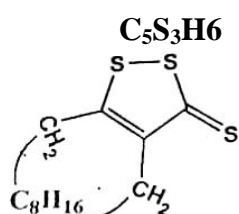
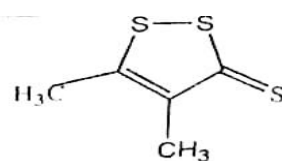
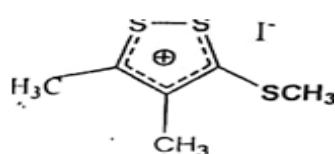
إن نوعية القيم التجريبية المختارة لتطوير النموذج مهمة جدا للحصول على نتائج جيدة، إذ أن المعيار الرئيسي لإختيار القيم التجريبية لمجموعة البيانات هو عدد القيم التجريبية وتنوعها وتكرارها في عدة مراجع، حيث تم تحضير 186 قيمة بيانية تشمل بعض المركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاته، بعد الفرز والتأكد من المركبات تحصلنا على 125 قيمة بيانية التي تحتوي على 13 مركب كيميائي، حيث إقترحت هذه المركبات من طرف [1-]

IUPAC NAME	formula	الطريقة	mild Steel	Media	M	Concentration	1%	5%	10%	IE%	Concentration 20% H2SO4	10% HCL	TC	R	S	T	U	V	W	X	Y	
3-methylthio-4-thiopyran-2-thiolylum (C ₆ H ₈ S ₂)	C11H12S4O4	أفقر وقصصا	Acer X52	20 H ₂ SO ₄	200.20	0.940-01	2.0043040	92.2000	94.8200	92.20	0.940-01	1	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
3-methylthio-4-thiopyran-2-thiolylum (C ₆ H ₈ S ₂)	C11H12S4O4	أفقر وقصصا	Acer X52	20 H ₂ SO ₄	200.20	1.100-01	-2.00215071	92.0400	94.8540	92.04	1.100-01	1	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
3-methylthio-4-thiopyran-2-thiolylum (C ₆ H ₈ S ₂)	C11H12S4O4	أفقر وقصصا	Acer X52	20 H ₂ SO ₄	200.20	1.400-01	1.41021132	92.0200	94.8800	92.02	1.400-01	1	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0

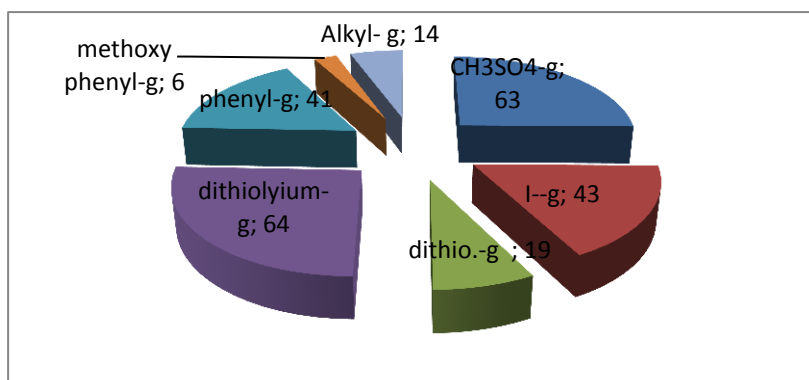
الشكل (1.Iv): يمثل الشكل العام لقاعدة المعطيات

- (1) UPACNAME إسم المركب.
(2) Formula صيغة المركب.
(3) Method الطريقة.
(4) Mild Steel المعدن المدروس.
(5) Media الوسط المدروس.
(6) Molecular Weight الكتلة المولية.
(7) AARD% الخطأ النسبي.
(8) IE% النسبة التثبيت الحقيقية.
(9) IE% Cal نسبة التثبيت المحسوبة.
(10) Concentration التركيز بوحدة mol/l.
(11) HCl, H₂SO₄ الوسط المدروس.
(12) T درجة الحرارة بالدرجة المئوية.
(13) interaction contribution مساهمة المجموعات المتداخلة.

من خلال قاعدة المعطيات تحصلنا على عدد معتبر من المركبات حيث قدر عددها ب 13 مركب وهي كالاتي:



الشكل (2.Iv): المركبات المدروسة في قاعدة المعطيات.



الشكل (3.Iv): يوضح النسب المئوية للفئات الموجودة في قاعدة البيانات.

الجدول (1.Iv): يمثل الدراسة الإحصائية لمحتوى قاعدة المعطيات.

