رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

****

أطروحة تخرج لنيل شهادة

دكتوراه علوم

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية تطبيقية

من إعداد: دقموش مسعودة

الموضوع :

تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن

نوقشت يوم: 2014/11/20

أمام اللجنة المكونة من :

دندوقي حسين	أستاذ تعليم عال	جامعة ورقلة	رئيسا
وهراني محمد رضا	أستاذ تعليم عال	جامعة الوادي	مناقشا
بلموكر كمال	أستاذ تعليم عال	جامعة سكيكدة	مناقشا
العانز التهامي	أستاذ تعليم عال	جامعة الوادي	مناقشا
بن تمام الهاشمي	أستاذ محاضر . أ .	جامعة بسكرة	مناقشا
سعيدي مختار	أستاذ تعليم عال	جامعة ورقلة	مقررا

السنة الجامعية 2013-2014

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

****

أطروحة تخرج لنيل شهادة

دكتوراه علوم

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية تطبيقية

من إعداد: دقموش مسعودة

الموضوع :

تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون و أملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن

نوقشت يوم: 2014/11/20

أمام اللجنة المكونة من :

دندوقي حسين	أستاذ تعليم عال	جامعة ورقلة	رئيسا
وهراني محمد رضا	أستاذ تعليم عال	جامعة الوادي	مناقشا
بلموكر كمال	أستاذ تعليم عال	جامعة سكيكدة	مناقشا
العانز التهامي	أستاذ تعليم عال	جامعة الوادي	مناقشا
بن تمام الهاشمي	أستاذ محاضر . أ .	جامعة بسكرة	مناقشا
سعيدي مختار	أستاذ تعليم عال	جامعة ورقلة	مقررا

السنة الجامعية 2013-2014

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ﴾ (النَّمْل:19)

الإهــداء

أهدي ثمرة مجهودي :

الى روح والديا الطاهرة، التي لا تضاهي شيئا من جميلك و أدعوا الله الرجيم الحليم ان يجعلها صدقة جارية، و أدعوا لهما بالرحمة و المغفرة .

الى روح أخي محمد و الى الذين رحلوا عنا بأرواحهم و لا زلنا نعيش معهم بأروحنا رحمة الله عليهم

إلى الشموع التي ذابت في كبرياء لتنير كل خطوة في دربي لتذلل كل عائق أمامي فكانوا رسلا للعلم والأخلاق أخوتي و أحواتي وأسرهم وأبنائهم وكل عائلتي و أقاربي

الى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا كل التسهيلات والأفكار والمعلومات ,ربما لم يشعروا بدورهم بذلك . أساتذة الكرام

إلى من عندما تكسوني الهموم أسبح في بحر حنانهم أختايا الأستاذة سمارة ونيسة ورحماني زهور وزميلاتي وطلبتي خاصة نورة، آسيا وشيماء،مريم وزكرياء

إلى كل شهيد ضحى من أجل هذا الوطن

الى كل مخلص الى هذا الوطن

الى كل من ساعدني في انجاز هذا العمل حتى بابتسامة أو دعاء أو نصيحة

إلى هذا الصرح العلمي الكبير

شكر و عرفان

تم إنجاز هذا العمل بمخبر تثمين ترقية الموارد الصحراوية و مخبر الإلكتروكيمياء بجامعة قاصدي مرباح تحت إشراف الاستاذ الدكتور سعيدي مختار.

بعد أن انعم الله علي بإتمام هذا الجهد أشكر العلى القدير الذي أتم علي نعمته وفضله وأحمده حمدا يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه ويطيب لي بعد سنين ممتدة من البحث والسعي أن اجزي الشكر الجزيل للمشرف على هذه الرسالة الأستاذ الدكتور سعيدي مختار على صبره توجيهاته و نبل صفاته التواضع الذي يصنع من الإنسان القوة و العزيمة.

انوه بدوري لجنة المناقشة رغم ظروف العمل و تحملهم عناء السفر تكرموا بقراءة الرسالة و بذلوا من وقتهم و جهدهم لإثراء و تثمين و تمويل هذا العمل ، أخص بالذكررئيس اللجنة الاستاذ الدكتور دندوقي حسين صاحب البصمة الاولى في هذا البحث وأعضائها الاستاذ الدكتور بالموكر كمال و بن تمام الهاشمي و الاستاذ الدكتور وهراني محمد رضا وسعادة الدكتور العانز التهامي ، فبارك الله في جهودهم و أسبغ عليهم وافر النعم.

جزيل الثناء و الإمتنان إلى الاستاذ الدكتورحجاج محمد

الذين كانوا عونا في بحثنا و زرعوا التفاؤل في دربنا و قدموا لنا التوجيهات والمساعدات التقنية أخص بالذكر الأستاذ ذوادي علي و الأستاذ الدكتور شيحي إسماعيل و سعادة الاستاذ زغدي سعد ، الأستاذ لوناس علي و الأستاذ عيادي، الأستاذين بشكي جمال ولزهر كما لا انسى دور زملائي الاساتذة في القسم الأساتذة بن نونه ، دراجي ، عطية ، بن مبروك، غيابة وكل زملائي وزميلاتي الأستاتذة معتذرة لكل من سقط اسمه سهوا.

شكر و إمتنان خاص و اخوي للاستاذة سمارة ونيسة و رحماني زهور و دحاك كريمة و إلى كل الطلبة الذين مدوا يد العون في سبيل إنجاح هذا البحث خاصة ابن أخي العربي و زكرياء بقي وعسيلة , نورة , آسيا ,مريم ,شيماء و مولاي الشايب .

شكر خاص إلى عائلتي الكريمة على صبرهم و دعواتهم الحارة .

و أشكر كل من ساهم في هذه الرسالة من قريب أو بعيد و كل أساتذة و عمال جامعة قاصدي مرباح ورقلة

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير مجموعة من المركبات العضوية ثلاثية الكبريت تسمى 1, 2- ثنائي ثيول-3- ثيون مستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة أريل. ومشتقاتها من الأملاح 2,1 -ثنائي ثيوليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أوسلفات المثيل ($CH_3SO_4^-$) والتي يرمز لها على الترتيب (A)، (B)، (C)، (1A)، (1B)، (2A)، (2B)، (1C).

تم اختبار فاعلية تثبيط هذه المركبات الكبريتية ومشتقاتها لتآكل قطعة فولاذ كاربوني X52 في أوساط حامضية مختلفة .

درست المركبات (A)، (B)، (C) في الوسط (éthanol 12 %+H_2SO_4 20 %) أما المركبات (1A)، (1B)، (2A)، (2B)، (1C) فقد تمت درستها في الوسطين (H_2SO_4 20%

و HCl 1M) على الترتيب. بعدة طرق تجريبية مختلفة منها طريقة فقدان الوزن باستثناء المركب (C) وطريقتي منحنيات الاستقطاب برسم منحنى Tafel ومطيافية الممانعة عند كمون التآكل . استعملنا نماذج مختلفة من ايزوتارم الامتزاز وحسبنا معامل الارتباط R^2 لإظهار آلية الامتزاز وسلوك هذه المركبات على سطح المعدن .

النتائج المتحصل عليها من خلال الطرق الثلاثة أثبتت أن لهذه المركبات فاعلية تثبيطية عالية في الأوساط الحامضية السابقة حيث فاقت % 90 بطريقة فقدان الوزن، أما من خلال طريقة منحنيات الاستقطاب فقد كان مردود التثبيط في حدود 96%. وبالطريقة الأخيرة كان في حدود 98%.

كما درسنا هذه المركبات (A)، (B)، (C)، (1A)، (1B)، (2A)، (2B)، (1C) في درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 20°C و50°C في نفس الأوساط الحامضية السابقة الذكر لمعرفة تأثير هذا المعامل الفيزيائي على الفاعلية التثبيطية وعلى سرعة التآكل باستعمال طريقة منحنيات الاستقطاب برسم منحنى Tafel وتطبيق معادلة Arrehinus لحساب المقادير الترموديناميكية E_a، $\Delta H°_a$ و $\Delta S°_a$ ، الذي أظهر تأثير متذبذب في الوسطين الأوليين وجد إيجابي في الوسط الأخير حيث بلغت نسبة التثبيط فيه إلى % 99 . كما أثر على زيادة قوة الامتزاز الذي اتضح من خلال قيم ΔG_{ads}، ΔH_{ads}، ΔS_{ads} و K_{ads} المتحصل عليها.

ثم أضفنا المركب KI إلى 5 mg/l من المركبات الملحية ودرسنا تأثير أيونات I^- على فعالية التثبيط في الوسط الحامضي % 20 H_2SO_4، وثبت من النتائج أن لليود أثر على آلية الامتزاز وارتفاع نسبة التثبيط من 30% - 81% للمركب الملحي إلى % 93 في وجود المركب KI. واستعنا بمجهر ضوئي من نوع Zeiss لتبيين حالة السطح قبل وبعد كل تجربة كما قمنا بحساب ELUMO وEHOMO للمركبات لتوضيح الأربتالات الطاقوية عن طريق النمذجة الجزيئية للمركبات بطريقة (QSAR) لتفسير وتدعيم فعالية المركبات في هذه الأوساط.

الكلمات الدالة :

الأوساط الحامضية، الفاعلية التثبيطية، فولاذ كاربوني، النمذجة الجزيئية ، ثنائي ثيول ثيون

Résumé

L'objet de cette étude est de préparer un ensemble de composés organiques trisodiques appelés 2-dithiole-3-thione substitués en position 4 et 5 par un groupement aryl. Leurs dérives sont obtenus à partir des sels 1,2-dithiolilium contenant l'ion iode (I^-) ou le sulfate méthyl $(CH_3SO_4^-)$ symbolisés successivement (A), (B), (C), (1A), (1B), (2A), (2B), (1C).

Nous avons choisis différents milieux acides, pour l'étude de l'efficacité inhibitive des composés sodiques et leurs dérivés contre la corrosion de l'acier au carbone X52. Les composés (A), (B), (C) ont été étudiés dans le milieu (H_2SO_4 20% + éthanol 12%); tandis que l'étude des composés (1A), (1B), (2A), (2B), (1C) a eu lieu dans deux milieux H_2SO_4 20% et HCl 1M.

Pour mener à bien cette investigation, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales, telles que la perte de poids excepté pour le composé (C), les courbes de polarisation (méthode de Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour apprécier le mécanisme d'adsorption et le comportement des différents composés sur la surface métallique, nous avons calculé le coefficient de corrélation R^2 en utilisant divers modèles d'isotherme d'adsorption.
Les résultats obtenus par les trois méthodes, ont confirmé une efficacité inhibitrice élevée en milieux acides. Elle dépasse 90% par perte de poids ; elle est de l'ordre de 96% avec les courbes de polarisation et de 98% par SIE.
Afin de connaître l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des composés cités ci-dessus et sur la vitesse de corrosion dans les différents environnements utilisés, nous avons retenu des valeurs comprises entre 20°C et 50°C. Pour cela, nous avons exploité les droites de Tafel et appliqué l'équation d'Arrhénius pour le calcul des grandeurs thermodynamiques E_a , $\Delta H°$, $\Delta S°_a$. Dans les deux premiers milieux, les valeurs obtenues ne montrent pas une évolution progressive mais globale. Tandis que, dans le troisième milieu, l'efficacité inhibitrice a atteint 99%. D'ailleurs, nous enregistrons à travers les valeurs des grandeurs ΔG_{ads}, ΔH_{ads} , ΔS_{ads} , et K_{ads} une croissance dans la force d'adsorption.
L'ajout de KI à 5mg.L^{-1} de chaque sel, a confirmé l'influence de l'ion I^- sur l'efficacité inhibitrice en milieu H_2SO_4 20%. Le pourcentage d'inhibition est passé de (30% - 81%) pour le composé sel à 93% en présence de KI.
Les observations au microscope optique Zeiss de la surface métallique du subjectile avant et après le test et le calcul des orbitales énergétiques ELUMO et EHOMO pour les différents composés par la méthode(QSAR) corroborent le résultat obtenu.

Mots clés : milieux acides, acier au carbone, efficacité inhibitrice, dithiolethione, modilisation moléculaires

Abstract

The present work aims to prepare a group of organic compounds called three-sulfur 1,2 dithiole-3-thio substituted in position 4 and 5 by an aryl group. Their derivatives are obtained from 1,2- dithiolilium salts containing the iodine ion (I^-) or the methyl sulfate ($CH_3SO_4^-$) symbolized successively (A), (B), (C), (1A), (1B), (2A), (2B), (1C).
Different acid media have been chosen to study the inhibitive efficiency of these sulfur compounds and their derivatives on the corrosion of a carbone X52 steel. The compounds (A), (B), (C) have been studied in the medium (H_2SO_4 20% + ethanol 12%); whereas, the compounds (1A), (1B), (2A), (2B), (1C) have been studied in two media H_2SO_4 20% and HCl 1M.
For a better investigation, various experimental methods have been used, such as the weight loss method except for the compound (C), polarization curves (Tafel method) and the

electrochemical impedance spectroscopy. To understand the adsorption mechanism and the behavior of the different compounds on the metallic surface, the correlation coefficient R^2 has been calculated using different isothermal adsorption models.
The results obtained from the three methods have confirmed the high inhibitive efficiency in acid media. The latter exceeds 90% in weight loss, about 96% with polarization curves and 98% with EIS method.
In order to study the influence of the temperature on the inhibitive efficiency of the above mentioned compounds and on the corrosion speed in the different used environments, temperatures ranging from $20\,°C$ and $50\,°C$ have been used. For this purpose, Tafel curves have been exploited and Arrhenius equation has been applied to compute the thermodynamic quantities E_a , ΔH^0 , ΔS_a^0 . In the two first media, the obtained values do not show a progressive evolution. On the other hand, in the third medium, the inhibitive efficiency reached 99%. Furthermore, there is an increase in the adsorption force, which was observed from the values of the quantities ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , ΔS_{ads} and K_{ads} .
The addition of KI to 5 $mg.L^{-1}$ of each salt, has ascertained the effect of the I^- ion on the inhibitive efficiency in H_2SO_4 20% medium. The inhibition percentage varied from 30% to 81% for the salt compound at 90% in the presence of KI.
A Zeiss optical microscope has been used to observe the metallic surface before and after each test. The computation of the energetic orbitals ELUMO and EHOMO for the different compounds using the molecular modeling method (QSAR) corroborated the obtained results.

Key words:
Acidic media, inhibitive efficiency, steel carbon, molecular modeling, dithiolthione.

قائمة المحتويات

المحتويـــات

الصفحات

الإهداء XI

شكروعرفان..... XI I

ملخص..... XIII

المحتويات..... X

قائمة الجداول..... XVI

قائمة الأشكال البيانية..... XX

قائمة المنحنيات..... XXV

قائمة الاختصارات والرموز..... XXVIII

قائمة صور والملاحق..... XXXII

مقدمـة..... أ- هـ

الفصـل الأول: دراسة طرق وإمكانية تثبيط المثبطات للتآكل في الأوساط الحامضية

I- التآكل..... 02

I-1. كيف يعرف التآكل..... 02

I-2. مثبطات التآكل..... 04

I-1.2. تاريخيا..... 04

I-2.2. تعريفها..... 09

I-3.2. شروط استعمالها..... 10

I-4.2. خصائصها..... 10

I-3. استعمال المثبطات صناعيا..... 10

I-4. طريقة تثبيط التآكل..... 10

I-5. ايزوتارم الامتزاز: 11

I-1.5.قانون Langmuir..... 11

I-2.5.قانون Temkin..... 11

I-6 . تصنيف المثبطات..... 12

I-6 .1. مجالات التطبيق..... 12

I-6 .2. عن طريق التفاعلات الجزئية..... 09

I-7 . البنية الفراغية للجزئ المثبط..... 11

I-1.7.تأثير الكثافة الإلكترونية..... 11

I-7 .2. تأثير شحنة السطح..... 12

I-8. المثبطات الخاصّة بالحديد وخلائطه..... 13

I-9 . المركبات العضوية الكبريتية..... 14

I-10. استعمال المركبات متغايرة الذرات كمثبطات للتآكل في الأوساط الحامضية..... 15

II- طرق دراسة سرعة التآكل: **25**

II-1. الطريقة الوزنية..... 25
2- منحنى الاستقطاب الكهروكيميائي (E) i=f..... 26
2-1-أ- الاستقطاب التنشيطي..... 26
2-1-ب- الاستقطاب التركيزي..... 28
2-1-ج- الاستقطاب الأومي.....
II-2. 2 . الطرق الغير مستقرة..... 32
1- مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية..... 32
2- مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الإلكتروكيمياوئية..... 34
أ- مقاومة الانتقالRt..... 34
ب- المقاومة الأومية R Ω..... 34
ج- سعة الطبقة المضاعفةC..... 34
د- الدارة الالكتروكيميائية المكافئة..... 34
III- تحليل معطيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية(EIS) **35**
IV- تحليل الأطياف واستخلاص النتائج..... 37
V-دراسة بنية المعادن باستخدام الفحص المجهري..... 37
V -1.المجهر التعديني المستخدم في الفحص المجهري..... 37
V -2. الخواص الميكانيكية للمعادن..... 38
- المراجع العربية..... 39
- المراجع اللاتينية..... 39
الفصل الثاني:المساهمة في تحضير مشتقات المركبات ثنائية ثيول ثيون (dithiole – thiones) وأملاحها المرافقة
II.المساهمة في تحضير مشتقات المركبات ثنائي ثيول ثيون (dithiole-thiones) وأملاحها المرافقة..... **42**
II .1. تحضير مشتقات 1,2-dithiole-3- thiones..... 42
II .1.1. من الهيدروكربونات..... 42
II .2.1. من الأحماض..... 43
II .2. خصائصها العامة..... 43
II .3.الخصائص الطيفية..... 43
1. طيف UV/ VIS طيف المرئي وفوق البنفسجي..... 43
2. (IR)طيف الأشعة تحت الحمراء..... 43
3. مطيافية الكتلة 44
4. مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN H)..... 45
II .4. الدراسة التحليلية..... 45
II .5. الناقلية..... 46

II .6. الخصائص الكهروكيميائيه..... 46
II .7. فعالية dithiole – thione..... 47
II .8. مركبات dithiole – thione ومشتقاتها الموجودة في الدراسة..... 48
II .9.استعمالاتها..... 50
أ – علميا..... 50
ب – صناعيا..... 50
ج – طبيا..... 50
II .10. المساهمةفي دراسة وتحضير 1,2-dithiole -3- thione ومشتقاتها من الأملاح..... 52
II .10. 1 . المساهمة في تحضير المركبات 1,2-dithiole -3- thione..... 53
1.مبدأ العمل..... 53
2.طريقة العمل..... 53
3.تشخيص المركبات المحضرة..... 53
أ – المركب (A) 53
ب – المركب (B) 54
ج – المركب (C) 54
II .10. 2 . المساهمة في تحضير الكاتيون 3- methylthio-1,2dithiolylium..... 55
1.مبدأ العمل..... 55
2. طريقة العمل..... 55
3.الكاتيونات المحضرة .....
أ– المركب (1A)الأيون المرافق $CH_3SO_4^-$ 55
ب – المركب (2A)الأيون المرافق I^- 55
ج – المركب(1B) الأيون المرافق $CH_3SO_4^-$ 56
د – المركب (2B) الأيون المرافق I^- 56
هـ – المركب (1C) الأيون المرافق I^- 56
II .11. الخلاصة..... 58
المراجع اللاتينية..... 59
الفصل الثالث:الدراسة التثبيطية للتآكل الفولاذ في وسط حامضي بالمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4و5
III. المقارنة بين المركبات ثنائي ثيول ثيون في الوسط الحامضي (H_2SO_4 20%+ éthanol12%)..... **63**
III.1. المثبطات..... 63
III.2. التركيب الكيميائي للمعدن المدروس وبنيته المجهرية..... 64
III.3. المحلول..... 65
III.4 . الدراسة الوزنية..... 65