UPACNAME	Chemical Formula	N	Molar Mass	Media	T	IE%
3-méthylthio-5-p-methoxy phenyl-1.2-dithiolium (I)	$C_{11}H_{14}S_3OI$	2	385.19	H_2SO_4	25-40	94.34-96.61
-4-Phenyl-1.2-dithiol-3-thione	$C_9H_6S_3$	17	210.27	H_2SO_4	20-50	93.22-98.55
5-p- méthoxy phenyl-1.2-dithiol-3-thione	$C_{11}H_9S_3O$	6	253.29	H_2SO_4	20-50	81.15-98.38
3-Méthyl thio-4-phenyl-1.2-dithiolium (CH_3SO_4)	$C_{11}S_4H_{12}O_4$	19	336.35	H_2SO_4 HCL	20-50	91.56-99.9
3-Méthyl thio-4-phenyl-1.2-dithiolium (I)	$C_{10}H_9S_3I$	21	353.18	H_2SO_4 HCl	20-50	93.35-97.57
3-méthyl-4-tolyl-1.2-dithiolulyom(I)	$C_{11}H_{11}S_3I$	8	366.19	H_2SO_4 HCl	20-50	90.80-98.98
3-méthyl-4-tolyl-1.2-dithiolulyom (CH_3SO_4)	$C_{12}H_{14}S_4O_4$	52	350.36	H_2SO_4 HCl	20-50	89.3-99.9
4.5-Dimethyl-1.2-dithiol-3-thione	$C_9H_6S_3$	4	162.23	H_2SO_4	25	97.50-99.32
Nona hidro-1.2.3.4.5.6.7.8 9.10.11.12.13-cyclo docan-1.2-dithiol-3-thione	$C_{13}H_{20}S_3$	1	272.31	H_2SO_4	25	25.54
3-méthilthio-4.5-dimethyl-1.2-di-3-thiolium (I)	$C_6H_9S_3I$	4	304.14	H_2SO_4	25	98.36-98.51
3-méthilthionona hidro-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13-cyclo docan-1.2-di-3-thiolium (I)	$C_{14}H_{23}S_3I$	4	414.22	H_2SO_4	25	98.48-99.34
3-méthilthioicxa hidro-4.5.6.7.8.9-cyclo octa-1.2-dithiol-di-3-thiolulyom (I)	$C_{10}H_{15}S_3I$	4	231.28	HCL	25	99.79-99.81
3-méthilthio-4-para-tolyl-1.2-dithiolium (I)	$C_{11}H_{12}S_3I$	4	367.19	HCL	25	95.61-99.28

2.1.Iv. الشروط التجريبية:

1.2.1.Iv. أساس إختيار المركبات:

إعتمدت فرقة البحث الموجودة في مختبر VPRS (مخبر ترقية و تثمين الموارد الصحراوية)

(Victoria Paediatric Rehabilitation Service)، بقيادة البروفسور سعيدي مختار في إختيار لمركبات ثنائي

ثيول ثيون و أملاحها على أساس [3]:

- وجود مجموعة قطبية hydrophil [12]: وهي المسؤولة على إمتزازها على سطح المعدن وهي الحلقة الخماسية التي تحتوي على ثلاث ذرات من الكبريت، علما أن ذرة الكبريت لها قوة إمتزاز أفضل من الأكسجين و الأزوت حسب الترتيب.



- وجود مجموعتين مانحتين في الوضعية 4 و 5 وذلك لزيادة الكثافة الإلكترونية حول الحلقة .
- زيادة في قيم المتبادلات في الوضعية 4 و 5 وذلك لزيادة مساحة التغطية على سطح المعدن الفعال أي زيادة الجزء اللاقطبي hydrophobe، لزيادة ذوبانيتها تم تحويل بعض المركبات إلى أملاح.

2.2.1.Iv. المعدن المدروس [3]:

تم الحصول على تجربة قامت بدراسة المعدن APIX52 والذي يستعمل لنقل البترول في شركة سونطراك، إذ يتكون من العناصر الموضحة في الجدول الموالي، لتفادي تغيير بنية المعدن تم القطع في ظروف باردة لما لها من تأثير على سرعة التآكل.

جدول (2.Iv): يوضح مكونات المعدن المدروس.

العناصر الكيميائية	C	Mn	P	S
(%)الأقصى	0.30	1.35	0.03	0.03

3.2.1.Iv. الوسط المدروس:

يتكون المحلول الإلكتروني من حمض الكلور أو حمض الكبريتي، تم إختيار حمض الكبريتيك كمحلول

إلكتروني راجع إلى [3]:

- الذوبانية الجيدة لهذه المركبات في هذه الأوساط.

- تآكل الناتج هو أبسط حالات الأكل وهو الأكل المعمم.
- المسؤول على التآكل هو البروتون H^+ فقط والأيون المقابل ليس له أي تأثير.
- يخزن حمض الكبريتيك المركز في الفولاذ الكربوني صلب.

2.Iv. تحديد آلية التقدير:

1.2.Iv. مبدأ الطريقة:

المبدأ الأساسي المستخدم لتقنيات التركيب الجزيئي يأخذ في إعتبار التفاعلات بين مجموعتين بسيطتين، (على سبيل المثال $-CH_2-$ & $-CH_3$) والتفاعلات بين الكاتيونات والأنيونات (تفاعلات المجموعات البسيطة $(-CH_3SO_4^- \text{ و } I^- \text{ و } Dithiolium \text{ et } I^- \text{ و } Dithiolium \text{ et } CH_3SO_4^-)$ تم إقتراح هذه الطريقة من طرف:

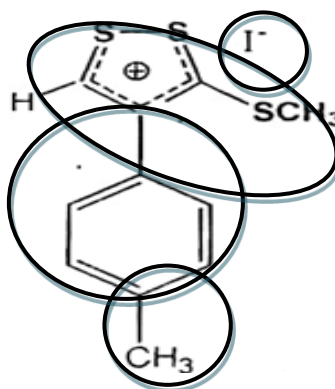
ماريرو - فونداتقيل - بارديلو - موريجون سنة (1999) [9] [10], مقدم وآخرون [3].

طريقة الحساب المستخدمة لتطوير النموذج في الشكل (3.Iv) ولحساب الخاصية (P) نستخدم المعادلة التالية:

$$P=A+\sum_j n_j \Delta G_j \quad (\text{Iv. 1})$$


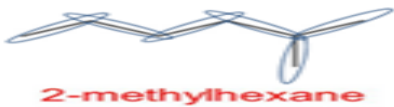

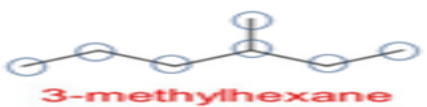
ΔG_j : هم مساهمات تفاعل من الدرجة الأولى والثانية على التوالي و A عدد ثابت.

مثال (1. Iv):



الشكل (4. Iv): يوضح طريقة تفكيك التركيب الجزيئي

الجدول (3.Iv): يمثل المقارنة بين مساهمة المجموعات المتداخلة ومساهمة المجموعة.

Composes Organique Octane C8H18	method	Formula	Groups
	Contributioninteracti ondesgroupes(CIG)		CH ₃ .&-CH ₂ . 2 CH ₂ .&- CH ₂ . 1 -CH ₂ .&> CH- 1 CH ₃ .&> CH- 2
			CH ₃ .&- CH ₂ . 1 CH ₂ .&- CH ₂ . 2 -CH ₂ .&> CH 2 CH ₃ .&> CH- 1
	Contribution desgroupes (CG)		-CH ₃ 3 -CH ₂ - 3
		> CH- 1	

2.2.Iv. الخوارزمية:

في هذه الدراسة حاولنا تطبيق طريقة للتنبؤ وتقدير قيمة الخاصية (IE) إعتماذا على الصيغة، مروراً باللوائح التالية:

اللائحة الأولى: تحسب الخاصية (IE) بدلا للمواصفات المتعلقة بالصيغة تعطى بالعلاقة التالية (1.Iv):

$$P_{property} = F_{(structure)} \quad (Iv. 1)$$

اللائحة الثانية: لربط مساهمة المجموعات المتداخلة لخاصية (IE) تستخدم المعادلة التالية (2.Iv) وهي نمذجة خطية.

$$P_{linear} = A + \sum_j n_j \Delta G_j \quad (Iv. 2)$$

حيث n_j تمثل عدد مساهمة المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى .

ΔG_j : هي مساهمات المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى .

A: هو ثابت .

اللائحة الثالثة: يمكننا إدراج أول معاملات التصحيح $F_{H_2SO_4}$, F_{HCL} , وبالتالي تصبح المعادلة المصححة

كما يلي:

$$P = a + \sum_j n_j \Delta c_j + b f_{H_2SO_4} + c f_{HCL} + d . T + e . C \quad (Iv. 3)$$