III.5 . الدراسةالالكتروكيميائية..... 67
III.5 .أ. خلية القياس..... 67
III.5 .ب. منحنيات الاستقطاب (طريقة الكمون الثابت) 68
III.5.ج. مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (S.I.E)..... 71
III.6. تأثير التركيز..... 77
III.7.ايزوتارم الامتزاز..... 78
III.8.تأثير شحنة السطح على آلية الامتزاز..... 84
III.9. تأثير درجة الحرارة..... 87
III.10. ايزوتارم لامتزازلمختلف درجات الحرارة..... 98
III.11. التحضيرات المجهرية لبنية المعدن..... 105
III. 12.الخلاصة..... 107
المراجع بالعربية..... 108
المراجع باللاتينية..... 108
الفصل الرابع: الدراسة التثبيطية لتآكل الفولاذ في وسط حامضي للأملاح المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5
IV. الدراسة التثبيطية لتآكل الفولاذ في وسط حامضي($H_2SO_4$20%) للأملاح المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4و5ودراسة المقارنة بينها بفاعلية التثبيط **112**
IV.1. المثبطات..... 112
IV.2 .المحلول..... 113
IV.3 .الدراسة الوزنية..... 113
IV.4 .منحنيات الاستقطاب..... 115
IV.5 .مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (S.I.E)..... 120
IV.6 .تأثير التركيز..... 125
IV.7 . ايزوتارم الامتزاز..... 127
IV. 8.تأثير درجة الحرارة..... 133
IV. 9.المقادير الترموديناميكية لامتزاز..... 154
IV.10.تأثير الفعل المتنافس للهالوجينات..... 157
IV. 1.10. تأثير تركيز KI..... 157
IV. 2.10.تأثير فعل التنافس أو التضافر للمثبط 3-مثيل ثيو-4 - فنيل-،21-ثنائي ثيوليليوم بوجود KI 159
IV. 3.10.تأثير فعل التنافس أو التضافر للمثبط 3- مثيل ثيو-4 - فنيل-،21-ثنائي ثيوليليوم بوجود KI 160
IV. 4.10.تأثير فعل التنافس أو التضافر للمثبط 3-مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2،1-ثنائي ثيوليليوم بوجودKI 161

IV. 5.10..تأثير فعل التنافس أو التضافر للمثبط3-مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2،1-ثنائي ثيوليليوم بوجود KI 163
.تحديد معامل التنافس أو التضافر
IV .6.10 165
IV.11 . دراسة العلاقة الكمية (بنيةالجزئ - نشاطية التثبيط) للمركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" والشاهد "2") 167
IV.11 .1. المبدأ..... 167
IV.11 .2.وسائل المصادقة على النماذج..... 168
IV.11 .3.وسائل تحليل المعطيات..... 169
IV.12 . دراسة العلاقة الكمية (بنيةالجزئ - نشاطية التثبيط) لمشتقاتها من الأملاح في الوسط(الشاهد "2") 173
IV.12 . 1. تأثير الخصائص البنيوية على القدرة التثبيط..... 176
IV.13 . الخلاصة..... 178
المراجع بالعربية..... 179
المراجع باللاتينية..... 179
الفصل الخامس: الفاعلية التثبيطية لمجموعة الأملاح المرافقة 2,1 -ثنائي ثيوليليوم في الوسط الحامضي HCl
V. دراسة الفاعلية التثبيطية لمجموعة الأملاح المرافقة 2,1-ثنائي ثيوليليوم بين الأيون المرافق اليود (I^-) وسلفات المثيل ($CH_3SO_4^-$) المستبدلة في الوضعية 4و5 في الوسط الحامضي HCl **183**
V.1. المحلول..... 183
V.2.الدراسة الوزنية..... 183
V.3.الدراسة الالكتروكيميائية..... 185
V.3.1.دراسة منحنيات الاستقطاب..... 185
V.3.2. دراسة منحنيات Nyquist 190
V.4 . تأثير التركيز..... 195
V.5 . ايزوتارم الامتزاز..... 197
V.6.تأثير درجة الحرارة 203
V.7. ايزوتارم الامتزاز لمختلف درجات الحرارة..... 218
V.8.المقادير الترموديناميكية الامتزاز..... 223
V.9. دراسة العلاقة الكمية (بنيةالجزئ - نشاطية التثبيط) لمشتقاتها من الأملاح في الوسط HCl 1M 225
V.9.1. المبدأ..... 225
V.9.2.وسائل تحليل المعطيات..... 226
V.9.3. تأثير الخصائص البنيوية على القدرة التثبيط..... 229
V.10.الخلاصة..... 231
المراجع باللاتينية..... 232
خاتمة..... 235

قائمة الجداول

الرقم	العنـــوان	ص
	الفصل الاول	
1	المركبات العضوية المثبطة لمعدن الحديد في الوسط القاعدي والمعتدل	14
	الفصل الثاني	
1	الفوائد الطبية لبعض مشتقات 1,2-dithiole -3-thione	51
2	اسم ورمز المركبات المحضرة	52
3	شرح الحزم الطيفية لمختلف المركبات dithiole – thione ومشتقاتها الموجودة في الدراسة المحضرة عن طريق مطيافية IR	57
	الفصل الثالث	
1	التركيبة الكيميائية للفولاذ الكاربوني X52 مقدرة بالنسبة المئوية الوزنية	64
2	سرعة التآكل وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز المركبات (B .A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد "1" بطريقة فقدان الوزن عند 25°C	66
3	المقادير الألكتروكيميائية وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز المركبات ثنائي ثيول ثيون (C.B. A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الشاهد "1"مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C	70
4	المقادير الألكتروكيميائية وفعالية التثبيط المحسوبة انطلاقا من Rt لمختلف تراكيز المركبات (C .B. A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد "1" مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعةالألكتروكيميائيةعند 25°C	75
5	معامل الارتباط R^2 لامتزاز المثبطات (C .B. A) لتآكل الفولاذ الكابوني في الوسط الحامضي الشاهد"1"	82
6	معامل الارتباط R^2 و K_{ads}، K_L لامتزاز المثبطات (A) ، (B) ، (C) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"1"	83
7	تأثير درجة الحرارة على المثبط (A) في الوسط الحامضي الشاهد"1 "	90
8	تأثير درجة الحرارة على المثبط (B) في الوسط الحامضي الشاهد"1 "	91
9	تأثير درجة الحرارة على المثبط (C) في الوسط الحامضي الشاهد"1 "	92
10	طاقات التنشيط $\Delta Ha°$،$\Delta Sa°$ ، Ea للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" في غياب ووجود تراكيز المثبطات(A) ، (B) و(C)	98

11	قيم معامل الارتباط (R^2) لنماذج ايزوتارم الامتزاز للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة للمثبطات (A) ، (B) و(C)	99
12	المقادير الترموديناميكية للمثبطات (A)، (B) ، (C) لمختلف درجات الحرارة في الوسط الشاهد"1"	103
	الفصل الرابع	
1	سرعة التآكل و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" عند 25°C	114
2	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" مستنتجة من منحنيات الا ستقطاب عند 25°C	119
3	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط المحسوبة انطلاقا من Rt لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 1A. 2A) لتأكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الألكتروكيميائية عند 25°C	124
4	معامل الارتباط R^2 لامتزاز المثبطات (1A) ، (2A) ، (2B) ، (1B) ، (1C) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2"	130
5	معامل الارتباط R^2 و K_L ، K_{ads} لامتزاز المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) لتآكل الفولاذ الكا ربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2"	132
6	تاثير درجة الحرارة على المثبط (1A) في الوسط الحامضي الشاهد"2"	137
7	تاثير درجة الحرارة على المثبط (2A) في الوسط الحامضي الشاهد"2"	138
8	تاثير درجة الحرارة على المثبط (1B) في الوسط الحامضي الشاهد"2"	139
9	تاثير درجة الحرارة على المثبط (2B) في الوسط الحامضي الشاهد"2"	140
10	تاثير درجة الحرارة على المثبط (1C) في الوسط الحامضي الشاهد"2"	141
11	طاقات التنشيط ΔH°_a . ΔSa° ، Ea للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" في غياب ووجود تراكيز المثبطات(1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C)	147
12	قيم معامل الترابط (R^2) لنماذج ايزوتارم الامتزاز للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" في مختلف درجات الحرارة للمثبطات و مختلف تراكيز المثبطات	149
13	قيم K_{ads} و المقادير الترموديناميكية ΔG_{ads} و ΔH_{ads} و ΔS_{ads} للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" في غياب ووجود تراكيز المثبطات(1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B)، (1C)	155
14	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيزKI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C	158
15	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز المثبط (1A)لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C	159
16	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز المثبط (2A)لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي	161

	الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C	
17	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز المثبط (1B) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C	162
18	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز المثبط (2B)لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C	164
19	قيم Sθ للمثبطات (2B. 1B. 2A. 1A)	166
20	المردود التجريبي و النظري و المعاملات الكيميائية الكوانتية للمركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" + الشاهد "2")	170
21	الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (Tafel)	170
22	قيم 1/Rt التجريبية و النظرية و المعاملات الكيميائية الكوانتية للمركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" و الشاهد "2")	172
23	الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (نتائج مطيافية الممانعة)	172
24	المردود التجريبي والنظري والمعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")	173
25	الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (Tafel)	174
26	قيم 1/Rt التجريبية والنظرية والمعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")	175
27	الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية والتركيز للاملاح حسب (نتائج مطيافية الممانعة)	175
28	الأربتالات الطاقوية للمثبطات [(A) ، (B) ، (C) ، (1A) ، (1C) ، (2B) ، (1B) ، (2A)]	177
	الفصل الخامس	
1	سرعة التآكل و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B . 1B. 2A . 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M عند 25°C	184
2	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي HCl 1M مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C	189
3	المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط المحسوبة انطلاقا من Rt لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط HCl 1Mمستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الألكتروكيميائية عند25 °C	194
4	معامل الارتباط R2 لكل امتزاز للمثبطات (1A) ، (2A)، (1B)، (2B) ، (1C) لدراسة سرعة التآكل الفولاذ الكاربوني في HCl 1M	200
5	معامل الارتباط R^2 ،K_L ، K_{ads} لامتزاز للمثبطات (1A) ، (2A)، (1B) ، (2B) ، (1C) لدراسة سرعة التآكل الفولاذ الكاربوني في HCl 1M	202
6	تأثير درجة الحرارة على المثبط (1A) في الوسط الحامضي HCl 1M	207
7	تأثير درجة الحرارة على المثبط (2A) في الوسط الحامضي HCl 1M	208

8	تأثير درجة الحرارة على المثبط (1B) في الوسط الحامضي HCl 1M	209
9	تأثير درجة الحرارة على المثبط (2B) في الوسط الحامضي HCl 1M	210
10	طاقات التنشيط $\Delta H°_a$، $\Delta Sa°$ Ea للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط HCl 1M	217
11	قيم معامل الارتباط (R2) لنماذج ايزوتارم الامتزاز للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة للمثبطات (1A) ، (2A)، (1B) ، (2B)	218
12	المقادير الترموديناميكية ΔG_{ads} و ΔH_{ads} و ΔS_{ads} وK_{ads} للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط HCl 1M في غياب ووجود تراكيز المثبطات للمثبطات (1A) ، (2A)، (1B)، (2B)	223
13	المردود التجريبي و النظري و المعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقاتها ثنائي ثيول ثيون من الأملاح في الوسط HCl 1M	227
14	الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (Tafel)	227
15	قيم 1/ Rt التجريبية و النظرية و المعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقات ثنائي ثيول ثيون من مشتقاتها من الأملاح في الوسط HCl 1M	228
16	الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (نتائج مطيافية الممانعة)	229
17	الأربتالات الطاقوية للمثبطات [(1A) ، (1C) ، (2B) ، (1B) ، (2A)]	230

قائمة الأشكـال

الرقم	العنـــوان	ص
	الفصل الأول	
1	نموذج يبين حالة امتزاز جزيء عضوي مشحون	13
2	الإثارة الجيبية لكمون المسرى	33
3	نموذج يبين حالة معدن متآكل	35
4	دار ة بسيطة مكافئة لخلية الكتروكيميائية "الكترود-وسط"	36
	الفصل الثالث	
1	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد "1" لمختلف تراكيز المثبط (A)	69
2	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد "1" لمختلف تراكيز المثبط (B)	69
3	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد "1" لمختلف تراكيز المثبط (C)	69
4	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" لمختلف تراكيز المثبط (A)	73
5	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد " 1" لمختلف تراكيز المثبط (B)	74
6	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد "1" لمختلف تراكيز المثبط(C)	74
7	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (A) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"1": (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	77
8	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (B) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"1": (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	77
9	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (C) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"1": (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	78
10	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)، (B) ،(C)	79
11	ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)، (B) ،(C)	80
12	ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)، (B) ،(C)	80
13	ايزوتارم الامتزاز El-Alwado للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)، (B) ،(C)	80
14	ايزوتارم الامتزاز Freundlish للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)، (B) ،(C)	81
15	ايزوتارم الامتزاز Flory Huggins للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 للمثبطات (A)، (B) ،	81

	(C)	
16	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"1 " للتركيز 10^{-} $4.754 \times {}^{5}M$ من المثبط (A)	87
17	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"1" للتركيز $10^{-5}M$ $4.457 \times$ من المثبط (B)	88
18	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"1 " للتركيز 10^{-} $3.009 \times {}^{5}M$ من المثبط (C)	88
19	ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (A)	100
20	ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد االمثبط (B)	101
21	ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (C)	102
	الفصل الرابع	
1	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1A)	116
2	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2A)	116
3	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1B)	117
4	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2B)	117
5	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1C)	118
6	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1A)	121
7	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2A)	121
8	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1B)	122
9	منحنى Nyquits لفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2B)	122
10	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2"لمختلف تراكيز المثبط (1C)	123
11	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (1A) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2" : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	125
12	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (2A) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2": (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و(3) مطيافية الممانعة	125
13	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (1 B) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2" : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	126
14	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (2B) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2": (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	126
15	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (1C) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2" : (1) فقدان الوزن، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	127

16	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (1B ، (2B)،(1C)	127
17	ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ،(1C)	128
18	ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (1B) ، (2B) ،(1C)	128
19	ايزوتارم الامتزاز El-Alwado للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A) ، (2A)، (1B)، (2B) ،(1C)	129
20	ايزوتارم الامتزاز Freundlish للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)، (2B) ،(1C)	129
21	ايزوتارم الامتزاز Flory Huggs للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A)،(2A) ، (1B)،(2B) ،(1C)	130
22	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 10^{-5}M x 2.972 من المثبط (1A)	134
23	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 10^{-} ^{5}M x 2.842 من المثبط (2A)	134
24	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 10^{-5}M x 2.852 من المثبط (1B)	135
25	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 10^{-} ^{5}M x 2.730 من المثبط (2B)	135
26	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 10^{-} ^{5}M x 2.615 من المثبط (1C)	136
27	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (1A)	150
28	ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (2A)	151
29	ايزوتارم الامتزازLangmuir و Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (1B)	152
30	ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (2B)	153
31	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (1C)	154
32	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI	158

33	منحنى استقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI 1.486×10^{-5}M+ من المثبط (1A)	160
34	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI 1.421×10^{-5}M+ من المثبط (2A)	161
35	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI 1.427×10^{-5}M+ من المثبط (1B)	163
36	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2"لمختلف تراكيز المركب KI 1.365×10^{-5}M+ من المثبط (2B)	164
37	منحنى تغير المردود التجريبي والمردود النظري المحسوب بطريقة MLR للمركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" + الشاهد "2")	171
38	منحنى تغير قيم 1/ Rt التجريبية والنظريةالمحسوب بطريقة MLR للمركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" + الشاهد "2")	172
39	منحنى تغير المردود التجريبي والمردود النظري المحسوب بطريقة MLR لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")	174
40	منحنى تغير قيم 1/ Rt التجريبية والنظريةالمحسوب بطريقة MLR لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")	176
	الفصل الخامس	
1	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1A)	186
2	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (2A)	186
3	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1B)	187
4	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (2B)	187
5	منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 فيالوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1C)	188
6	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1A)	191
7	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1B)	191
8	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (2A)	192
9	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M مختلف تراكيز المثبط (2B)	192
10	منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1C)	193
11	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (1A) بدلالة التركيز في الوسط HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	195
12	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (2A) بدلالة التركيز في الوسط HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	195
13	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (1B) بدلالة التركيز في الوسط HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	196
14	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (2B) بدلالة التركيز في الوسط HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة	196
15	تغير الفعالية التثبيطية للمركب (1C) بدلالة التركيز في الوسط HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و	197

	(3) مطيافية الممانعة	
16	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A) ، (2A)، (1B)،(2B) ، (1C)	197
17	ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A) ، (2A)، (1B)،(2B) ، (1C)	198
18	ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)،(1C) (2B)	198
19	ايزوتارم الامتزاز El-Alwado للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)،(2B) ، (1C)	199
20	ايزوتارم الامتزاز Freundlish للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)،(2B) ، (1C)	199
21	ايزوتارم الامتزاز Flory Huggs للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)،(2B) ، (1C)	200
22	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في HCl 1M للتركيز 2.972×10^{-5}M من المثبط (1A)	204
23	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في HCl 1M للتركيز 2.842×10^{-5}M من المثبط (2A)	204
24	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في HCl 1M للتركيز 2.852×10^{-5}M من المثبط (1B)	205
25	منحنى تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في HCl 1M للتركيز 2.730×10^{-5}M من المثبط (2B)	205
26	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (1A)	219
27	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (2A)	220
28	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (1B)	221
29	ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (2B)	222
30	منحنى تغير المردود التجريبي والمردود النظري المحسوب بطريقة MLR لمشتقات ثنائي ثيول ثيون من الأملاح في الوسط 1M HCl	227
31	منحنى تغير قيم 1/ Rtالتجريبية والنظريةالمحسوب بطريقة MLR لمشتقات ثنائي ثيول ثيون من الأملاح في الوسط HCl 1M	229

قائمة المنحنيات

الرقم	العنـــوان	ص
	الفصل الأول	
1	منحنيات Evans لطبيعة المثبطات	10
2	منحنيات الاستقطاب وفق الإحداثيات نصف اللوغاريتمية مستقيمات (Tafel)	28
3	منحنى الاستقطاب مع تشكل تيار حدّي نتيجة وجود استقطاب تركيزي	30
4	منحنى الاستقطاب $i = f(E)$	31
5	تحديد تيار التآكل icor اعتمادا على المستقيمات Tafel	31
6	منحنى Nyquist لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكتروكيميائية	35
7	منحنى Bode المكافئ للدارة المبينة في الشكل (8)	36
	الفصل الثالث	
1	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في : (1): الشاهد" 1 "، (2): الشاهد" 1 " + 4.754×10^{-5}M ، (3) : الشاهد" 1 "+ 7.131×10^{-5} M ، (4) : الشاهد" 1 "+ 9.508×10^{-5} M ، (5) : الشاهد" 1 " + 11.886×10^{-5} M	94
2	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1): الشاهد" 1 " ، (2): الشاهد" 1 " + 4.754×10^{-5} M ، (3) : الشاهد" 1 "+ 7.131×10^{-5} M ، (4) : الشاهد" 1 "+ 9.508×10^{-5} M ، (5) : الشاهد" 1 " + 11.88×610^{-5} M	95
3	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :(1) : الشاهد"1 " ، (2): الشاهد"1 "+ 4.457×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"1 " + 6.6×810^{-5} M (4) : الشاهد"1 " + 8.914×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"1 " + 11.14×210^{-5} M	95
4	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1): الشاهد"1 " ، (2): الشاهد"1 "+ 4.457×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"1 " + 6.68×10^{-5} M ، (4): الشاهد "1" + 8.914×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"1 " + 11.142×10^{-5} M	96
5	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :(1) : الشاهد"1" ، (2): الشاهد"1 " + 3.009×10^{-5}M ، (3) : الشاهد"1 " + 4.514×10^{-5}M ، (4) : الشاهد"1 " + 6.019×10^{-5}M ، (5) : الشاهد"1 " + 7.523×10^{-5}M	96
6	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1): الشاهد"1 "، (2): الشاهد"1 " + 3.009×10^{-5}M ، (3) : الشاهد"1 " + 4.514×10^{-5}M ، (4) : الشاهد"1 " + 6.019×10^{-5}M ، (5) : الشاهد"1 " + 7.523×10^{-5}	97
7	منحنىVan'tHoffللنظام (الشاهد"1")+ ثنائي ثيول ثيون((A) و(B) ، (C))	105
	الفصل الرابع	
1	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في: الشاهد"2"، (2): الشاهد"2"+ 2.972×10^{-5}M ، (3) : الشاهد"2"+ 4.458×10^{-5}M ، (4): الشاهد"2"+ 5.944×10^{-5}M ، (5) : الشاهد"2"+ 7.430×10^{-5}M	142
2	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1): الشاهد"2"، (2): الشاهد"2"+ 2.972×10^{-5}M ، (3) : الشاهد"2" + 4.458×10^{-5}M ، (4) : الشاهد"2"+ 5.944×10^{-5}M ،(5) : الشاهد"2"+ 7.430×10^{-5}M	142
3	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :(1): الشاهد"2"، (2): الشاهد"2" + 2.842×10^{-5}M ، (3) : الشاهد"2"+ 4.263×10^{-5}M ، (4) : الشاهد"2" + 10-5M $5.684\times$ ، (5) : الشاهد"2"+ 7.104×10^{-5}M	143
4	منحنى تغير ln (icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1): الشاهد"2"، (2): الشاهد"2" + 2.842×10^{-5}M ، (3) : الشاهد"2"+ 4.263×10^{-5}M ، (4) :	143

	الشاهد"2" + 5.684×10^{-5}M ، (5) : الشاهد"2"+ 7.104×10^{-5}M	
5	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في : (1): الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2" + 2.853×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 4.280×10^{-5} M ،(4) : الشاهد"2" + 5.706×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 7.133×10^{-5} M	144
6	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل : (1) : الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2" + 2.853×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2" + 4.280×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2"+ 5.706×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 7.133×10^{-5} M	144
7	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في: (1) : الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2" + 2.730×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 4.095×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2"+ 5.460×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 6.825×10^{-5} M	145
8	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل : (1) : الشاهد"2" ، (2) : الشاهد"2" + 2.730×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 4.095×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2"+ 5.460×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 6.825×10^{-5} M	145
9	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :: الشاهد"2"، (2): الشاهد"2" + 2.616×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 3.924×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2" + 5.231×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 6.539×10^{-5} M	146
10	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل: (1): الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2" + 2.616×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 3.924×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2" + 5.231×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 6.539×10^{-5} M	146
11	منحنى Van 't Hoff(للشاهد "2"+ تراكيز المثبطات (1A)، (2A) ، (1B) ، (2B)، (1C)	157
	الفصل الخامس	
1	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :(1) : HCl 1M ، (2): HCl 1M + 1.458×10^{-5} M ، (3) : HCl 1M + 1.486×10^{-5} M ، (4) : HCl 1M + 2.972×10^{-5} M ، (5) : HCl 1M + 5.944×10^{-5} M ، (6) HCl 1M + 7.430×10^{-5} M	211
2	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1) : HCl 1M ، (2): HCl 1M + 1.458×10^{-5} M ، (3) : HCl 1M + 1.486×10^{-5} M ، (4) : HCl 1M + 2.972×10^{-5} M ، (5) : HCl 1M + 5.944×10^{-5} M ، (6) HCl 1M + 7.430×10^{-5} M	212
3	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :(1) HCl 1M ، (2): HCl 1M + 4.263×10^{-5} M ، (3) : HCl 1M + 1.421×10^{-5} M ، (4) : HCl 1M + 2.842×10^{-5} M ، (5) : HCl 1M + 5.684×10^{-5} M ، (6): HCl 1M + 7.104×10^{-5}M	212
4	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1) HCl 1M ، (2): HCl 1M + 4.263×10^{-5} M ، (3) : HCl 1M + 1.421×10^{-5} M ، (4) : HCl 1M + 2.842×10^{-5} M ، (5) : HCl 1M + 5.684×10^{-5} M ، (6) : HCl 1M + 7.104×10^{-5} M	213
5	منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :(1) HCl 1M ، (2) : HCl 1M + 4.280×10^{-5} M ، (3) : HCl 1M + 1.427× 10-5 M ، (4) : HCl 1M + 2.853×10^{-5} M ، (5) : HCl 1M + 5.706×10^{-5} M ، (6) HCl 1M + 7.133×10^{-5} M	213
6	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1) HCl 1M ، (2): HCl 1M + 1.427× 10-5 M ، (3) : HCl 1M + 2.853×10^{-5} M ، (4) :	214

	4.280×10^{-5} M + HCl 1M : (5) ، 5.706×10^{-5} M+ HCl 1M : (6) ، 7.133×10^{-5} M+ HCl 1M	
214	منحنىArrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في : (1) : HCl 1M ، (2): $1.365\times$ 10-5 M+ HCl 1M : (3) ، 2.730×10^{-5} M+ HCl 1M : (4) ، 4.095×10^{-5} M + HCl 1M : (5) ، 5.460×10^{-5} M+ HCl 1M : (6) ، 6.825×10^{-5} M+ HCl 1M	7
215	منحنى تغير ln(icor/T) بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :(1) : HCl 1M ، (2): $1.365\times$ 10-5 M+ HCl 1M : (3) ، 2.730×10^{-5} M+ HCl 1M : (4) ، 4.095×10^{-5} M + HCl 1M : (5) ، 5.460×10^{-5} M+ HCl 1M : (6) ، 6.825×10^{-5}M+ HCl 1M	8
223	منحنى Van 't Hoff للوسط HCl 1M + تراكيز المثبطات (1A)، (1B) ، (2B) ، (2A)	9

قائمة الإختصارات والرموز

V	سرعة تآكل العينة
V_a	سرعة تفاعل الأكسدة
V_c	سرعة تفاعل الأرجاع
k_a	ثابت تفاعل الأكسدة
k_c	ثابت تفاعل الأرجاع
ΔGa^*	الأنتالبية الحرة النشطة لتفاعل المصعدي
ΔGc^*	الأنتالبية الحرة النشطة لتفاعل المهبطي
I	شدة التيار
I	كثافة التيار
i_a	كثافة التيار الجزئي الأنودي
i_c	كثافة التيار الجزئي الكاتودي
i_o	كثافة التيار المتبادل في حالة الاتزان
i_{cor}	كثافة التيار التآكل في غياب المثبط
E_i	كمون الإلكترود بوجود تيار
E_d	كمون الانحلال
E_{equ}	كمون الاتزان
ΔE	السعة الكمونية المتغيرة
F	ثابت Faraday (965)
F	معامل فيشر
A	معامل الانتقال الشحني $(1 > \alpha > 0)$
H	فوق الجهد
η_r	الاستقطاب الاومي
R	ثابت الغازات المثالية
T	درجة الحرارة المطلقة
a_a ، b_a	ثوابت Tafel الأنودية
a_c ، b_c	ثوابت Tafel الكاتودية
ΔH^0_a	أنتالبية التنشيط
ΔS^0_a	أنتروبي التنشيط

b_L	معامل الامتزاز
Θ	نسبة تغطية المثبط
N	عدد الالكترونات المتبادلة
A	الكتلة الجزيئية
α_c	معامل التحويل الكاتودي
α_a	معامل التحويل الآنودي
E_{corr}	كمون التآكل
E_a	طاقة التنشيط
L	وشيعة
Z	الممانعة
Z_{im}	الجزء التخيلي للممانعة
Z_{Re}	الجزء الحقيقي للممانعة
R_{ct}	مقاومة الانتقال الشحني في غياب المثبط
R'_{ct}	مقاومة الانتقال الشحني في وجود المثبط
R_Ω	مقاومة المحلول
C_o	التركيز في قلب المحلول
Ce	التركيز عند الإلكترود
C_{inh}	تركيز المثبط
GradeC	تدرج التركيز
A	ثابت تجاذب الجزيء الممتز
'A,'B	ثوابت كوانتية
f_{max}	التواتر الأعظمي
C_{dl}	سعة الطبقة المضاعفة في غياب المثبط
C'_{dl}	سعة الطبقة المضاعفة في وجود المثبط
ω	التردد
γs	المراكز الكلية المتاحة
γ	المراكز المحجوزة من طرف المثبط

شدة التيار الأنودي	$(i_+)_{inh}$
شدة التيار الكاتودي	$(i_-)_{inh}$
شدة التيار الحدي	i_L
كمون الهيدروجين	Ph
مقدار قياس التآكل في غياب المثبط	U_o
مقدار قياس التآكل في وجود المثبط	U
ثابت الأتزان الإمتزازي	β
التركيز الاصغري الفعال للمثبط	(cme)
ثابت الإمتزاز	K_{ads}
مساحة العينة المدروسة	S
زمن الغمس	T
الفرق في الوزن لمفقود	Δm
وزن العينة في غياب المثبط	M
وزن العينة في وجود المثبط	m_{inh}
انتالبية الحرة	ΔG_{ads}
انتالبية الامتزاز	ΔH_{ads}
انتروبي الامتزاز	ΔS_{ads}
اللزوجة(Cm^2/sec)	ν
معامل الانتشار(Cm^2/sec)	D
السرعة الزاوية للمسرى الدوار (radian/sec)	Ω
المقاومةالأومية الموافقة $1Cm^2$ (Ω /m^2)	R
شدة كثافة تيار تآكل في وجود المثبط	i_{inh}
مردود التثبيط	R%
معامل التثبيط	γ%
نفاذية المحلول	ϵ_0
ثابت العزل الكهربائي	ϵ
الكترود الكالومال المشبع	ECS

فولاذ كاربوني	X52
عرض الطبقة الحامية	D
معامل هندسي خاص بالإمتزاز	K_c
معامل الإرتباط	R^2
الشحنة المعدومة	$\varphi_{z \cdot Q}$
شحنة الالكترود عند الامتزاز	$Q_{s.t}$
كمون الإلكترود	Q
ثابت الحموضة	Pk_a
كمون المركب الغير مستبدل	°EH
كمون المركب المستبدل	°Ex
معيار إلكتروني للمستبدل	$\sigma(x)$

قائمة الصور

الرقم	العنـــوان	ص
1	البنية الفراغية الجزيئية للمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة	64
2	دارة Randles	72
3	المجهر الضوئي	106
4	البنية الجزيئية للأملاح ،21- ثنائي ثيو ليليوم المستبدلة	112
5	صور المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة في 1M HCl	210

قائمة الملاحق

الرقم	العنـــوان	ص
1	صورة مجهرية للمعدن ي الوسط الشاهد "1" عند 25°C	242
2	صورة مجهرية للمعدن ي الوسط الشاهد "1" بوجود المركب (C)	242
3	صورة المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (1A)	243
4	صورة المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (2A)	244
5	صورة المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (1B)	245
6	صورة المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (2B)	246
7	جدول Fisher	247
8	طيف تحت الحمراء للمركب (2A)	248
9	طيف تحت الحمراء للمركب (1A)	249
10	طيف تحت الحمراء للمركب (A)	250
11	طيف تحت الحمراء للمركب (B)	251
12	طيف تحت الحمراء للمركب (1B)	252
13	طيف تحت الحمراء للمركب (1C)	253
14	طيف تحت الحمراء للمركب (C)	254
15	طيف تحت الحمراء للمركب (2B)	255

المقدمة العامة

تستخدم الفلزات في الحضارة الحديثة لتصنيع العديد من الأشياء التي تتباين كثيرا من حيث أحجامها، فقد تكون صغيرة للغاية مثل شفرة الحلاقة، وقد تبلغ من حيث الكبر مبلغ الهياكل والمسنمات المفصلية. في جميع الحالات فإن الخواص التآكلية للفلزات لها أهمية قصوى جنبا إلى جنب مع صفاتها الميكانيكية، كالصلابة والصلادة في تحديد مجال استخداماتها الهندسية. وأيا كان مجال خدمة المنشأ الفلزي سواء في الجو أو في باطن الأرض أو حتى تحت مياه البحار فان هذا المنشأ يستطيع القيام بعمله بأمان طالما أن عملية انهياره كنتيجة لتفاعله مع الجو المحيط لم تسر إلى حد بعيد.

التآكل من العوامل البالغة الأهمية في الصناعات الكيماوية، فهو عادة المسبب الرئيسي للكثير من المتاعب التي تجابه عمليات التشغيل في خطوط الإنتاج لتلك الصناعات، وهو غالبا المسؤول عن الأعطال وتوقف الإنتاج، ولكن التآكل ليس لغزا غير مفهوم ولا معروف من حيث الكم أو النوع إلا لهؤلاء الذين لا يحاولون تفهمه والتعرف على العوامل المؤثرة فيه وفقا للأسس العملية فللتآكل شواهد لا تغيب عن بصر أحد فلا يطالعنا يوم دون أن تراه يستشري في المنشآت الفلزية بجد ونشاط، ويجب أن يكون معلوما أن عملية التآكل هي عملية تلقائية طبيعية يتم فيها إعادة الفلزات من صورتها الانتقالية الحرة إلى صورها التالية (الاتحادية، والتي كانت متواجدة عليها أصلا في الطبيعة قبل استخلاصها)، ذلك إن معظم الفلزات تستخلص من خاماتها عن طريق إمدادها بمقدار معين من الطاقة ويتبع ذلك أنها تكون وهي في الحالة المنفردة في مستوى طاقي أعلى مما تكون فيه وهي في صورتها الاتحادية، ووفقا للقانون الثاني للديناميكا الحرارية فإن المآل الأخير هو عودة الفلز المستخلص إلى الصورة التي تملك أدنى مستوى طاقي ممكن، أي العودة من جديد إلى الصورة الاتحادية، وهذه العملية هي ما يسمى التآكل. مما تقدم يتضح أن التآكل هوا لطريق الذي تستعيد به الطبيعة ما اغتصبه منها الإنسان من فلزات كذلك يكون من الواضح أنه ليس من العملي محاولة إيقاف التآكل بصفة نهائية، وأن دور كل متصد لعملية التآكل يتلخص في محاولة الحد من معدل وقوعه.

عادة يفضل دراسة هذه الإجراءات وتلك السبل في مرحلة التصميم وقبل مرحلة التشييد، وعلى الرغم من ذلك فإن مشكلة التآكل سوف تظهر من جديد عندما يبدأ خط الإنتاج في مرحلة التشغيل، وعلى ذلك فإن كل مهتم بالتآكل لا بد أن تكون لديه من المعلومات الأساسية ما يمكنه من ملاحظة كيفية حدوثه، وكيفية قياس معدل وقوعه، والأجهزة اللازمة لذلك، وطرق فحص العينات والنماذج وكيفية تأثير متغيرات التصميم في عملية التآكل، حتى يمكن له تقديم المساعدة المناسبة.

لعل من الواجب الآن إعادة التأكيد مرة أخرى على أن كافة الفلزات والسبائك معرضة لعملية التآكل ولا توجد مادة بعينها تكون مناسبة لكافة التطبيقات والاستخدامات وفي منأى عن عملية التآكل، فعلى سبيل المثال فلز الذهب والمعروف بمقاومته المتميزة للتآكل الجوي، نجد أنه سريع التآكل والذوبان إذا ما تلامس مع الزئبق عند درجات الحرارة الاعتيادية، وعلى النقيض من ذلك نجد أن فلز الحديد لا يتأثر بفعل الزئبق، ولكنه سرعان ما يصدأ في الهواء الجوي، ولكن لحسن الحظ يوجد عادة العديد من الفلزات والسبائك الفلزية التي تستطيع أن تؤدي عملها بنجاح في أوساط محددة. أيضا فان هناك العديد من السبل المتوفرة والمعروفة الآن، والتي يمكن بها السيطرة على التآكل وتقليص حجم المشكلة.

يعرف التآكل بأنه تلف للمعدن نتيجة تفاعله كيميائيا او كهروكيميائيا مع الوسط المحيط به .

وعرفه العلماء بأنه ظاهرة معقدة درست علميا عام 1830. في جميع المجالات الفيزيائية والكيميائية والالكتروكيميائية، وأثبت بأنها تعتمد اعتمادا كليا على الخصائص الميكانيكية للمعدن .

السبب الرئيسي في التآكل هو عدم ثبات أو استقرار المعادن في حالاتها النقية وبسبب تأثير الطاقة الحرة فإن المعادن تميل للعودة إلى حالتها الأصلية من خلال عمليات التآكل.

لقد أصبح هذا الأخير مشكلة العصر، فهو السبب في خسائر سنوية تقدر بالملايين، بل ببلايين الدولارات، وخاصة بعد التطور الحاصل في تقنيات إنتاج الطاقة، فلقد ظهرت في السنوات الأخيرة مشاكل التآكل حتى في منتجات الطاقة النووية والمفاعلات النووية.

ولأن الفولاذ هو أهم المعادن وأكثرها استعمالا في الصناعة خاصة البترولية منها، فإنه الأكثر عرضة لهذه الظاهرة، وسهل التأكسد في الهواء وقابل للتآكل في وجود المحاليل الحامضية والمؤكسدات.

إن جميع دول العالم، وخاصة الدول الصناعية، تتخذ الإجراءات الضرورية لمنع التآكل أو الحماية منه أو إزالة آثاره .

لقد تم استعمال عدة طرق للحد من التآكل سواء على مستوى تغيير المعدن أو على مستوى تغيير الوسط الأكال وذلك بإضافة مركبات تسمى المثبطات، التي هي أكثر الطرق استعمالا، وخاصة المثبطات العضوية التي أعطيت لها أهمية كبيرة في الآونة الأخيرة، وكانت لها نتائج جيدة على تثبيط تآكل الفولاذ، كما أن مثبطات التآكل المستعملة في محلول حمض HCl ومحلول حمض H_2SO_4 والتي تحوي ذرتي الكبريت والأزوت أعطت نتائج معتبرة، والتي تكون طبقة عضوية واقية على سطح المعدن.

في عملنا هذا حاولنا الاهتمام بتحضير مركبات عضوية كبريتية وأملاحها المرافقة، ثم درسنا فعالية تثبيطها في الأوساط الحامضية بمختلف الطرق الكيمائية والالكتروكيميائية وفي شروط عملية مختلفة وفق المخطط التالي :

الفصل الأول : ركزنا فيه على الدراسة النظرية والحركية للتآكل وللمثبطات العضوية، ولكل الطرق والتقنيات العملية المعمول بها، كما تطرقنا إلى استعراض بعض الدراسات السابقة بالمثبطات العضوية في الأوساط الحامضية HCl وH_2SO_4.

الفصل الثاني : وصفنا فيه طريقة تحضير مركباتنا العضوية وأملاحها المرافقة المستعملة كمثبطات، هي مركبات 2,1- ثنائي ثيول-3- ثيون ثلاثية الكبريت المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة أريل أو مجموعة ميثوكسي فينول وأملاحها المرافقة 2,1-ثنائي ثيوليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أو سلفات المثيل ($CH_3SO_4^-$) في الوضعية 4 أو5.