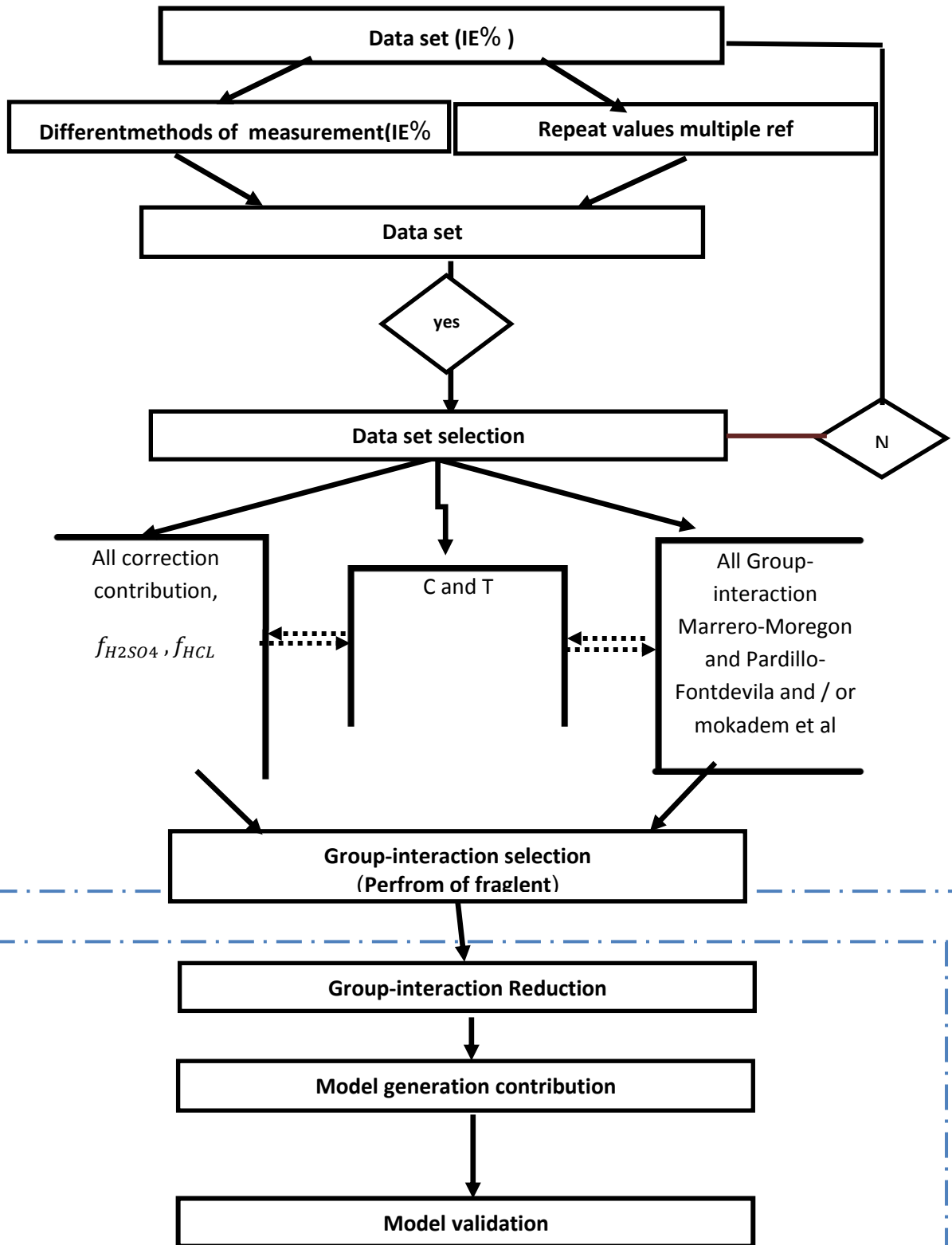
اللائحة الرابعة: يتم تحديد الثوابت وقيم مساهمة المجموعات المتداخلة لنموذج حسب الخوارزمية المقترحة في الشكل (4.Iv) حيث نجد:

- من خلال هذه النمذجة يمكن تحديد كل من مساهمة المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى بالإضافة إلى الثوابت.

اللائحة الخامسة: الدالة الموضوعية (Objective function) المستعملة لهذه الدراسة تعطى بالعلاقة التالية:

$$F = \sum_{i=1}^n (p_i^{EXP} + p_i^{cal})^2 \quad (4. Iv)$$

حيث p_i^{cal} و p_i^{EXP} هي قيم الخاصية التجريبية والمحسوبة على التوالي, i يمثل المركب الموافق.



الشكل (4.IV) : خوارزمية من أجل حساب خاصية إبتداء من الخاصية الجزيئية بإستعمال GIC مع طريقة تقسيم المركبات.

3.Iv. الدقة:

تم تقييم دقة هذا الأداء بواسطة إستخدام متوسط الإنحراف المطلق (ADD)، والإنحراف النسبي (AARA %) ، ومعامل إرتباط (R^2)، هي أدوات تعطي فكرة على مصداقية النموذج المتطور وهي

تحسب حسب المعادلات التالية:

$$ADD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n |p_i^{exp} - p_i^{cal}| \quad (VI.1)$$

$$\%AARD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{exp}}{p_i^{cal}} - 1 \right| \quad (VI.2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{cal}}{p_i^{ext} - p_i^{exp}} \right|^2}{\sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{cal}}{(p_i^{exp} - \text{average}(p_i^{exp}))} \right|^2} \quad (VI.2)$$

حيث تشير الأسس EXP و Cal إلى القيم التجريبية و المحسوبة.

4.Iv. إختبار التحقق من الصحة:

إختبار التحقق من صحة هو الطريقة المستخدمة لتقدير الأداء الفعلي للنموذج، تعتمد على أساس

النقاط التالية:

- معظم المجموعات مشاركة في الإختبار .
- نسبة عدد النقاط المعنية بهذا الإختبار تساوي 20% مع توافق R^2 أعلى.
- إختيار المركبات لإختبار التحقق من الصحة حيث نختار مركب يكون بشكل عشوائي.