الفصل الثالث : درسنا فيه الفاعلية التثبيطية للمركبات 2,1- ثنائي ثيول-3- ثيون ثلاثية الكبريت المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة أريل أو مجموعة ميثوكسي فينول، في وسط حمض الكبريتيك قمنا فيه بما يلي :

- استعمال طريقة فقدان الوزن كطريقة أولية لإعطاء الفكرة الأولية لمعدل تثبيط المركبات.
- دراسة التفاعلات الأنودية والكاتودية والطبقة المضاعفة (سطح – معدن)عن طريق رسم منحنيات الاستقطاب ومنحنيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية.
- لمعرفة آلية الامتزاز وسلوك المركبات على سطح المعدن رسمنا عدة نماذج للايزوتارم الامتزاز وحددنا النموذج الملائم، لكل مركب. كما حسبنا المقادير الترموديناميكية للامتزاز.
- استعملنا درجة الحرارة كعامل فيزيائي خارجي للمركبات 2,1- ثنائي ثيول-3- ثيون ثلاثية الكبريت المستبدلة في الوضعية 4 لمعرفة مدى تأثيرها على فعالية التثبيط وسلوك المثبط، كما حسبنا من خلال منحنياتها المقادير الطاقوية لهذا التفاعل.
- لتحديد ومعرفة مدى الجدوى من معالجة وصقل السطح ميكانكيا باليد والتعرف على هيئة السطح قبل و بعد كل تجربة استعملنا مجهرا ضوئيا معنيا من نوع Ziess .

الفصل الرابع : قمنا بدراسة الفعالية التثبيطية للأملاح المرافقة 2,1- ثنائي ثيوليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أ و سلفات المثيل($CH_3SO_4^-$) المستبدلة في الوضعية 4 أو5 بمجموعة أريل أو

مجموعة ميثوكسي فينول بنفس الطرق والدراسة واستعمال الحرارة كما في الفصل الثالث يكمن الاختلاف فقط في إضافة :

- دراسة فعل التنافس أو التضافر الهالوجيني بإضافة المركب KI إلى الوسط حمض الكبريتيك بتواجد الأملاح المرافقة 2,1- ثنائي ثيوليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أو سلفات المثيل ($CH_3SO_4^-$) المستبدلة في الوضعية 4. لزيادة وتحسين الفاعلية التثبيطية.

الفصل الخامس :تطرقنا فيه إلى محاولة التعرف على تغيير طبيعة الوسط الأكال على فعالية وسلوك تثبيط المثبطات السابقة، فدرسنا الفاعلية التثبيطية لمجموعة الأملاح المرافقة 2,1- ثنائي ثيوليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أو سلفات المثيل ($CH_3SO_4^-$) المستبدلة في الوضعية 4 و 5 في الوسط الحامضي HCl، بنفس الطرق والأجهزة المستعملة، والدراسات الحركية والترموديناميكية المنجزة في الفصل الثالث.

الفصل الأول :

دراسة طرق وإمكانية تثبيط المثبطات للتآكل في الأوساط الحامضية

تمهيد:

التآكل كلمة لها مدلول كبير كونها تمسّ وتؤثّر في كلّ المجالات، حيث أنّها تؤثّر في المعادن والمواد كالسيراميك والبوليمرات والزّجاج والإسمنت.

يدخل الحديد في معظم الصّناعات الخفيفة والثّقيلة من صناعة الإبرة وحتّى صناعة الطّائرات والمركبات الفضائية، فهو يستخدم في صناعة الأدوات والسّاعات والسّيّارات والقطارات والمحركات ومختلف وسائل النّقل والجسور والمنشآت، وفي صناعة الأسلحة والسّفن والأفران العالية والمفاعلات النّووية والسّفن الفضائية وكافّة الصناعات التكنولوجية المتطورة، لكنّ هذا المعدن المهمّ كان وما زال معرضا لخطر الصدأ والتآكل الذي هو عدو لدود للحديد.

I- التآكـل:

I-1. كيف يعرّف التآكل؟ :

يعرف بأنّه إنحلال المادة (المعدن) أو تغير خواصه نتيجة التّفاعل مع محيطه . حيث أنّ القوة الدّافعة التي تجعل المعدن يتآكل هي عبارة عن عملية طبيعية تعيد المعدن إلى الحالة التي وجد عليها في الطبيعة أي الحالة الخام [1]. كما يعرف تبعا للنظام الدولي ISO8044 على أنه تأثير متبادل فيزيائي كيميائي بين المعدن والوسط المحيط به، ينتج عنه تغيير في الخواص المميزة للمعدن [2]. ويعرف بأنّه فساد المادة أو خواصها نتيجة تفاعلها مع مؤثرات خارجية أو داخلية، أو هو التّلف النّاتج عن تفاعل مادتين أو أكثر أو مكوناتها في وجود وسط مساعد مثل الحرارة أو الرطوبة [3]. كما يعرف التآكل بأنّه انهيار المنشآت الفلزية بفعل تفاعلها مع الجو المحيط ويتخذ التآكل عدّة صور وهو كثير ما يؤدي إلى توقّف خطوط الإنتاج في العمليات.

من المساوئ الاقتصادية لعملية التآكل يمكن إيجاز ما يلي :

1. ضرورة استبدال الوحدات والمعدّات المتآكلة بأخرى سليمة، وما يصاحب ذلك من فقد العديد من ساعات الإنتاج، إضافة إلى تكاليف الاستبدال.

2. فرط التصميم، ويقصد بفرط التصميم استخدام مزيد من مواد التشييد عمّا هو مطلوب لتحمل الإجهادات الميكانيكية، تحسبًا من عملية التآكل وما يتبع ذلك من زيادة في كمية مواد الإنشاء والتشييد، مما يؤدي إلى ارتفاع تكاليف الأجهزة والوحدات كما يتطلب ذلك إقامة أساسات خاصة كي تتحمّل هذه الوحدات الثقيلة وهذه بدورها تكون عالية التكاليف.
3. ضرورة تطبيق الصّيانات الدّورية الضرورية، كالطلاء وهذا يتطلب تكاليف مستمرة.
4. إيقاف الوحدات الصناعية بصفة دورية لإجراء الصّيانات عليها.
5. تداخل نواتج عملية التآكل مع المنتج الرئيسي مما يؤدي إلى نقص في قيمة المنتج النهائي.
6. النقص في الكفاءة، فمثلا يؤدي فرط التصميم وتراكم نواتج عملية التآكل على السطوح المخصصة لانتقال الحرارة إلى تناقص في معدّل التبادل الحراري في المبدلات الحرارية.
7. فقد المنتجات القيّمة من خزاناتها نتيجة لتسربها خلال ثقوب الخزانات المتآكلة.
8. تعرض الوحدات المجاورة نتيجة انهيار الوحدات المتآكلة.
9. الاحتياج إلى مزيد من الطاقة لضخّ الموانع داخل الأنابيب نتيجة زيادة مقاومة الاحتكاك بفعل الزيادة في درجة خشونة سطح الأنابيب الدّاخلية بفعل التآكل.

وهناك بعض المساوئ الاجتماعية والتي قد تسبّبها عملية التآكل وأهمها :

1. **ما يتعلق بالأمان والسلامة** : فإنّ الانهيار المفاجئ للوحدات الصّناعية والمنشآت بفعل التآكل قد يتسبب في اشتعال النيران وحدوث الحرائق ووقوع الانفجارات وإطلاق الأبخرة والمواد السّامّة، مما قد يؤدي إلى وقوع العديد من الإصابات والوفيات.
2. **ما يتعلق بالصّحة** : فإنّ تسرب المنتجات من الوحدات المتآكلة يؤدي إلى تلوث البيئة وتعرض الصّحة العامة للخطر.

3. **ما يتعلق بافتقار المصادر الطبيعية للمواد الخام والفلزات** : فإعادة بناء وتشييد وحدات جديدة بدلا من المتآكلة يستوجب استنفاذ المصادر الطبيعية لهذه الفلزات، كما يتطلب استهلاك كميات كبيرة من الوقود لتصنيع هذه الوحدات. وأخيرًا فإنّ مظهر الوحدات المتآكلة لا يسرّ العين. وبطبيعة الحال فإنّ كلا من المساوئ الاجتماعية السابقة لها انعكاسات اقتصادية.

ولعلّه من الواضح الآن أنّ هناك العديد من الأسباب التي تستوجب التّصدّي لعملية التآكل.

I-2. مثبطات التآكل :

لقد وصفت المثبطات الكيماوية خطّ الدفاع الأوّل ضدّ التآكل في صناعة البترول. أي شخص يعمل في مجال التأكّد في عمليات الإنتاج بجب أن يكون لديه تفهم كامل للمثبطات، وكيفية استخدامها وما هو المتوقّع منها.

المثبطات هي الكيماوية التي تغطي أو تكّون طبقة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة على سطح المعدن لحمايته من البيئة الملاصقة له [4].

I-2-1. تاريخيا:

يصعب علينا تحديد المرجع الأساسي لاستعمال المثبطات في القديم، لكن المعروف أنّه في قرون سابقة لوحظ أنّ ترسب "الكلس" في قنوات صرف المياه تحول إلى نوع من الحماية غير المقصودة. في 1945 ظهر أقلّ من 30 منشور يدرس التثبيط. وامتدّت الكتابة على التثبيط في الفترة ما بين1945 و1954 في جميع الميادين الصّناعية، خاصة في المجال البترولي، من تكرير بترول ودورات مياه التبريد والمياه الساخنة ومحركات الديازال. وامتدّ تطور الدراسة إلى أبعد الحدود من استغلال العوامل المؤثرة في التثبيط إلى سنة 1970 [5]، وفي وقتنا الحالي لا يمكن أن يحسب العدد من كثرة تنوعها واتساعها [6].

I-2-2. تعريفها:

هو مركب يقلل من حدوث عملية التآكل عند الإضافة بتراكيز صغيرة لإبطاء أو توقيف سرعة التآكل دون التأثير على تركيز العنصر الأكال في الوسط [4]،[6]، [7].

I-2-3. شروط استعمالها:

يستعمل المثبط فقط كأداة أو وسيلة للحماية :

- إمّا كطريقة حماية دائمة للمنشأ في شروط معينة.
- إمّا كحماية مؤقتة للمنشأ خلال فترة زمنية محدّدة.
- إمّا أنْ يكون المثبط مرتبطا بحماية أخرى، كأن يضاف إلى الطلاء و الدهون.

I-2-4. خصائصها:

- إبطاء من سرعة تآكل المعدن دون التأثير على خصائصه الفيزيائية والكيميائية مثل (ضعف المعادن ميكانيكيا بسبب الهيدروجين في الأوساط الحامضية).
- أن يكون مستقرا وثابتا أمام مكونات الوسط الأكال، خاصة المؤكسدات منها.
- أن يكون غير سام، ويضاف بكميات قليلة.
- أن لا يكون مكلفا للاقتصاد.

I-3. إستعمال المثبطات صناعيا :

من الشائع كان إستعمال المثبطات مختصرا على الجانب النّظري أو على دراسة حجم ثابت، ثمّ توسع الاستعمال إلى مجالات صناعية وميادين عملية مختلفة من بينها نجد :

-معالجة المياه (كالمياه الصّحية والمياه الصّناعية والمياه السّاخنة...الخ).

- في الجانب الصّناعي البترولي يؤثر التآكل على كلّ المنشآت الموجودة في مراحل إستخراج أو تكرير أو تخزين أو نقل البترول ويبقى الحلّ من بين عدة طرق للحماية استعمال المثبطات.
- كذلك عند التنظيف أو المسح بالحمض فهناك مثبطات غازية أو مثبطات تستعمل في الزيوت.
- إستعمال المثبطات في تركيبة الطلاء لتدعيم قوة حماية المعادن [8].

I-4. طريقة تثبيط التآكل :

تتم عملية التثبيط كما يلي:

1- وضع حاجز بين المعادن والوسط الأكال، ويحدث عادة في الأوساط الحامضية حيث تتم عملية الامتزاز على سطح المعدن.

2- وضع شبه حاجز على سطح المعدن، وذلك من خلال تشكّل الأكسيد والهيدروكسيدات، خاصة في الأوساط المعتدلة والقاعدية، ومنه تتشكّل الأملاح التي تساعد على التآكل.

3- وضع حاجز عن طريق التّفاعل مع أحد مكونات الوسط، وخاصة في الأوساط المعتدلة والقاعدية، وهذا ما يوضح أن آلية تثبيط كلّ مركب تعتمد على عدّة جوانب ومعاملات مورفولوجية وآلية وخصائص فيزيائية وكيميائية للوسط مثل pH [8] .

4- حجز المراكز الغير فعالة للسطح :

في هذه الحالة المثبط لا يكون سوى وسيلة لتقليص التفاعلات الجزئية الكاتودية والأنودية على السطح بدون أي تأثير على طاقة التنشيط. هذه الأخيرة تؤدي إلى نقصان سطح التفاعل المتوافق. تأثير الصدأ غالبا يكون هندسيا، دون أن يحفز الممتز على مراكز معينة أي تغطية متعادلة، نسبة تغطية المثبط θ $[\,0 \le \theta \le 1\,]$:

$$\theta = \frac{\gamma}{\gamma s} \quad \text{.....(1)}$$

حيث المراكز المحجوزة من طرف المثبط : γ

المراكز الكلية : γs المتاحة للتشبع [8].

شدّة كثافة التيار الأنودي والكاتودي المُقيسة في الشروط التجريبية على الالكترود معدني في وجود و غياب مثبط.

$$[\,i\pm\,]_{inh} = (1-\theta)\ i\pm \quad \text{..... (2)}$$

I-5. ايزوتارم الامتزاز: قوانين تغير كمية الممتز بدلالة التركيز المثبط يمكن أن توصف :

I-5-1.قانونLangmuir: ثوابت السرعة الكيماوية لتفاعل التحول الشحني للأنود والكاتود لا تتعلق بنسبة التثبيط θ حيث أنّه لا يوجد تجاذب بين المركب الممتز والسطح.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = BCi \quad \text{.....} (3)$$

ثابت الاتزان للامتزاز: β

نسبة تغطية بالمثبط : θ

تركيز المثبط: Cí

I–5–2. قانون Temkin: الطاقة الحرّة للامتزاز للمركب هي دالة خطّية مع θ.

الثوابت الكيميائية للسرعة هي بدلالة θ فهناك تجاذب أو تنافر مع العنصر الممتز

والمعادلة تعطي : $\frac{e^{a\theta}-1}{1-e^{(-a(1-\theta))}} = aCi$ ..... (4)

حيث : a = ثابت تجاذب الجزيء الممتز، و $0.2 \leq \theta \leq 0.8$ [7]

طريقة توضيح فعالية المثبط : عدّة طرق متبعة لتوضيح فعالية المثبط إمّا:

- نسبة التثبيط $R\%$: U◦ $R\% = \frac{U^\circ - U}{U^\circ} 100$ .....(5)

أين U◦ هي قياس للتآكل: [فقدان وزن، شدّة تيار...إلخ] في غياب المثبط، U في وجود المثبط .

–معامل التثبيط γ% : هو الذي يفرق بين فاعلية المثبطات عندما يكون مرتفعا .

$$\gamma = \frac{U^\circ}{U} \quad \text{.....}(6)$$

إمّا عن طريق التركيز الأصغري الفعال (Cme) : وهو يعبر عن فعالية أحد العناصر المكونة للنظام كالسرعة العظمى مثلا [8] .

I–6 . تصنيف المثبطات:

يمكن تصنيفها حسب ما يلي:

I–6 – 1. مجالات التطبيق:

غالبا نصنف المثبطات على حسب مجال استعمالها على النحو التالي:

1. في وسط أيوني:

أ- **وسط أيوني حامضي:** تستعمل في هذه الأوساط لتمنع الهجوم الكيمياوي على الفولاذ عند عملية المسح أو التنظيف من الصدأ بالنسبة للأوساط الصناعية البترولية حيث تضاف للسائل.

ب-**وسط أيوني متعادل:** وتخصّ مراقبة وحماية دارات الماء للتبريد.

ج- **في وسط عضوي:**

كمية كبيرة من المثبطات تستعمل في الزيوت للمحركات وفي محطّات الوقود، فهذه السوائل تحتوي غالبا على جزيئات من الماء وأصناف أيونية تحرض على التآكل.

2. المثبطات للطلاء: مثل الصبغة الملونة في نسيج الحيوانات غير عضوية والتي لعبت دورًا هامًا فيها.

3. المثبطات للطور الغاري: غالبا ما تكون عبارة عن مركبات عضوية لها ضغط بخار عال خصوصًا بعض الأمينات، هذه المركبات تمتز على سطح المعدن للحماية من التآكل الجوّي وكمثال على ضغطه الجوي 1.3×10^{-3} Pa في درجة حرارة المحيط. ومن جهة أخرى نستعمل بسهولة مركبات مثل سليكاجال لتخفيض نسبة الرّطوبة في الجوّ عند التغليف لتجنب التآكل الجوّي [9].

I-6 - 2. عن طريق التفاعلات الجزئية:

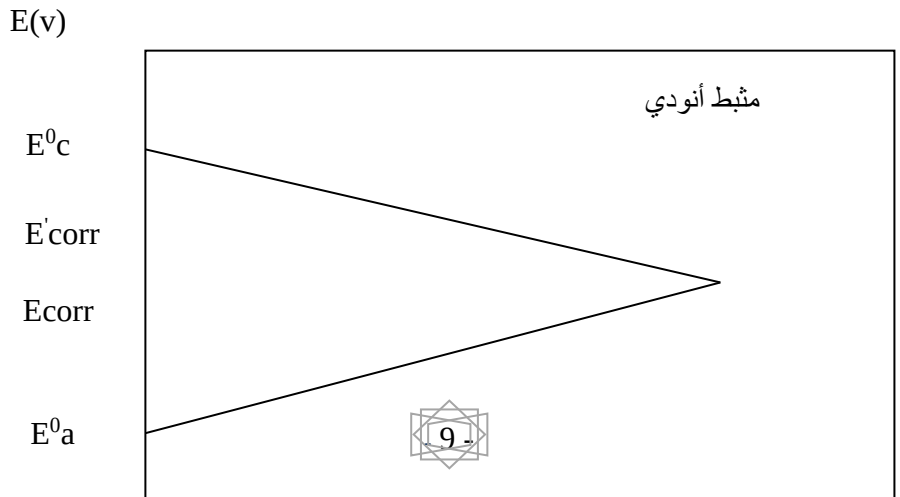
على حسب تأثير المثبطات على التفاعلات الالكتروكيميائية ينقسم دورها إلى ثلاثة أجزاء :

أ- **المثبطات الأنودية** : هي مثبطات تعمل على تخفيض كثافة التيار الجزئي الأنودي وتزيح كمون التآكل في الاتجاه الموجب.

ب- المثبطات الكاتودية : بالعكس تخفض كثافة التيار الجزئي االكاتودي وتزيح كمون التآكل في الاتجاه السالب.

ج- المثبطات المختلطة : تخفض كثافة التيار للتفاعلين معًا، مع تغيير طفيف في كمون التآكل.

ويتضح من خلال منحنيات (Evans) [10] .



Log(i)

المنحنى .1. منحنيات Evans لطبيعة المثبطات

I-7 . البنية الفراغية للجزئ المثبط:

من بين المثبطات في وسط حامضي نجد عددا كبيرا من المركبات العضوية، خاصة الأروماتية منها وذات السلاسل الكربونية الخطّية والحلقية اضافة إلى الجزيئات الكبيرة والضخمة، التي تمتز على سطح المعدن وتخفض وتبطئ من حدّة التآكل. فعاليتها التنشيطية تتعلق ببنيتها الفراغية وتركيزها في الوسط. الجزيئات العضوية المستعملة

كمثبطات تحتوي على جزء منها غير قطبي كاره للماء نسبيًا كبير يتكون أساسًا من جزئيات الكربون، الهيدروجين وجزء آخر قطبي محبّ للماء يتكون من عدّة مجموعات وظيفية مثل NH_2 (الأمين)،SH (الميركابتن)، OH (هيدروكسي)، COOH (كاربوكسيل)، PO_4 (فوسفات)، ومشتقاتها ترتبط بالسطح عن طريق هذه المجموعات الوظيفية والجزء غير القطبي الضخم، يثبت جزئيًا على المراكز الفعّالة للسطح.