5.IV. الخلاصة:

في هذا الفصل تم تحضير قاعدة بيانات التي تحتوي على 125 قاعدة بيانات، أي 13 مركب من نوع ثنائي ثيول ثيون ومشتقاته، حيث أبرزنا الإختلاف بينهم من حيث درجة الحرارة، النسب المئوية والكتل المولية، وتم أيضا تحديد الدقة والتحقق من صحة النتائج.

المراجع بالعربية:

- [1]م. دغموش، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة، 2014.
- [2] م.حبي، دراسة تأثير درجة الحرارة على فاعلية تثبيط أملاح مركبات dithiolethione لتآكل XC52 في وسط حمضي HCL(M)، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2011.
- [3] خ.مقدم، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة الكيل، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2005.

المراجع باللاتينية:

- [4].K. Mansouri,S.Mokhtar,M.Dakmouche, Journal of Advanced Research in Science and Technology, 2(1),130-138,2015.
- [5].M.Dakmouche,S.Saidi,A.Meghazi,M.Hadjadj, M. Ladjel,Gherraf, Sci, Res, India,5(2), 257-260,2008.
- [6].Z.Rahmani,O.Samara,M.Saidi,N.Maddoura,A.Bouguerra, 2416-3953, 35(3), 2020.
- [7]M.Hadjadj,M.Meddoura,M.Dakmouche,M.Saidi, l'inhibition de orrosion de l'acier XC52 à 20% H₂SO₄ rar 3-methylthio-4-tolyl-1.2.-dithIolylium contre anioni-, 3. 1, 2011.
- [8]M.Dakmouche,M.Saidi,M.Hadjadj,M.Yousfi,Z.Rahmani,Inhibitor Efficiency of 4-Phenyl-1.2-dithiol on Corrosion of Mild Steel, 24, 11,4887-4891,2012.
- [9]. J. Marrero-Morej_on, E. Pardillo-Fontdevila, Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions, AIChE J, 45,615-621,1999.
- [10]. E. Pardillo-Fontdevila., R. Gonz_alez-Rubio, A group-interaction contribution approach. A new strategy for the estimation of physico-chemical properties of branched isomers, Chem. Eng. Commun. 163, 245-254,1998.
- [11].K.Mokadem,M.Korichi, Group-Interaction Contribution Approach for Prediction of Electrochemical Properties of Ionic Liquids, Computer Aided Chemical Engineering, 38, 451-456,2016
- [12].V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, JohnWiley and Sons Ltd , 637–751,2001.

الفصل الخامس

النتائج ومناقشتها

في هذا العمل يتم تطوير نموذج رياضي يعتمد على البيانات, حيث حاولت الدراسة التجريبية توفير معطيات خاصة حول نسبة التثبيط للتآكل، وهذا بناءً على العلاقة بين البنية والخاصية، وكذلك القدرة على التنبؤ وتقدير الخاصية المقاسة. وفي هذا الفصل تعطى أهم النتائج ومناقشتها ومقارنتها ببعض الدراسات السابقة.

1.V.النتائج:

تعتبر نسبة التثبيط للتآكل من أهم العوامل لقياس فاعلية المركبات كمتبذبات ضد التآكل للمعادن، وتزداد نسبة التثبيط بإحتوائها على ذرات متغايرة وبزيادة قوة إمتزاز حسب التسلسل التالي[1]:

$$O < N < S.$$

وبذلك يمكن إعتبارها مجموع كل مساهمة المجموعات المتداخلة التي يمكن تقدير قيمتها بالمعادلات التالية:

$$IE\% = 100.755 + \sum_j n_j \Delta C_j \quad (1. V)$$

$$IE\% = 100.755 + \sum_j n_j \Delta C_j - 4.1527 \times f_{H_2SO_4} - 3.1493 \times f_{HCL} - 0.0229 \times T - 5940.2972 \times C \quad (2. V)$$

n_j : هو عدد مساهمة المجموعات المتداخلة من نوع j في الجزيء، ΔG_j هي مساهمة المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى في الجزيء، ويعطي الجدول (1. V)، أي 13 مساهمة من الدرجة الأولى حيث يكون العدد الإجمالي 125 قيمة بيانية، وبخطأ نسبي إجمالي 2.007 وتعطى القيم المتحصل عليها حسب المعادلة السابقة.

$f_{H_2SO_4}$, f_{HCL} : تمثل معامل تصحيح المتماكبات الهندسية H_2SO_4, HCL على التوالي.

T : تمثل درجة الحرارة بالوحدة المئوية.

C : يمثل التركيز بوحدة mol/l .

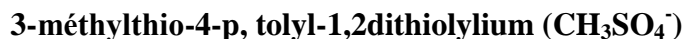
الجدول (1.V): يمثل مساهمة المجموعات المتداخلة

N0	Interactions	AGj
1	CH ₃ &-CH ₂	95.8267
2	CH ₃ & -O-	0.5211
3	Bz et& -O-	0.0000
4	CH ₃ &Bz	0.0517
5	CH ₂ & -CH ₂ -	-0.1501
6	dithio& -CH ₃ -	1.2860
7	dithio& -CH ₂ -	-34.7167

N0	Interactions	AGj
8	dithio&Bz	0.3956
9	dithiolium& CH ₃	1.5444
10	dithiolium& -CH ₂ -	2.2774
11	dithiolium&Bz	0.0000
12	dithiolium& CH ₃ - SO ₄	-1.0329
13	dithiolium& I-	0.0000

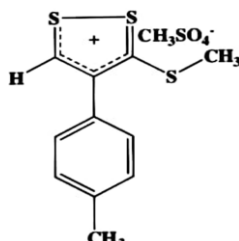
المثال 1.V:

إبتداء من الصيغة التفصيلية، أحسب النسبة التثيضية للمركب



الحل 1.V:

المركب (CH₃SO₄⁻) 3-méthylthio-4-p, tolyl-1,2dithiolylium ذو الصيغة التفصيلية التالية:



حسب الجدول (1.V) والصيغة التفصيلية فإن مساهمة المجموعات المتداخلة تكون كما يلي:



تعطي القيمة الحقيقية لنسبة التثييط هي 95.73، وبتركيز يقدر بـ $6,83.10^{-5}$ ، الوسط HCL10%، وقيمة نسبة التثييط بدون معاملات التصحيح حسب المعادلة (1.V) هي 99.77 أي بخطأ نسبي 4.22، حسب الصيغة التفصيلية يمكن إدخال معامل تصحيح لتقدير قيمة نسبة التثييط حسب العلاقة (2.V)، وتصبح قيمة نسبة التثييط المحسوبة هي 95.76 أي بخطأ نسبي 0.032.

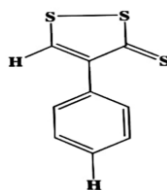
المثال 2.V:

إبتداء من الصيغة التفصيلية، أحسب النسبة التثيضية للمركب



الحل 2.V:

المركب Phenyl-1,2-dithiole-3-thione ذو الصيغة التفصيلية التالية:



حسب الجدول (1.V) والصيغة التفصيلية فإن مساهمة المجموعات المتداخلة تكون كما يلي:



تعطي القيمة الحقيقية لنسبة التثييط هي 95.16، وبتركيز يقدر بـ $1,19.10^{-4}$ ، الوسط H₂SO₄20%، وقيمة نسبة التثييط بدون معاملات التصحيح حسب المعادلة (1.V)، هي 101.15 أي بخطأ نسبي 6.29، حسب الصيغة التفصيلية يمكن إدخال معامل تصحيح لتقدير قيمة نسبة التثييط حسب العلاقة (2.V)، وتصبح قيمة نسبة التثييط المحسوبة 95.14، أي بخطأ نسبي 0.013.

المثال 3.V:

إبتداء من الصيغة التفصيلية, أحسب النسبة التثبيطية للمركب:

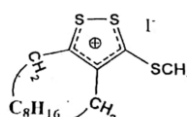
3-methylthionona hydro-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13-cyclo docan-1.2-di-3-thiolylium(I-)

الحل 3.V:

المركب:

3-methyl thionona hydro-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13-cyclo docan-1.2-di-3-thiolylium(I-) ذو

الصيغة التفصيلية التالية:



حسب الجدول (1.V) والصيغة التفصيلية فإن مساهمة المجموعات المتداخلة تكون كما يلي:

9-CH₂- & -CH₂, 2-dithiolylium & CH₂- ,dithiolylium & I

تعطي القيمة الحقيقية لنسبة التثبيط هي 98.55، وبتركيز مولي 4,83.10⁻⁵، الوسط H₂SO₄20% وقيمة نسبة

التثبيط بدون معاملات التصحيح حسب المعادلة (1.V) هي 103.95 أي بخطأ نسب 5.47، حسب الصيغة

التفصيلية يمكن إدخال معامل تصحيح لتقدير قيمة نسبة التثبيط حسب العلاقة (2.V) ، وتصبح القيمة لنسبة

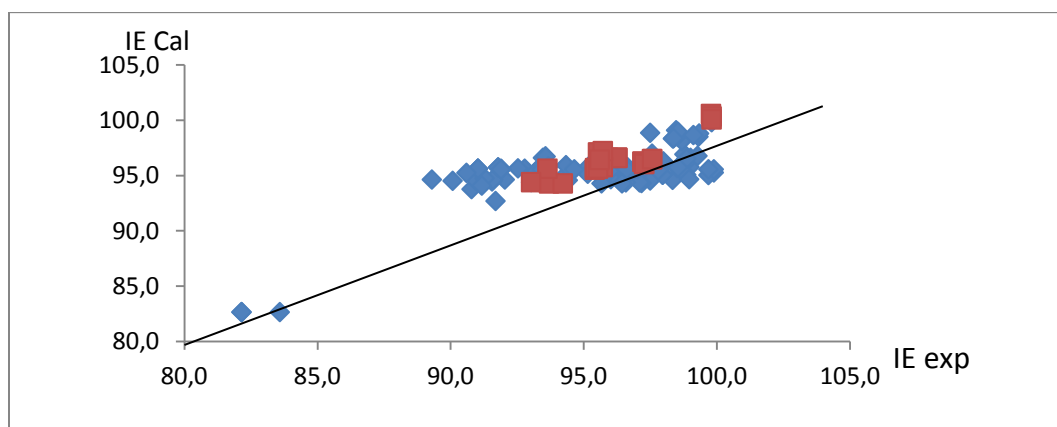
التثبيط المحسوبة هي 98.94 أي بخطأ النسبي 0,40