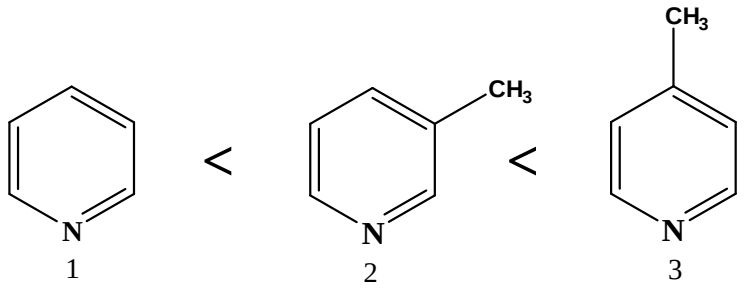
هذه الظاهرة ليست مختصرة على الأوساط الحامضية فقط، بل حتى الأوساط المعتدلة و الأطوار الغازية.

I-7-1.تأثير الكثافة الإلكترونية :

المثبطات في الأوساط الحامضية تخضع إلى امتزاز كيميائي، خاصة بالنسبة للذّرات الوظيفية التي تميل الى تشكل روابط مع المعدن بإعطائه الإلكترونات، وهكذا يكون المثبط فعّالا. من أجل سلسلة من المركبات العضوية التي تختلف من ناحية الذرة الوظيفية المتغايرة فإنّ فعالية المثبط تتناسب عكسيا مع كهرو ساليبية الذرة الوظيفية وتتزايد بهذا الترتيب :

$$O < S < Se < P$$

بنية الجزيء غير القطبي تؤثر على سعة الكثافة الإلكترونية للذّرة المتغايرة، فمثلا إذا ثبتنا في الوضعية 4 و 3 للبيردين جزيء CH_3 . مثيل فإنّ الكثافة الإلكترونية للأزوت تزيد بفعل المنح، وهذا ما يسهل الترابط مع المعدن، و يوضح ترتيب قابلية التثبيط للبيريدين.



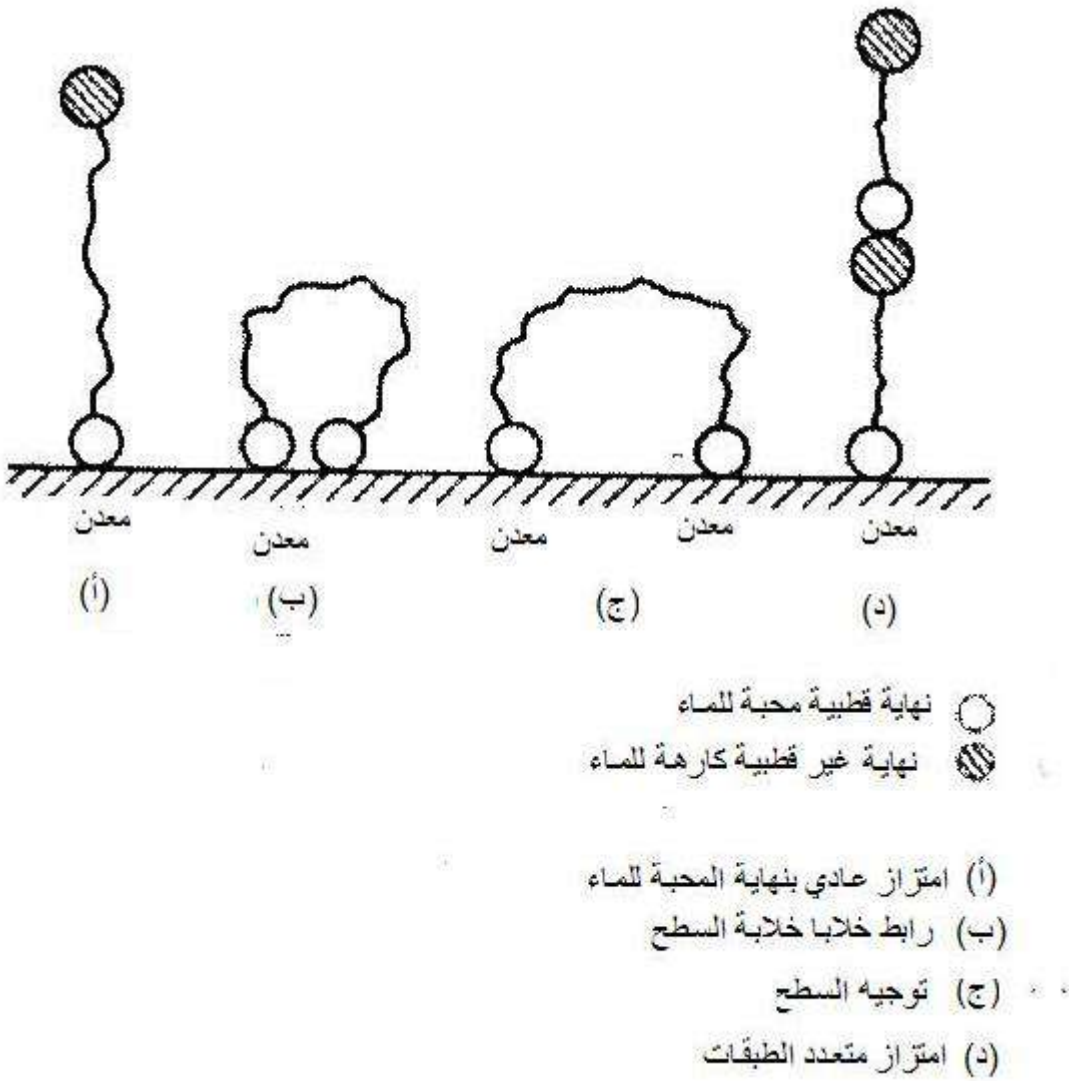
المخطط(1): **ترتيب قابلية تثبيط البيريدين**

غالبًا ما تتواجد عوامل أخرى تؤثر على البنية الفراغية وتأثيرها على زيادة التثبيط والامتزاز على السطح، فهذا لا يعني أنّ هناك ترابط طرديًا، ففي بعض الحالات تشكل طبقة مضاعفة من المثبط على السطح وهذا ما يسمى بالتثبيط الثّنائي [9].

I-7 -2. تأثير شحنة السطح:

على العكس ما قيل على الجزيء العضوي المشحون، فإنّ فاعلية امتزاز الجزيء العضوي المتعادل تصل إلى أقصاها بجوار كمون الشحنة المعدومة وذلك لأنّ :

- قابلية لتبلل السطح تكون في أدنى قيمة عند هذا الكمون.
- عندما تتواجد الطبقة الأيونية، فإن جزيئات المركبات العضوية تنزاح وتستبدل بجزئيات الماء الموجودة في المحلول، حيث ثابت كهربائي كبير ينتج لتواجد الحقل الكهربائي [8].



الشكل(1):**نموذج يبين حالة إمتزاز جزيء عضوي مشحون** [8]

I-8. المثبطات الخاصّة بالحديد وخلائطه:

بصفة عامة كلّ معدن لديه مجموعة من المركبات تعتبر كمثبطات خاصّة به تعطيه حماية وفعالية جيدة فمثلا نجد بالنسبة للنّحاس مشتقات الأزوت صالحة في جميع الشروط التجريبية، أمّا بالنسبة لمعدن الحديد في الوسط القاعدي أو المتعادل فمعظم المثبطات دونت في الجدول التالي :

الجدول(1): المركبات العضوية المثبطة لمعدن الحديد في الوسط القاعدي والمعتدل

المركبات المثبطة	المعدن
أمين دسم متعدد الأمين	فولاذ (XC 35)
الأمينات الدهنية/ متعدد الأمين	فولاذ (XC 35)
حمض الفسفوريك/ فوسفونات	فولاذ (XC 35)
الكيل أمين	Fe الحديد (99.99%)
أمين دسم/ حمض الفوسفور نيك	فولاذ (4340)
أمين دسم/ أحماض الاكريليك	فولاذ (4340)
فسفونو كربو كسيل	فولاذ (XC 35)
كربو كسيلات	فولاذ
بنزوات	الحديد Fe
فسفونات	فولاذ
بنزايدازول	فولاذ (XC 38)
حمض الفوسفوريك	فولاذ (XC 28)

هذه المثبطات تعطي حماية وفعالية جيدة لمعدن الحديد في الأوساط القاعدية والمعتدلة [7،12]، كما أنّ هذه المثبطات تحتوي على ذرة مغايرة من O.P.S.N قابلة لإعطاء زوج إلكتروني للمعدن لحمايته.

I-9 . المركبات العضوية الكبريتية:

هي أقلّ إستعمالا من المركبات الأزوتية في مجال التثبيط، لكن تستعمل خاصة تحت درجة حرارة مرتفعة. السلبية في استعمال هذه المركبات في الوسط الحامضي هو انطلاق H_2S، الذي يحفز على انطلاق H_2 الذي يؤدي إلى هشاشة المعدن.

معظم هذه المركبات العضوية الكبريتية تمتز كيميائيا وفي بعض الأحيان فيزيائيا. كما أنّ نسبة تثبيط هذه المركبات تتناسب طرديًا مع ارتفاع درجة الحرارة واستقرار المركب. تستعمل في جميع مجالات استعمال المركبات الأزوتية مثل مجالات الصناعية البترولية ومجال تنظيف وصقل المعادن بالأحماض [8].

المركبات الأكثر شيوعا: مشتقات الثيوري NH_2-CS-NH_2

- الميركابتن (R S H)
- المركبات سلفونيوم (RR'R S)
- المركبات السلفوأكسيد (RR' S O)
- المركبات الثيوسيانات (RSCN)
- المركبات الثيازول (C_3 H_3 NS)

I-10. إستعمال المركبات متغايرة الذرات كمثبطات للتآكل في الأوساط الحامضية:

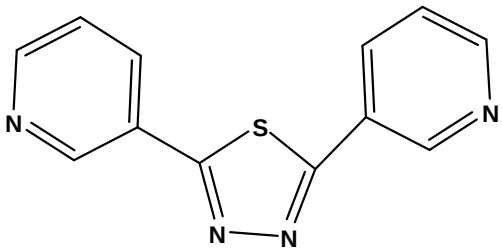
المثبطات هي مواد كيميائية عضوية، معدنية أو عضو معدنية تضاف بتراكيز قليلة إلى الوسط الأكال. لإبطاء أو التقليل من سرعة التآكل [3]،[4]،[13].

طريقة التثبيط تعتبر خطّ الدّفاع الأوّل في المنشآت المعدنية التي تحتك مع الأوساط الأكالة، وتعتبر المركبات الأوكسيجينية والأزوتية والكبريتية هي الأكثر استعمالا في المنشآت البترولية والأوساط الحامضية، إذْ أنّ حجم جزيء من المركبات واحتوائها على مجموعات وظيفية وذرّات قطبية مثل N.S.O وروابط غير مشبعة تسمح بامتزاز وتغطية جيدة على سطح المعدن [11]،[13]،[14].

حسب [Machu] فإنّ المركبات ذات ذرة كبريت في الوسط حمض الكبريتيك تعطي نسبة تثبيط جيدة. فقد وصلت النسبة إلى 90% بتركيز 10^{-3}M أمّا[Hackerman] فيقول أنّ كلما كان المركب يحتوي على ذرة أزوت فإنّ نسبة التثبيط ترتفع في الوسط الحامضي مثل حمض كلور الماء. أمّا رأي [Every] و [Riggs] أنّه كلّما إحتوى المركب على ذرة أزوت وكبريت معًا كان أكثر فعالية في التثبيط [11].

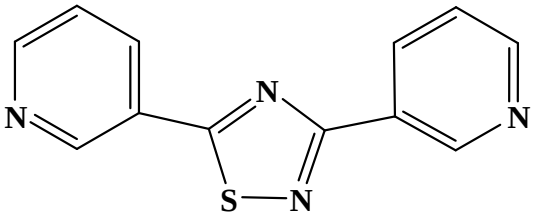
بهدف الربط بين البنية الفراغية للجزيء وإحتوائه على ذرّات قطبية متغايرة والفعالية التثبيطية ضدّ التآكل حصرنا مجموعة من المركبات كانت لها فاعلية عالية في التثبيط في الوسطين الحامضين، H_2SO_4 و HCl فمثلا نجد المركبين 4،5

أعطيا فاعلية تثبيطية عالية وصلت إلى 96.8%، 98.3% و 96.8%، 97.1% في الوسطين HC1 1M و H_2SO_4 0.5M على الترتيب وكانا ذا طبيعة مختلطة في الوسط الأوّل وكاتودية في الوسط الثّاني. أمّا دراستهما التثبيطية فتمّت بالاعتماد على الطريقة الوزنية والطرق الإلكتروكيميائية المتغيرة والثّابتة وذلك حسب [Bentiss] وآخرون [16].



2,5-di(pyridin-3-yl)-1,3,4-thiadiazole

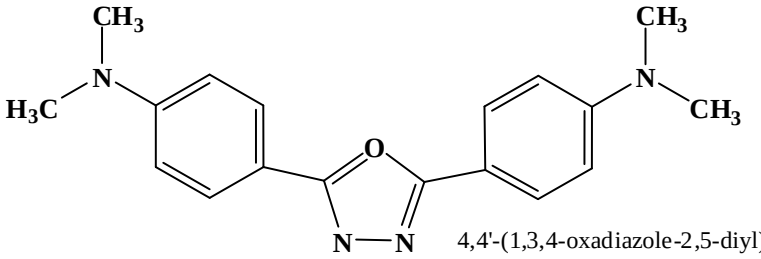
3-PHT
4



3,5-di(pyridin-3-yl)-1,2,4-thiadiazole

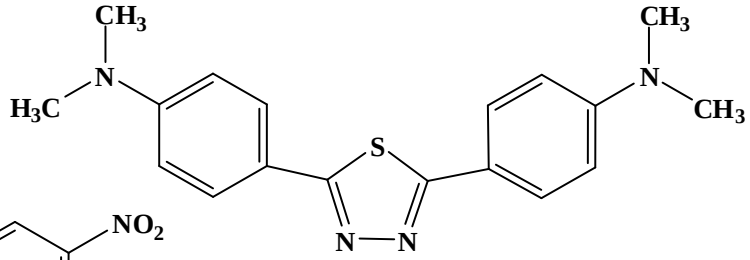
3-PTHD
5

لكن مع باحث آخر [17] درس مجموعة مركبات من **6−13** ذات وظائف كيميائية مختلفة وذّرات مغايرة مثل O. S. N كمثبطات لتآكل قطعة فولاذ كاربوني في وسط HC1 1M . معتمدين على العلاقة الموجودة بين البنية الفراغية للجزيء، الكثافة الإلكترونية وزيادة معدّل التثبيط. مستعينين بالطريقة النظرية لنمذجة الجزيئات (QSAR). لحساب المعاملات الطّاقوية لتأكيد فعالية المثبط.



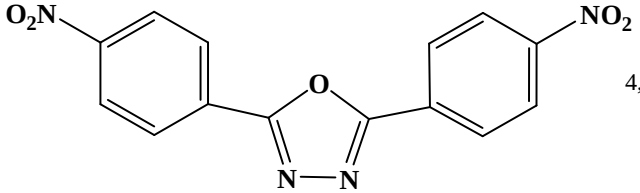
4,4'-(1,3,4-oxadiazole-2,5-diyl)bis(*N*,*N*-dimethylaniline)

6



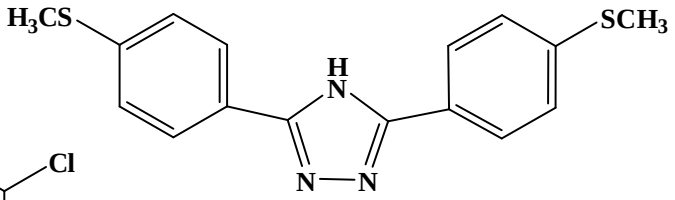
4,4'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl)bis(*N*,*N*-dimethylaniline)

7



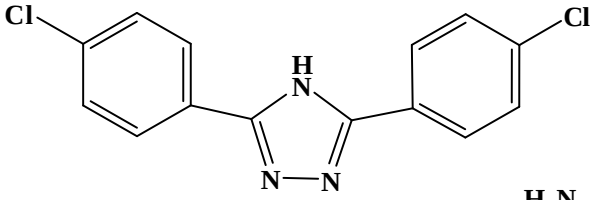
2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole

8



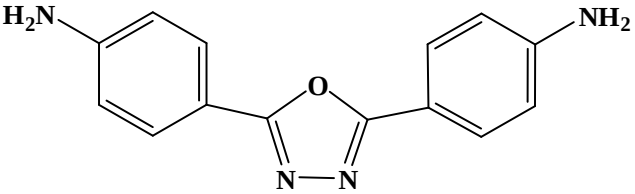
3,5-bis(4-(methylthio)phenyl)-4*H*-1,2,4-triazole

9



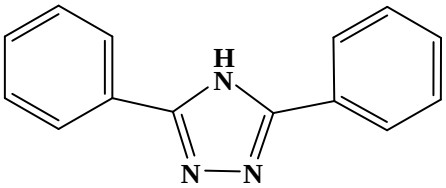
3,5-bis(4-chlorophenyl)-4*H*-1,2,4-triazole

10



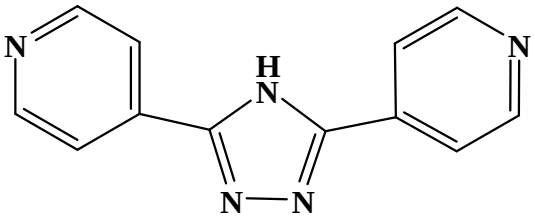
4,4'-(1,3,4-oxadiazole-2,5-diyl)dianiline

11



3,5-diphenyl-4*H*-1,2,4-triazole

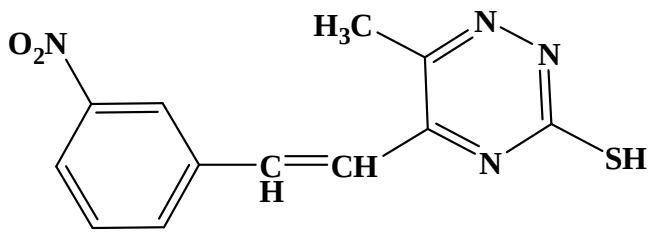
12



3,5-di(pyridin-4-yl)-4*H*-1,2,4-triazole

13

الباحث [Migahed] وآخرون [17] يرون أنّ مركبه 14 المحضر له فاعلية كبيرة ضدّ التآكل في الوسط HCl 12% عند درجة حرارة 50°C باستعمال الطريقة الكيميائية والطرق الإلكتروكيميائية، كما لاحظوا أن زيادة تركيزه تساعد على نقصان التّحلّل الأنودي للفولاذ.

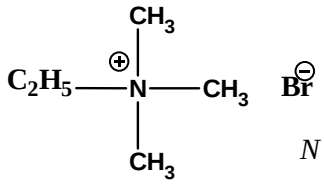


6-methyl-5-(3-nitrostyryl)-1,2,4-triazine-3-thiol

14

أمّا مركب [Elewady] وآخرون [19] في الوسط HCl lM المسمى (ETMAB) أبدى فاعلية تثبيطية تتزايد مع تركيزه وتتناقص مع زيادة درجة الحرارة في المجال (30°C-50°C) وتزيد كذلك بإضافة الهالوجينات($I^-.SCN^-.Br^-$). طبيعة تثبيطه كانت مختلطة وسلوكه اتبع امتزاز Freundlich.