2. V مناقشة النتائج:

للمقارنة بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة يعطى الشكل (1.V)، والذي يمثل العلاقة بين القيم المحسوبة والقيم

التجريبية، وكنظرة أولية على هذا المنحنى نلاحظ تقارب نقاط القيم المحسوبة والقيم التجريبية في منتصف

المنحنى، وهذا ما يدل على تناسق في البيانات التجريبية و المحسوبة.



الشكل (1.V): يمثل المقارنة بين النتائج التجريبية والمحسوبة لنسبة التثبيط (IE)، (■) (♦) القيم المستعملة

للحصول على النموذج ولتأكد من صحة النموذج على التوالي.

من أجل التحليل المعمق لهذه الخصائص الجدول (2.V) يعطى المعاملات الإحصائية لكل مرحلة من مراحل النمذجة.

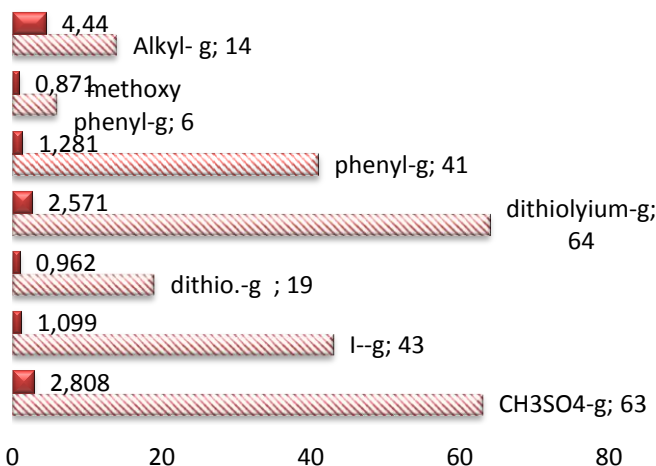
الجدول (2.V): يوضح النتائج الإحصائية لنماذج المقترحة بطريقة GIC لنسبة التثبيت (IE%).

0,891	R ²	المعاملات الإحصائية لمرحلة النمذجة
2,008	%AARD	
2,267	AAD	
100	No	
0,751	R ²	المعاملات الإحصائية لمرحلة التأكد من صحة النموذج
0,757	%AARD	
0.691	AAD	
25	No	
0,8914	R ²	المعاملات الإحصائية لنمذجة الإجمالية
2,0078296	%AARD	
1.778	AAD	
125	No	

الجدول (3.V): يوضح توزيعات الخطأ النسبي وعدد المركبات.

13	عدد المركبات
2.0079	AARD (%)
-5.983	Δ IE min (%)
4.666	ΔIE max (%)
120	ΔIE (%) < 5
5	ΔIE (%) > 5

ومن أجل نظرة تفصيلية أكثر لهذه النمذجة، يمكن إعطاء الشكل (2.V) الذي يمثل الخطأ النسبي لمختلف الفئات التي تحويها قاعدة المعطيات المدروسة في هذه الخاصية، إذ نلاحظ 5 قيم بيانية بخطأ نسبي لا يتجاوز 5% أي بنسبة 4.16% من العدد الكلي لقاعدة المعطيات لهذه الخاصية.



الشكل (2.V): يوضح النتائج التفصيلية للفئات المستعملة والخطأ النسبي بطريقة GIC للنسبة التثبيطية.

من خلال الشكل (2.V) وحسب النموذج المدروس يمكن القول على أن الفئة الأكبر هي Dithiolium وبخطأ نسبي 2.571 أي تحتوي على خطأ نسبي مقارب للخطأ النسبي مقارب للخطأ النسبي الكلي، والفئة الأقل هي Methoxyphenyl أي بخطأ نسبي 0.81 وعلى الرغم من هذه الفئة شاذة و عددها قليل إلا أن خطأها النسبي صغير.

تعد الخاصية للنسبة التثبيطية للمركبات من أهم المعاملات لدراسة مدى تثبيط المركبات إذ يتعلق سلوكها بالبنية الجزيئية للمركب، وبالرغم من عدة دراسات خلال الفترة الممتدة من 2002 إلى غاية 2018 على هذه المركبات المختلفة إلا أنه لم تتم أي دراسة سابقة لهذه الفئة من المركبات.