(ETMAB)



N,*N*,*N*-trimethylethanaminium bromide

15

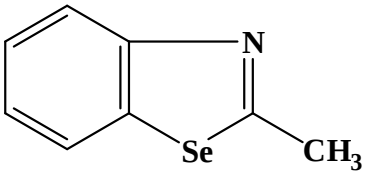
لمعرفة تأثير البنية الفراغية وطبيعة الذّرة القطبية المغايرة في زيادة فعالية تثبيط المركب. درست مجموعة الترايازول ومشتقاتها. و مجموعات أخرى في الوسط الحامضي [2M , 1M] H_2SO_4 بالطرق الإلكتروكيميائية الثابتة والمتغيرة والطريقة الوزنية وكذلك بطريقة نفاذ الهيدروجين من طرف كلّ من [Muralidlaran] وآخرون [19]، [AL-Mayouf] و

آخرون [20]، [Ajmal] و آخرون [21]، [Fouda] و آخرون [22] على الترتيب. فكانت النتائج :

بالنسبة للمجموعة الأولى أثبتت أنّها مثبطات ذات سلوك كاتودي يتبع في إمتزازه Temkin. كما أن فاعلية التثبيط تتغير حسب قطبية الجذر المستبدل الذي يزيد من الكثافة الإلكترونية على المركب الممتز وهذا سلوك موحد في كلا الوسطين.

المجموعة الثانية هي مجموعة ذات مركبات حلقية متغايرة الذرة القطبية من N الأزوت، O أكسجين، S كبريت أو Se سيلنيوم. وجود هذه الذرات ساعدها على الامتزاز على سطح المعدن في الوسط 2M H_2SO_4 اتبعت سلوك Frumkin كما أن فعالية تثبيطها ترتبت كما يلي :

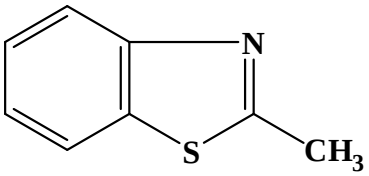
(2-MBS)> (2-MBT)> (2-MBO)> (2-MBl)



2-methylbenzo[*d*][1,3]selenazole

2-MBS

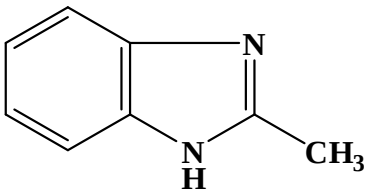
16



2-methylbenzo[*d*]thiazole

2-MBT

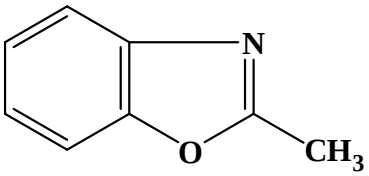
17



2-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole

2-MBI

18

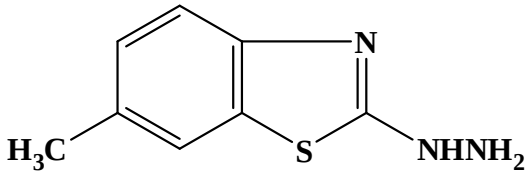


2-methylbenzo[*d*]oxazole

2-MBO

19

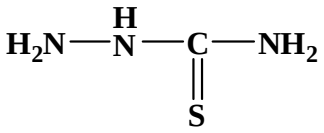
أما المركب **20** تمت دراسته في الوسطين H_2SO_4 lN و HCl lN ولوحظ أن له سلوك تثبيطي مختلط في الوسط الأوّل وكاتودي في الوسط الثاني لكن معدل التثبيط يتغير مع زيادة التركيز ويتناقص مع تيار الإرجاع الهيدروجيني.



2-hydrazinyl-6-methylbenzo[*d*]thiazole

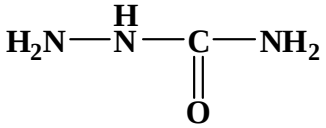
20

وأخير فريق عمل [Fouda] [23] تميزت مجموعتهم من **21–23** بوجود وظائف قطبية مثل C=S و C=O وعدد ذرات الأزوت N غنى هذه المجموعة بالكثافة الإلكترونية ساعدها على الامتزاز بنسبة عالية على سطح المعدن وسلكت سلوك مختلط وحسبت مقادير امتزازها وفقا لايزوتارم Bokris-Swinkels .



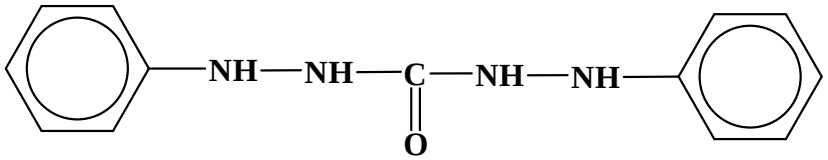
hydrazinecarbothioamide

21



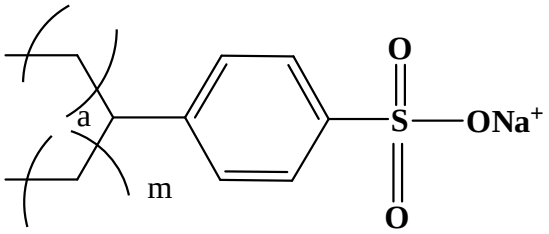
hydrazinecarboxamide

22



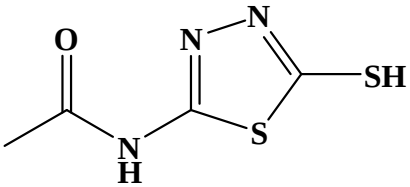
23

الباحث [Maayta] [24] وفريقه درسوا موضوع التآكل وتثبيطه من جانب آخر حيث أخذ بعين الاعتبار وجود الحقل المغناطيسي في الوسط الحامضي HCl 2M وبوجود المثبط **24** وتحت تغيير درجة الحرارة أثبت أن سرعة التآكل تتناقص في وجود الحقل المغناطيسي مع الطّاقة الحرة (ΔG_{ads}) وتزيد كل من طاقة التنشيط (E_a) وثابت الامتزاز (K_{ads}) .



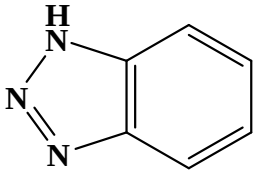
24

النباتات كذلك كان لها دور في تثبيط التآكل فقد درس [Valek] وآخرون [25] المقارنة بين مستخلص نباتي (Azdirachta indical) (AI) والمركبين (BTAH)، (AAMTDA) لتثبيط تآكل قطعة نحاس في وسط H_2SO_4 0.5M وحسبت سرعة التآكل بالطريقة الوزنية والطرق الإلكتروكميائية فكانت نسبة التثبيط (AAMTDA) 92.7% والمستخلص النباتي (Al) 86.4% والمركب (BTAH) 85.5% كما حسبت قيم الطّاقة الحرة (ΔG_{ads})، التي تبين أنّ هذه المثبطات الثلاثة امتزت كيميائيا على سطح المعدن.



N-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)acetamide

26 (AAMTDA)

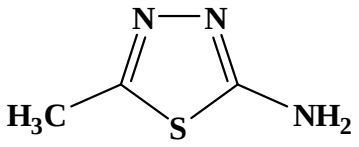


1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole

25 (BTAH)

الباحث[Sadaf Khan] وآخرون [26] كان لهم إثراء في هذا الموضوع كذلك حيث قاموا بتحضير أربعة مركبات أمينيه حلقية غير متجانسة بها ذرة كبريت في وسط حامض

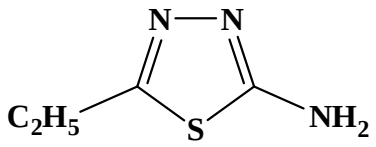
الكبريتيك 20% H_2SO_4 تحت درجة حرارة 378±2°K بطريقة فقدان الوزن وتقنية الاستقطاب، كما لوحظ تعزيز قيم كفاءة التثبيط بإضافة يوديد البوتاسيوم KI . حيث كانت نسبة التثبيط 87% وبعد الإضافة أصبحت 94% للمثبط (APT) الذي كان أفضل مثبط كما أن هذه المثبطات كانت مختلطة وسلكت سلوك Langmuir في امتزازها .



5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine

28

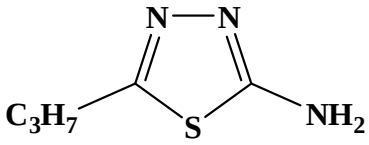
(AET)



5-ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine

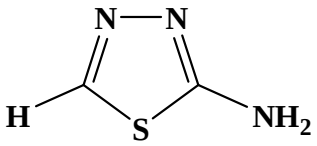
27

(AMT)



5-propyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine

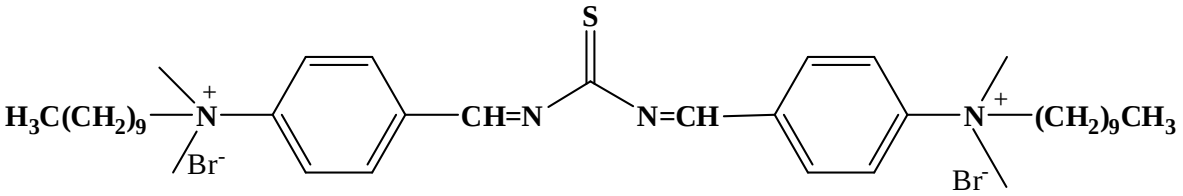
29 (ATP**)**



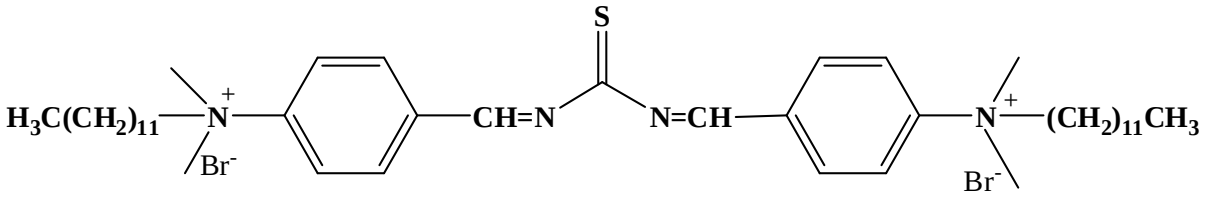
1,3,4-thiadiazol-2-amine

30 (AT**)**

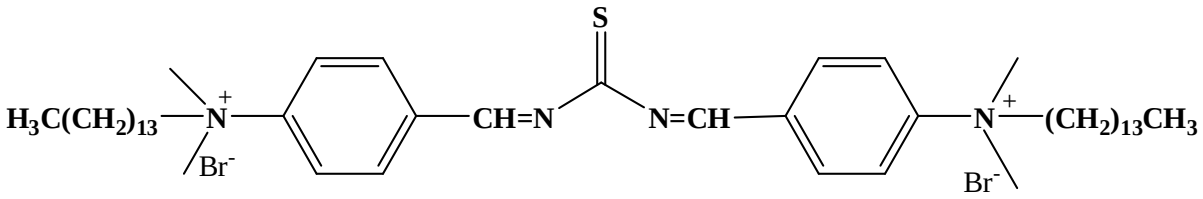
الباحث [M.A.Hegazy] [26] درس في منشوره مركبات ملحية مختلفة البنية الفراغية بها وظيفة C=S كمثبطات للتآكل ذات الصّيغ **31–33** على الترتيب لفولاذ في وسط HCl 1M بجميع الطرق الكيميائية والإلكتروكيميائية سابقة الذكر، وأعطى المركب 14-S-14 الأخير فعالية جيّدة .



31

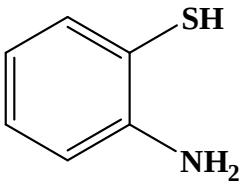


32



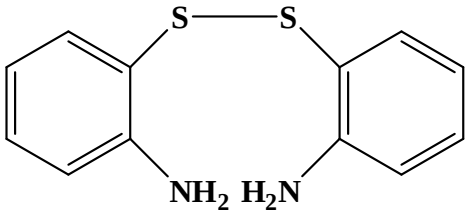
33

المركبات متعدّدة ذرة الكبريت كان لها تأثير واضح في تباطئ سرعة تآكل والتقليل من تحلّل الحديد في الأوساط الحامضية ففي الوسط 1M HCl نجد [Benchekron] [27] وآخرون درسوا المركبين **34**، **35** على التوالي بطريقة فقدان الوزن وتقنية الاستقطاب يبين أنّ المركب الأول ساعد على تقليل تحلّل أكثر من المركب الثاني .



2-aminobenzenethiol

34



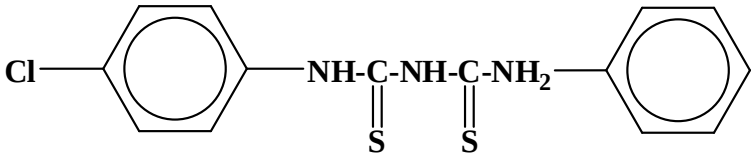
2,2'-disulfanediyldianiline

35

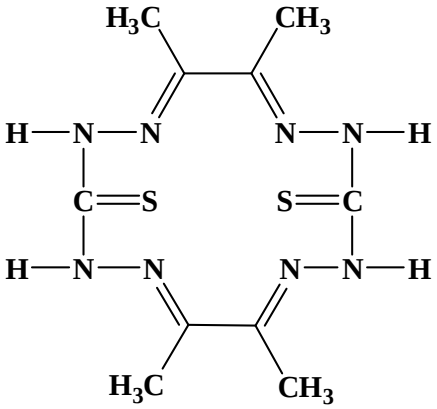
كذلك نجد [Quraishi] [28] وآخرون درسوا هذا النّوع من المركبات في الوسط حامض الكبريتيك 20% H_2SO_4 وأكّدوا أنّ لها فاعلية كبيرة في التثبيط وصلت إلى95% وذلك بكلّ الطرق سابقة الدراسة وحتى بطريقة نفاذ الهيدروجين. كما أنّ المركب (CPDTB)

والمركب (CP) التجاري زادت فاعليتهما بتواجد الملح KI وذلك بفعل التنافس الموجود بين الأيون I^- وأيون المثبط . كما درس [Quraishi] [29]، [30] وآخرون المركب **37** عند 95°C في 20% H_2SO_4 بالطرق السابقة ووجد أنّ له طبيعة تثبيطية مختلطة وفاعليته تزداد بإضافة المركب KI، أمّا المركب المحضّر (ABMT) في الوسط 1N H_2SO_4 بالطّريقة الوزنية وتقنية الاستقطاب، فوجد أنّه مثبط مختلط ويتبع في امتزازه Temkin . ويتأثر بتغير درجة الحرارة. على الترتيب

(CPDTB)

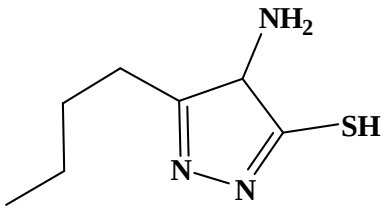


36



(1*E*,5*E*,7*E*,12*E*)-6,7,13,14-tetramethyl-1,2,4,5,8,9,11,12-octaazacyclotetradeca-5,7,12,14-tetraene-3,10-dithione

37 (MTAH)



4-amino-5-butyl-4*H*-pyrazole-3-thiol

38 (ABMT)

كما ذكر [8] في دراسته للفعل التثبيطي للمركبين

2-amino-5thio-1,3,4-thiadiazole و 4-amino-3-thio-1,2,4-triazolidine

لفولاذ في وسط 3M H_2SO_4 أنّ تواجد ذرة الكبريت الموجودة في المركب الثاني زاد من فعالية تثبيط المركب.

عملنا يتجسد في زيادة توسيع دائرة الأبحاث في استعمال المركبات الكبريتية في ميدان دراسة التآكل إلى دراسة مركبات ذات حلقة خماسية متغايرة ثلاثية الكبريت قابلة للاستبدال في الوضعية 4 و 5 بمجموعة أريل أو مجموعة ميثوكسي فينول .

II- طرق دراسة سرعة التآكل:

مهما كانت الطريقة المتّبعة لدراسة سرعة التآكل وفعالية تثبيط المركب العضوي سواء أكانت إلكتروكيميائية أم لا فإنّ الهدف هو معرفة وشرح ظاهرة التآكل وآلية التثبيط وقياس سرعة التآكل ونسبة التثبيط وعدد الإلكترونات المتبادلة خلال الظاهرة [7].

II-1. الطريقة الوزنية :

الإيجابي في هذه الطريقة أنّها بسيطة وسهلة ولا تستدعي وجود أجهزة أو تركيب معين لدراسة سرعة التآكل وفعالية التثبيط . مبدأها يعتمد أساسًا على قياس الفرق في الوزن Δm المفقود من طرف العينة ذات المساحة S خلال زمن معين t لغمس العينة في محلول التآكل تحت درجة حرارة T. سرعة التآكل تحسب :

$$V = \frac{\Delta m}{St} \text{ (mg. cm -2 .h -1)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

- **نسبة التثبيط R% :**

$$R\% = \frac{\Delta m - \Delta m_{inh}}{\Delta m} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

حيث : Δm و Δm_{inh} هي كتل الفرق في الوزن في غياب ووجود المثبط على الترتيب [8].

II-2. الطرق الالكتروكيميائية: [2]

الطرق الالكتروكيميائية لدراسة سرعة التآكل وفعالية المثبط تنقسم إلى نوعين كما يلي:

- الطرق المستقرة.
- الطرق غير المستقرة.

II-2- 1 . الطرق المستقرة:

1- قياس كمون التآكل:

في هذه الطريقة نحدد طبيعة المثبط انطلاقا من تغير كمون التآكل في جهة الأنود أو الكاتود بالنسبة إلى كمون التآكل في غياب المثبط وإذا كان المثبط مختلط فإنّ التغير الطفيف في الكمون لا يلاحظ؟

2- منحى الاستقطاب الكهروكيميائي i=f (E) :

يعرف الاستقطاب الكهروكيميائي η بأنّه الفرق بين كمونات المساري بوجود التيار E_i وبغياب التيار E_d (كمون الانحلال) أي:

$$\eta = E_i - E_d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

يمكن أن نميز عدّة أنواع من الاستقطاب الكهركيميائي: التنشيطي والتركيزي والأومي. ويرافق عملية الاستقطاب دوما ظاهرة الكمون Surtension

2-1-أ- الاستقطاب التنشيطي:

يحدث في حالة التآكل النشط أي في غياب طبقة التخامل العازلة، حيث يرافق تفاعلات الأكسدة والإرجاع الحادثة عند السطح الفاصل معدن/ محلول عملية انتقال في الشحنة، مما يؤدي إلى تغير في الطاقة الحرة، وبالتالي انحراف كمون المسرى عن كمون التوازن E_{eq} بسبب وجود محصلة تيار $i = ia + ic$ حيث ia و ic التيار المصعدي والتيار المهبطي على التوالي وتعطي العلاقة بين التغير في الكمون (أي الاستقطاب) وكثافة التيار المار وفق قانون Bulter-volmer

$$i = i_0 \exp(\alpha nF (E_i - E_d) /RT) - i_0 \exp(-(1 - \alpha) nF (E_i - E_d)/RT) \ldots\ldots (10)$$

حيث: i_0 تيار التبادل الموافق لحالة التوازن، أي عندما تكون محصلة التيار معدومة i=0 وذلك عند تساوي كلّ من ia و ic .

α معامل الانتقال الشحني، ويمثل بشكل تقريبي مكان توضع المعقد أو الشاردة النشطة بين سطح المعدن والمستوي الخارجي Helmholtz، وتعتبر غالبا قيمته مساوية إلى 0.5.

وعند الابتعاد عن حالة التوازن وذلك من أجل $\eta > 0.1$ يهمل أحد الحدين الأساسيين أمام الآخر، وبالاعتماد على السلم النصف لوغاريتمي نحصل على كلّ من الاستقطاب المصعدي والمهبطي وفق العلاقتين التاليتين:

الاستقطاب المصعدي

$$= E_i - E_d = a_a + b_a \log i\eta \quad \text{.....} \quad (11)$$

حيث:

$$b_a = \frac{RT}{\alpha\, n\, F} \quad \text{.....}(13)$$

$$a_a = \frac{-RT}{\alpha\, n\, F}\log i_0 \text{.....}(12)$$

الاستقطاب المهبطي

$$\eta = E_i - E_d = a_b - b_b \log i \quad \text{.....} \quad (14)$$

حيث:

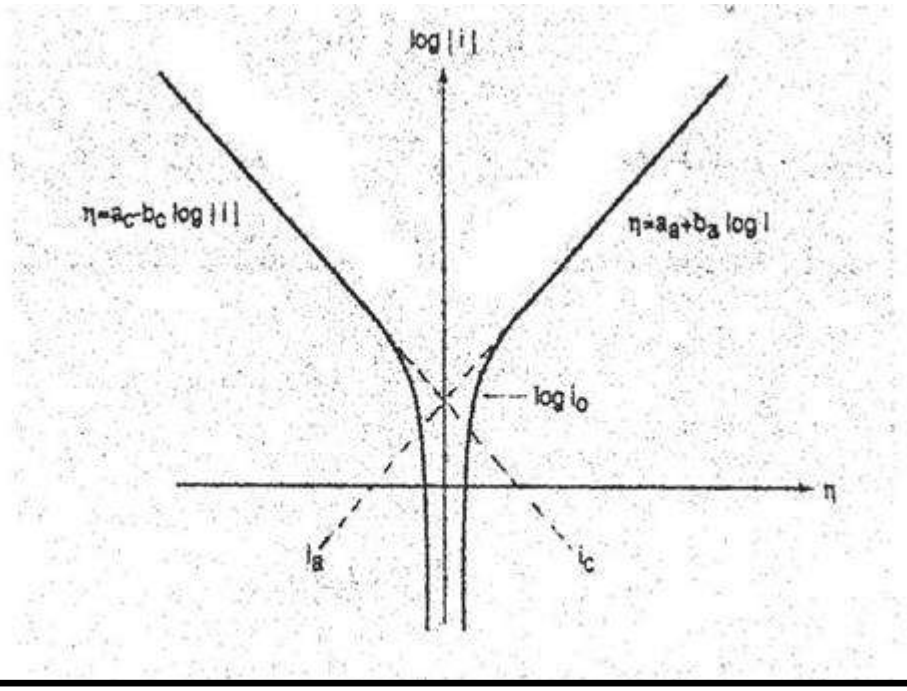
$$b = \frac{RT}{(1-\alpha)\, n\, F} \quad \text{.....}(15)$$

$$a_c = \frac{RT}{(1-\alpha)\, n\, F}\log i_0 \quad \text{.....}(16)$$

كما يمكن انشاء منحنى استقطاب $i = f(E)$ يوضح تصرف المعدن النشط والمتخامل بالاستعانة بمنبع تيار خارجي، حيث نقوم بوساطة محطة كمونية بتغيير الكمون المطبق على المعدن المدروس والمقاس نسبة لمسرى مقارن كمسرى الكالوميل، ونسجل شدة التيار المار بين المعدن ومسرى مقابل من البلاتين وذلك من أجل قيمة للكمون، ومن ثم نرسم منحنى اجمالي $i = f(E)$

تعتبر منحنيات الاستقطاب وسيلة أساسية لدراسة تآكل المعادن في الأوساط المخرشة المختلفة والمبينة خلال الدراسة اللاحقة.

وبرسم العلاقة $\log |i| = f(\eta)$ يلاحظ ظهور فرع مصعدي وآخر مهبطي على شكل مستقيمات تعرف مستقيمات Tafel. كما يوضح المنحنى الموالي:



المنحنى(02) : منحنيات الاستقطاب وفق الإحداثيات نصف اللوغاريتمية مستقيمات(Tafel)

2-1-ب- الاستقطاب التركيزي:

ينتج هذا النوع من الاستقطاب عن اختلاف التركيز عند السطح الفاصل مسرى/محلول والتركيز في قلب المحلول.

يكون الكمون البدائي للمسرى قبل مرور التيار مساويًا إلى E_d :

$$E_d = E^0 + \frac{RT}{n\,F} \ln C_0 \quad .....(17)$$

حيث: C_0 التركيز في قلب المحلول.

وعند مرور التيار يصبح الكمون من أجل كلّ مسرى مساويًا إلى E_i :

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{n\,F} \ln C_e \quad .....(18)$$

حيث: C_e التركيز عند المسرى.

ويكون الاستقطاب الناتج عن تغير التركيز بجوار المسرى مساويًا إلى:

$$= E_i - E_d = \frac{RT}{nF}\ln(C_e\, C_0) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(19)\eta$$

وينعكس الاستقطاب التركيزي على المنحنى $\log |i| = f(\eta)$ بظهور تيار حدي i_L من أجل قيم كمون عالية كما في الشكل (7) لكون عملية الانتشار بطيئة بحيث يمكن اعتبار التفاعل الحاصل عند السطح الفاصل معدن/ محلول قريبة جدًّا من حالة التوازن. وتحدّد شدّة التيار الحدي i_L انطلاقا من التدفق بالانتشار لعنصر تدرج تركيزه grad C وفق العلاقة التالية:

$$i_L = n\,FD \left| \text{grad } C \right| \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(20)$$

ويتعلق i_L بطبقة سمكها δ ممتدّة من سطح المعدن وحتى نهاية منطقة الانتشار حيث يكون انزياح التركيز في هذه الطّبقة عن قلب المحلول أعظميا.وتتناسب i_L عكسيا δ وذلك وفق العلاقة التالية:

$$i_L.\ \delta = \text{Constant} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

وتعطى δ مقدّرة بالسنتيمتر بالعلاقة:

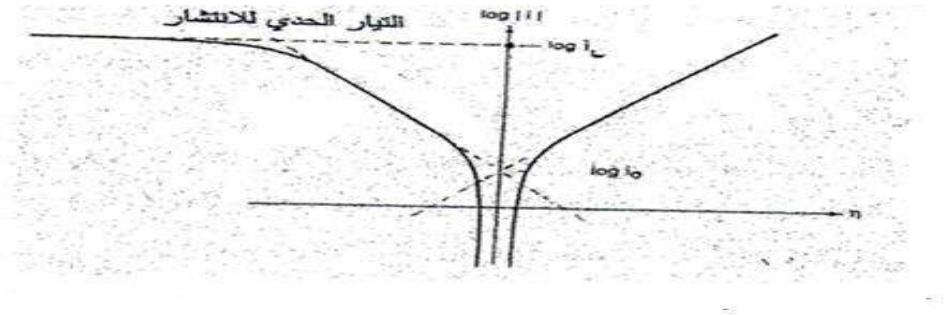
$$\delta = 1.16\, D^{1/3}\, \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

حيث أنّ D: معامل الانتشار (cm^2/sec)

ν: اللزوجة$(cm^2/\ sec)$

Ω: السرعة الزاوية للمسرى الدوار $(radian/sec)$

أي كلما زادة السرعة الزاوية Ω تناقصت السماكة δ، لذا ينصح باستخدام المسرى الدوار للتحريك المحلول. من ناحية أخرى يتناقص الاستقطاب التركيزي بازدياد درجة الحرارة نظرًا لازدياد سرعة الانتشار، فيتناقص الفرق بالتركيز بين قلب المحلول والمنطقة المجاورة لسطح المسرى.



المنحنى (03): منحنى الاستقطاب مع تشكل تيار حدّي نتيجة وجود استقطاب تركيزي

يعود حدوث الاستقطاب الأومي إلى أسباب عديدة منها الناقلية الضعيفة لبعض الالكتروليتات أو إلى تشكل طبقة سطحية على المسرى المستقطب الغير ناقلة، قد تكون صلبة كتشكل الأكاسيد الواقية على المعدن المتخامل أو غازية كتحرر غاز الأوكسجين أو الهيدروجين ويؤدي ذلك الى نشوء مقاومة لدى مرور التيار، حيث يعطى الاستقطاب الأومي ηr بالعلاقة :

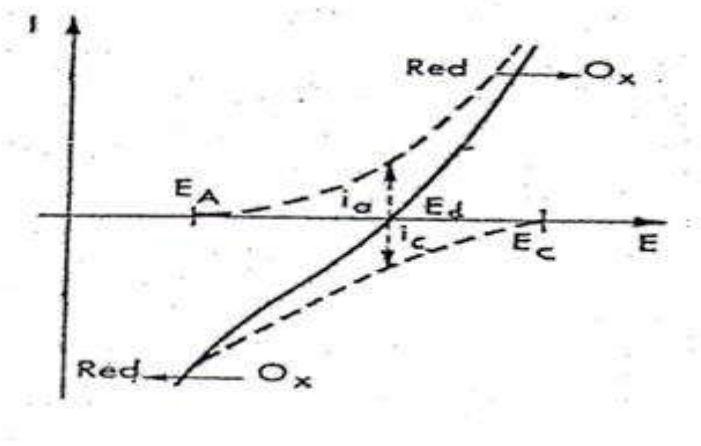
$$R.i = \eta r \quad ..... (23)$$

حيث ηr الاستقطاب الأومي (Volts)

r المقاومة الموافقة إلى $1cm^2$ (Ω/cm^2)

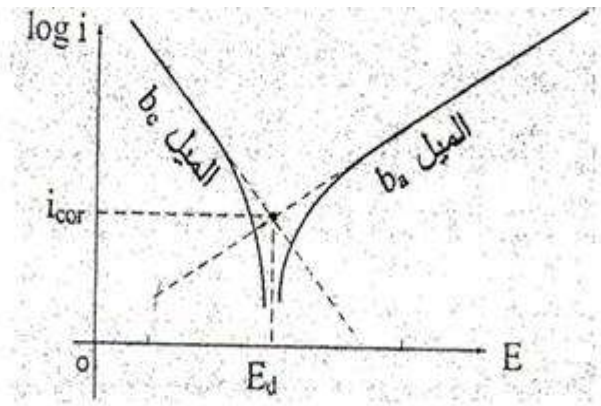
i كثافة التيار (A/Cm^2)

يبين المنحنى (3)الشكل العام لمنحنى الاستقطاب $i = f(E)$ الممثل حالة التآكل النشط ويحدّد عليه كمون الانحلال E_d الموافق لمحصلة تيار إجمالي معدومة $i = 0$



المنحنى (04) : منحنى الاستقطاب i = f(E)

أمّا التآكل i_{cor} فيحدّد من المنحنى $\log |i| = f(E)$ الموضح في المنحنى (5) وذلك عند نقطة تلاقي امتداد مستقيمات (Tafel) مع العمود المقام من E_d



المنحنى (05): تحديد تيار التآكل icor اعتمادا على المستقيمات Tafel

إنّ قيمة تيار التآكل i_{cor} مفيدة حيث تسمح بحساب الضياع من الوزن m (gr) للمعدن المتآكل بدلالة الزمن t (sec) وذلك باستخدام علاقة Faraday

$$m = \frac{A}{n}\frac{icor.S.t}{F} \quad .....(24)$$

حيث A: الوزن الذري للمعدن (gr)

S: سطح المعدن (cm^2)

t: الزمن (sec)

n: عدد الالكترونات المتبادلة

F: ثابت Faraday (96500c/mol).

II -2- 2 . <u>الطرق الغير مستقرة</u>:

1- مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة évolutif وهي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، وتشكل الطبقات على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتظم [33]، تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر (f))

يعطى بالعلاقة:

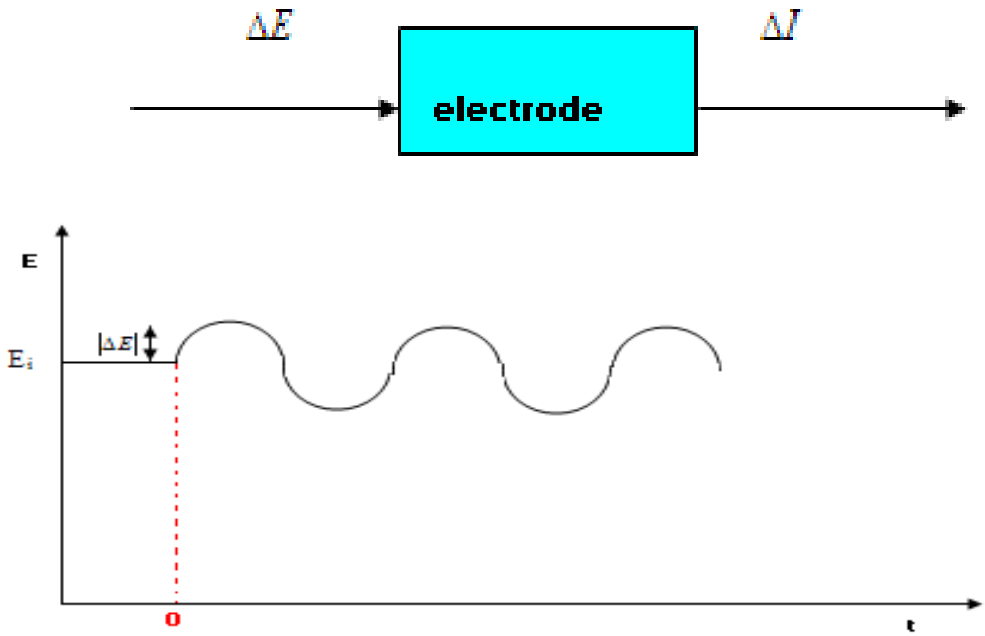
$$\Delta E = |\Delta E| Sin 2\pi f t \text{ . .....(25)}$$

\ΔE\ : سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10 mV.

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي E_i سواء كان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي أو بيل كهربائي.

استجابة المسرى للتغيير الكمون على شكل تغير جيبي في التيار و عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| Sin(2\pi f t - \phi) \text{ .....(26)}$$



الشكل (6): الإثارة الجيبية لكمون المسرى [34]

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad .....(.27)$$

بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كلّ مرّة على قيمة للممانعة Z و التي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im}:

$$Z = Z_{\mathrm{Re}} + iZ_{im} \quad .....(28)$$

– مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب plan complexe وندعو المنحنى الناتج بمنحنى نكويست (Diagramme de Nyquist)

2- مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الإلكتروكيمياوئية:

أ- مقاومة الانتقال Rt:

أثناء تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تحدث عند سطح التماس مسرى/الكتروليت يحدث انتقال للشحنات (الإلكترونات) من وإلى المسرى، وهو انتقال مصحوب بنوع من الإعاقة والمقاومة ندعوها مقاومة الانتقال. يسببها تكون طبقة خمولية، طبقة طلاء، طبقة المثبط...إلخ.

ب- المقاومة الأومية $R\ \Omega$:

هي مقاومة الجزء من الالكتروليت المحصور بين مسرى العمل والمسرى المرجعي، ويتم تقليلها قدر الإمكان بتقريب المسافة بين المسريين السابقين وذلك باستعمال جسر ملحي.

ج- سعة الطبقة المضاعفة C_{dl} :

عند سطح التماس مسرى/ الكتروليت تتكون طبقة مضاعفة من الشحنات، إحدى الطبقتين موجبة الشحنة نتيجة تجمع الشوارد الموجبة القادمة من المحلول بالانتشار.

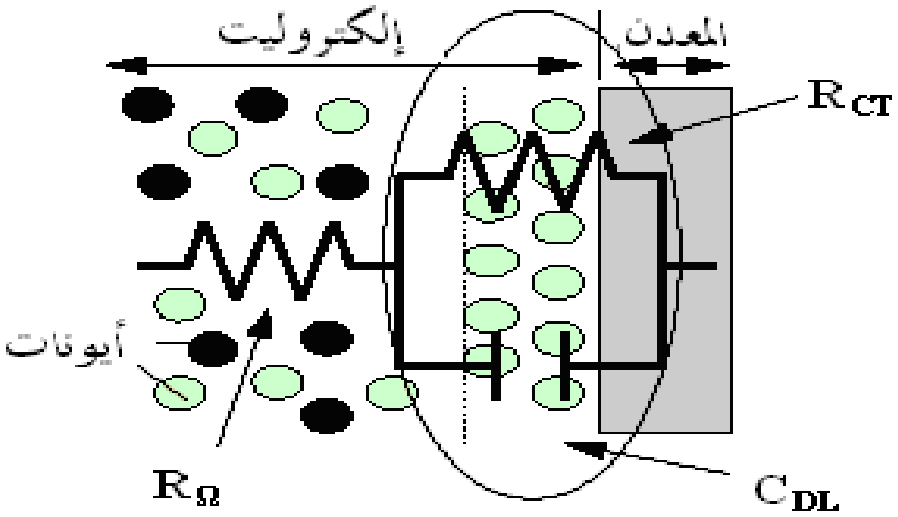
والطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف سطح المسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها C_{dl} بلبوسيها الموجب والسالب،سمكها لا يتجاوز 10µm.

د- الدارة الالكتروكيميائية المكافئة :

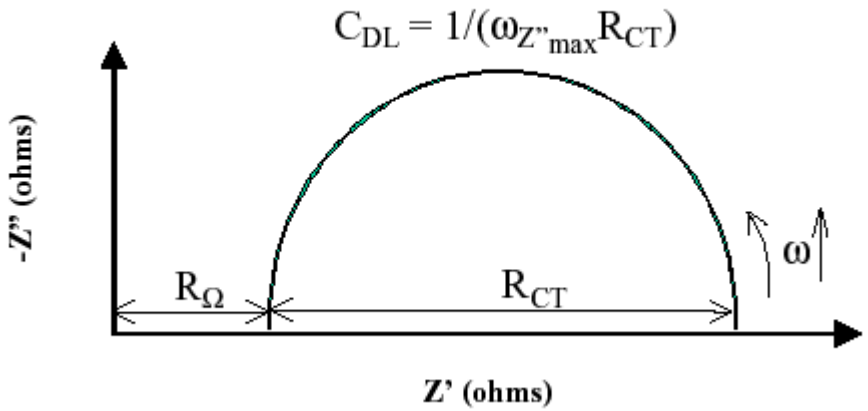
لكي نفهم بصورة أفضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الالكتروكيميائية فإننا نلجأ إلى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها والمكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة، مقاومة انتقال الشاحنات، مقاومة الالكتروليت...إلخ).

III- تحليل معطيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية(EIS) :

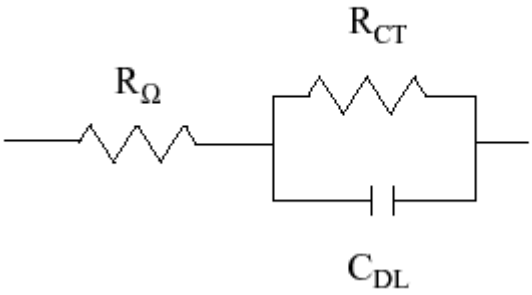
إنّ تمثيل نموذج فيزيائي لأيّ نظام إلكتروكيميائي معقّدا جدًّا، وهناك العديد من النماذج تعطى لتفسير الظّواهر التي تحدث على سطح الإلكترود وأهمها الموضحة في الشكل (7) [35] .