3.V. الخلاصة:

إن دراسة هذه الخاصية كان تحديا كبيرا من أجل تطبيق هذه التقنية على أكبر عدد ممكن من المركبات ثنائي ثيول ومشتقاتها التي لها فاعلية ضد التآكل على الرغم من أن هذه المركبات لم تكن لها دراسات نمذجة إلى حد الآن، ولا بأي تقنية تقدير. ولقد حصلنا على نتائج جد مرضية لقاعدة معطيات معتبرة إذ وصل عددها إلى 125 قيمة بيانية، وهي لا يستهان بها إذ تحتوي على 13 مركب، بمعامل إرتباط يزيد على $R^2=0.891$ و بخطأ نسبي لا يزيد على $AARD (%)=2.0078$.

المراجع باللاتينية :

[1]V.S.Sastri, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, JohnWiley and Sons Ltd., 2001.,
637-751.

الخلاصة العامة

الهدف من هذه الدراسة هو إعطاء نموذج رياضي وتطبيق طريقة مساهمة المجموعات المتداخلة على تقدير النسبة التثبيطة لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها لما لهذه المركبات من فاعلية ضد التآكل .

على غرار الطرق التقليدية تعد طريقة النمذجة بمساهمة المجموعات المتداخلة, (Group-Interaction Contribution(GIC)) الأنجع لتقدير خصائص المركبات العضوية وهذا راجع لقدرة إدراج العلاقة بين الكاتيون و الأنيون وهذا مالا نجده في الطرق الكلاسيكية

ولقد إعتد ماريرو، بارديلو، فونداتقيل، ومقدم على المساهمات البسيطة مثل(CH₃&CH₂). أما في هذه الدراسة

لقد تم إدخال مجموعات جديدة (dithiolyuim&I,dithiolyuim &CH₃SO₄)، بالإضافة إلى إدراج الشروط

التجريبية (التركيز، درجة الحرارة، وطبيعة الوسط)، وهذا ملا نجده في الدراسات السابقة.

من خلال هذه الدراسة وعلى الرغم من صعوبة تحضير قاعدة البيانات للنسبة التثبيطية وهذا راجع

لإختلاف الشروط التجريبية من حيث (درجة حرارة، وتركيز، وطبيعة الوسط)، إلا أنه تم تقدير هذه الخاصية

فكانت النتائج جد مرضية من حيث الخطأ النسبي $AARD\% = 2.008$ ومعامل الإرتباط $R^2 = 0.891$.

من الآفاق الواعدة لهذه الدراسة هو الحصول على قاعدة معطيات أكبر، ذات فئات مختلفة تتضمن

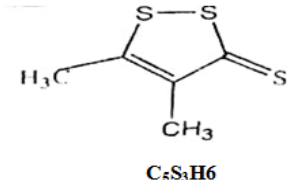
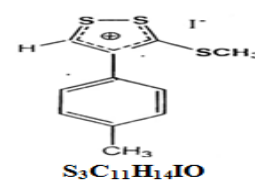
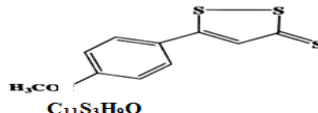
مختلف الشروط التجريبية من تراكيز، أوساط مختلفة ودرجات حرارة، وإمكانية تطبيق هذه الطريقة من أجل

تقدير النسبة التثبيطية بالنسبة لهذه المركبات في أوساط مائية صناعية (البيان) وإختيار وإختبار النموذج

الأفضل.

الملحق

الجدول(1): يمثل بعض الأمثلة لتقدير النسبة التثبيطية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون

Compounds	IE ^{EXP}	Interactions	Frequency	Contribution
4.5-diméthyl-1.2-dithiol-3-thione  <chem>C5S3H6</chem>	99.32	Dithio-&-CH ₃	2	2.572
		IE _{Cal} =98.50 AARD%=0.81		HCl 10% C=3. 10 ⁻² mol/l T=25C°
3- -5-p méthoxyphényl méthylthio 1.2-Dithiolyuim(I-)  <chem>S3C11H14IO</chem>	94.34	CH ₃ -&-O	1	0.5211
		Bz-&-O	1	0
		Dithiolylium-&-Bz	1	0
		Dithiolylium-&-I	1	0
		IE _{Cal} = 95.93 AARD%= 1.69		H ₂ SO ₄ 20% C= 6.49.10 ⁻⁵ mol/l T= 35C°
5p-méthoxyphényl-1-1,2dithiole- 3-thione  <chem>C11S3H9O</chem>	82.16	CH ₃ -&-CH ₂	1	95.8267
		CH ₃ -&-O	1	0.5211
		Dithio-&-CH ₂	1	1.2860
		IE _{Cal} = 82.63 AARD% = 0.57		HCL10% C= 7.52.10 ⁻⁵ mol/l T= 25C°