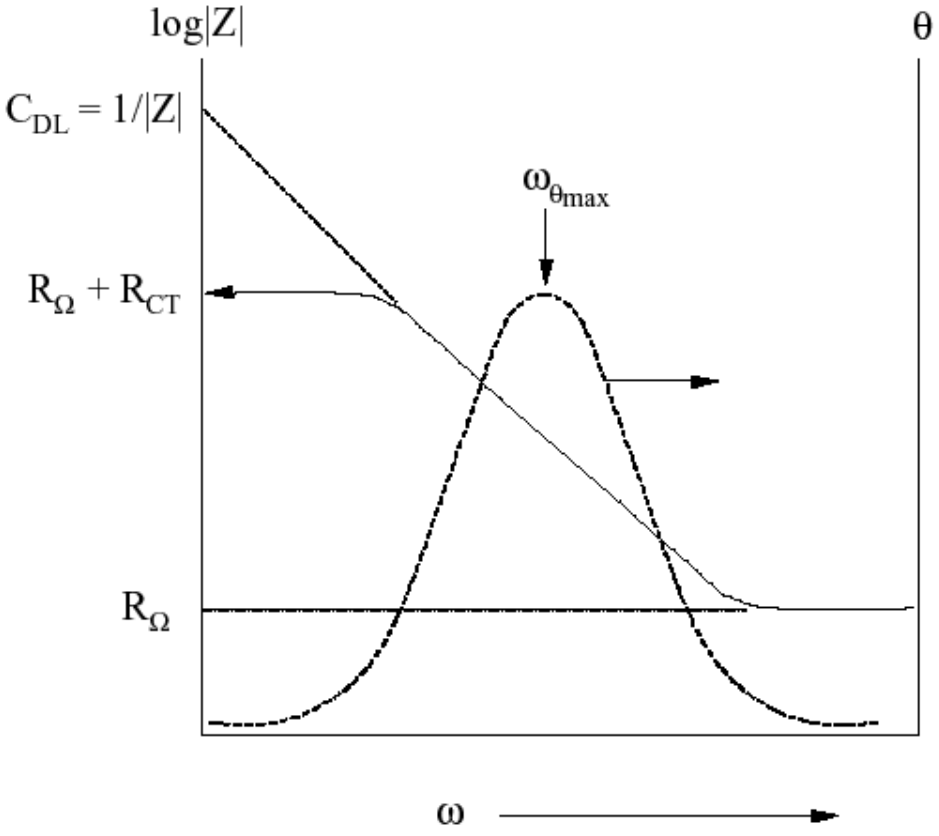
الشكل(7): **نموذج يبين حالة معدن متآكل**



المنحني (06): منحني Nyquist لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكتروكيميائية



الشكل(8): **دارة بسيطة مكافئة لخلية الكتروكيميائية "الكترود – وسط"**



المنحني (07): منحنى Bode المكافئ للدارة المبينة في الشكل (8)

IV –تحليل الأطياف واستخلاص النتائج:

نستفيد من أطياف الممانعة (Diagrammes de Nyquist) المحصل عليها في عدّة معطيات منها:

- حساب سرعة تفاعل التآكل.
- دراسة التآكل وتشكل الطبقة الخمولية على سطوح السبائك المعدنية.
- معرفة مدى جدوى معالجة أجريت للسطح.
- المعرفة الدّقيقة للمقاومة الأومية النّاتجة عن الالكتروليت .

V–دراسة بنية المعادن باستخدام الفحص المجهري :

يعتبر الفحص المجهري من أهم الطرائق المتبعة لدراسة العينات المعدنية، فهو يمكننا من الحصول على معلومات عديدة وهامة عن بنيتها المجهرية والتعرف على مكونتها ودراسة توزع الشوائب فيها...الخ.

V –1.المجهر التعديني المستخدم في الفحص المجهري :

يتم الفحص المجهري لسطح العينات المعدنية باستخدام المجهر التعديني الذي يعمل على مبدأ انعكاس الضوء نظرا لكون المعادن غير شفافة بالنسبة للضوء (عاتمة) .
هناك نوعين رئيسين من المجاهر التعدينية المستخدمة : النوع الأول تكون فيه العينة على حامل أسفل العدسة الشيئية أما النوع الثاني فتكون العينة على حامل أعلى العدسة الشيئية .

تقوم العدسة الشيئية بتحليل التفاصيل الدقيقة لسطح العينة المراد فحصها لذا يجب أن تتميز بجودة عالية وهذا مايفسر ارتفاع ثمنها ويتعلق تكبير العدسة الشيئية ببعدها المحرقي، ويكتب عليها رقمين: الأصغر يمثل البعد المحرقي والأكبر يمثل التكبير.
أما العدسة العينية فهي عدسة بسيطة، الغاية منها تكبير الصورة الواردة من العدسة الشيئية وتكتب درجة التكبير عليها.

يعطي التكبير الكلي للمجهر الضوئي التعديني بالعلاقة :

التكبير= تكبير العدسة الشيئية × تكبير العدسة العينية ..... (29)

لإجراء الفحص المجهري توضع العينة عند البعد المحرقي للعدسة الشيئية وذلك بالتحكم بلولب الضبط الأولي ثم بلولب الضبط الدقيق، علما بأن البعد المحرقي للعدسة الشيئية المستخدمة في المجهر لا يتعدى بضع مليمترات وذلك طبعا بخلاف آلات التصوير العادية .

يجب الاهتمام بعدسات المجهر وعدم لمس سطحها باليد حتى لاتتوضع عليها مواد دهنية،هذا وإن تنظيف العدسات بمواد منظفة تضر بالعدسات ومن الأفضل الاكتفاء بإزالة الغبار فقط وذلك باستخدام نسيج من وبر الجمال، أما إذا اتسخت العدسات فلا بد من تنظيفها بمسحها بقطعة قماش خاصة مبللة بقليل من الكزيلول [34].

V -2. الخواص الميكانيكية للمعادن:

في القرن السابع عشر وضع العالم Robert Hock لقانون المعروف باسمه والذي شكل أساسا لكثير من الاختبارات الميكانيكية وقتئذ ومع تطور الخلائط المعدنية وإزدياد عددها خلال فترة الثورة الصناعية ومن ثم أثناء تطور وسائط النقل. وخاصة الطائرات خلال هذا القرن، ولاحقا خلال فترة تطور مجال الطاقة النووية كان لابد من تطور مواز لطرق إختبار هذه الخلائط المختلفة . فبالرغم من أن الخواص الفيزيائية المختلفة للخلائط تساهم بشكل كبير في قرار إمكانية أو إستحالة استخدام هذه الخلائط أو تلك في الاستخدامات التطبيقية، إلا أن الخواص الميكانيكية لها كاللدونة ذو الطواعية والصلابة...الخ، تبقى هي المقرر الأساس والنهائي .
فاللدونة يقصد بها قدرة المعدن على التشوه نتيجة لتطبيق عمل ميكانيكي اثناء الشد نتيجة أن تؤدي ذلك إلى التمزق أو التشقق و الطواعية هي قدرة المعدن على تحمل التشوه نتيجة لتطبيق عمل ميكانيكي أثناء عملية الضغط دون أن يؤدي ذلك إلى التمزق أو التشقق وقد تتلازم اللدونة و الطواعية في المعدن نفسه وقد تختلف وهذا يعني أن بعض المعادن قد تكون لدنه ومطاوعة بينما يكون بعضها الآخر لدن وغير مطاوع أو العكس .والطواعية هي خاصة ميكانيكية تزداد درجة الحرارة كما يحدث أثناء عمليات التشكيل الساخنة، بينما تناقص اللدونة بارتفاع درجة الحرارة.

الصلابة هي خاصية ميكانيكية أخرى تعبر عن قدرة المعدن على الإنحناء دون حدوث التشقق [34] .

- المراجع العربية:

[1] ق. خلف محمد الخزرجى، ع. ج. محمد أحمد الشريف، التآكل، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، (1988)، ص 694.

[9] فريق من المهندسين، الفحص الهندسي في المنشآت النفطية، مصفى الدورة، العراق، (1979)، ص 20.

[10] س. درويش، مذكرة ماجستير، دراسة تآكل فولاذ كربوني في وسط ملحي يحتوي S^{-2} و CO_2 ، جامعة حلب، (2005)، ص 1-19.

[12] إ. س. منصور، هندسة التآكل، دار الراتب الجامعية، بيروت، (1980)، ص 93-145.

[21] م. خليل، التآكل وتكنولوجيا المياه في آبار البترول والغاز، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، القاهرة، (2006)، ص 7-109.

[41] م. غسان نيال الشامي، عملي المعادن و التعدين، مطبعة الروضة، دمشق، (1996)، ص 5-75

- المراجع اللاتينية:

[11] Scully J. C.; *Corrosion protection*, Ed. Masson, Paris, (1995).

[13] Norman H. et Scope E.; *National Association of Corrosion Engineers*, pp 28-41 (1973).

[14] Bommersbach P.; Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et de conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, pp 15 (2005).

[15] Nakarin S.; Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et sébacate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, pp 5 (2008).

[16] Fiaud C. ; *Techniques de l'ingénieur : inhibiteur de corrosion*, Ed. Techniques et documentation, Paris, pp 3-16 (1991).

[17] Landolt D.; *Traité des matériaux* : *Corrosion et chimie des surfaces des métaux*, Ed. Presse Polytechniques et Universitaires romandes,France, pp 14-15, 492-496 (1993).

[18] Fontana M. G. et Greene N. D.; *Corrosion engineering* pp 7 (1986).

[19] Lebrini M.; Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Université de Lilles, pp 9- 25, (2005).

[20] Assouli B.; Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40), Thèse de doctorat, Université ibn

toafal (Kenitra Maroc) et Institut national des sciences appliquées (Lyon France), pp 164 (2002).
[22] Fiala A.; Synthèses et caractérisation de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote : étude de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse de doctorat, Université mentouri Constantine, pp 25 (2007).
[23] Bentiss F. et al.; *Materials Chemistry and Physics* **87** pp 18-23 (2004).
[24] Bentiss F. et Lagreneeb M.; *J. Mater. Environ. Sci*. **2(1)** pp 13-17 (2011).
[25] Mighda M. A. et Nasser F.; *Electrochimica Acta* **53** pp 2877-2882 (2008).
[26] Elewady G. Y., El-said A. et Fouda A. S.; *lnt. J. Elrctrochem. Sci.* **3** pp 177-190 (2008).
[27] Muraldharan S., Quraishi M. A. et Kiyer S. V.; *Corrosion Science* **37** pp 1739-1750 (1995).
[28] Al-Mayouf A. M., Al-Suhybani A. A. et Al-Ameery A. K.; *Desalination* **116** pp 25-33 (1998).
[29] Ajmal M., Mideen A. S. et Quraishi M. A.; *Corrosion Science* **36** pp 79-84 (1994).
[30] Fouda A. S., Madkour L. H., El-Shafel A. A. et Abd Elmaksoud S. A.; *Buil. Korean Chem. Soc*. **16** pp 5 (1995).
[31] Maayta A. K., Fares M. et Al-Shawabkeh A. F.; International Journal of Corrosion pp 6-8 (2010).
[32] Valek L. et Martinez S.; *Materials Letters* **61** pp 148-151 (2007).
[33] Khan S. et Quraishi M. A.; *Aligarh Muslim University* **35** pp 73-78 (2002).
[34] Hegazy M. A.; *Corrosion Science* **51** pp 2610-2618 (2009).
[35] Benchekroun K., Aouniti A., Hammouti B. et Kertit S.; *J. Sciec. Org.* **10** pp 20 (1990).
[36] Quraishi M. A. et Rawat J.; *Materials Chemistry and Physics* **77** pp 43-46 (2002).
[37] Quraishi M. A. et Sharma H. K.; *Materials Chemistry and Physics* **78** pp 18-21 (2003).
[38] Quraishi M. A. et Rawat J.; *Aligarh Muslim University : Chemical Treatment* **75** pp 18-21 (2002).
[39] Landis P.; *Chem. Rev.* **65** pp 237 (1965).
[39] Bean J.; *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique*, Ed. Ellipses, Paris, pp 450 (1984).
[40] Dillon C. P.; *Corrosion control in the chemical process industries*, Ed. McGraw-Hill, New York, pp 250 (1986).

الفصل الثاني :

المساهمة في تحضير مشتقات المركبات ثنائية ثيول ثيون (dithiolethiones) وأملاحها المرافقة

II.المساهمة في تحضير مشتقات المركبات ثنائي ثيول ثيون (dithiolethiones) وأملاحها المرافقة

dithiolethiones هي مركبات عضوية كبريتية بها ثلاثة ذرات كبريت ذات الصيغة العامة **39** وحلقة خماسية متغايرة تسمح باستبدالها في الوضعيتين 4 و5 فقط هذا ما جعلها محدودة العدد في تواجدها في الطبيعة حيث أن تواجدها في النباتات كان قليلا ما عدا نبات القرنبيط (Chou-fleur) [1].

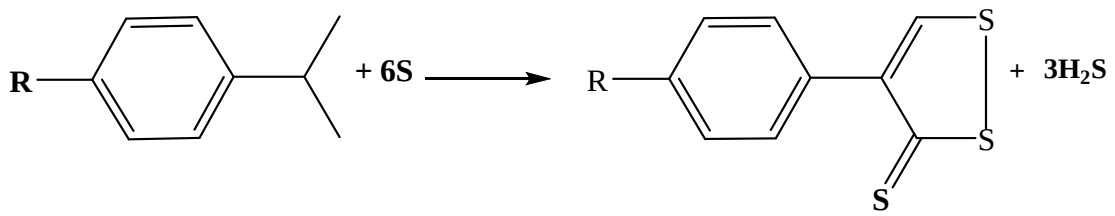
أول من إستطاع اصطناع هذا النوع من المركبات هو العالم الكيميائي الإيطالي G.A.Barbagli سنة 1884 لكنه لم يتعرف على المركب الناتج إلا عن طريق درجة الانصهار [2] . وفي الفترة ما بين 1940-1950 ظهر تطور وازدهار في تحضير هذا النوع من المركبات 1,2-dithiole-3- thione **40** خاصة في فرنسا [3].

II .1. تحضير مشتقات 1,2-dithiole-3- thiones :

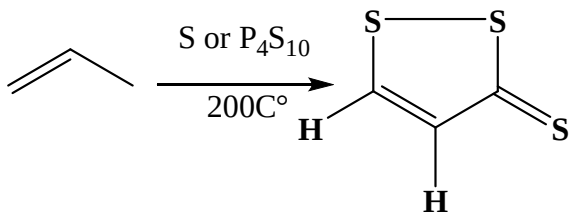
العديد من الطرق العضوية التحضيرية اعتمدت لتحسين في مردود تفاعل تحضير مشتقات 1,2-dithiole-3- thiones انطلاقا من متفاعلات عضوية وشروط تجريبية مختلفة فمنها انطلاقا من الهيدركربونات، الكيتونات، الألدهيدات وحتى الأحماض العضوية. فعلى سبيل المثال نجد التفاعلين :

II .1.1 . من الهيدروكربونات :

كانت في سنة 1954 عن طريق Filed [4] الذي اقترح آليات لتفاعلات تشكيل هذه المركبات عن طريق كبرتة Cumene أو Cymene أو الكبرتة مع P_4S_{10} أو مع الكبريت بوجود محفز وفي شروط معينة . وفق المعادلات التالية :



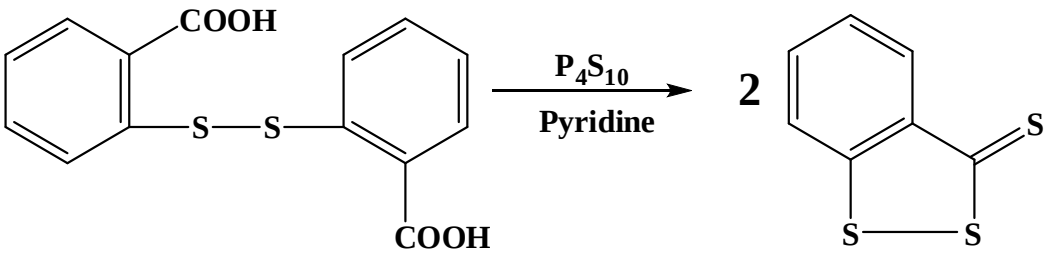
التفاعل(I)



التفاعل(II)

II .2.1. من الأحماض :

بسلفنة acide 2,2'-dibenzoïque معتمدين على طريقة Klinsberg et Schreiber [5] المقترحة



التفاعل(III)

II .2. خصائصها العامة :

1,2-dithiole -3- thione هي عبارة عن مركبات بلورية ملونة تحتوي على مستبدلات أروماتية تمتاز بدرجة انصهار عالية، لونها يكون برتقالي إلى أحمر و على مستبدلات أليفاتية تكون ذات لون أصفر. و تكون عبارة عن زيوت اذا كانت تحتوي على مركبات ألكيلية ذات وزن جزئي كبير.

تمتاز 1,2-dithiole -3- thione بثباتها الحراري مما يسمح بتقطيرها دون أن تتفكك و ذلك تحت ضغط جوي عادي كما أنها لا تتأكسد بالهواء. وهي ذوابة في الهيدروكربونات الأروماتية وفي حمض الكبريتيك أي أنها ذوابة في المذيبات العضوية شديدة القطبية [7،6] .

II .3. الخصائص الطيفية :

II .1.3. طيف UV/ VIS طيف المرئي وفوق البنفسجي :

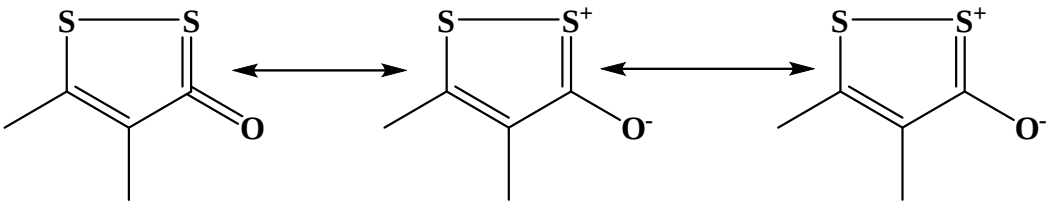
مركبات 1,2-dithiole -3- thione تمتص في المرئي و فوق البنفسجي و تظهر لها عصابات قوية عند (nm) : 225,250,335,417 [6]، [7] .

II .2.3. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) :

في طيف الأشعة تحت الحمراء يمكن تحديد مجال الامتصاصات للروابط الأساسية) [6]، [7] .

C=S تظهر ما بين $1050- 1200\ cm^{-1}$

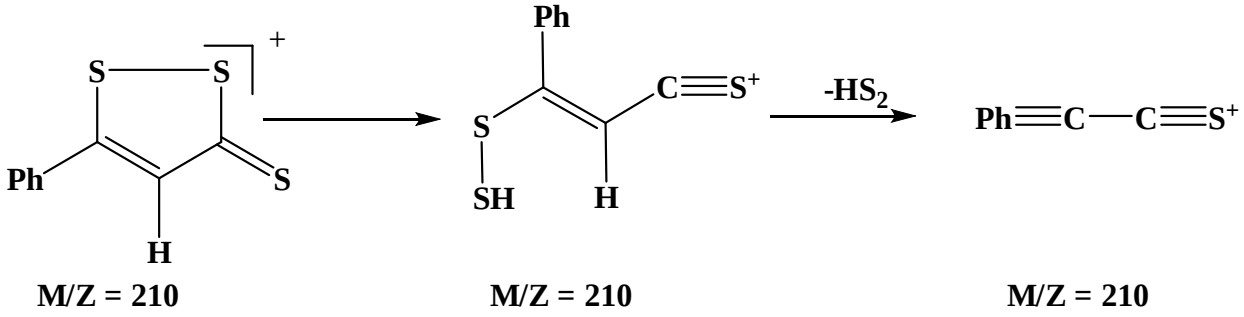
S-S تظهر في المجال cm^{-1} 540–500 وهي ضعيفة . وكذلك تمت دراسة الإزاحة الإلكترونية في المركب 1,2-dithiole-3-one على أساس طيف (IR) لامتصاص مجموعة الكربونيل و عزم ثنائي القطب الموضحة في المخطط التالي : [8]



المخطط **(1)**

II .3.3. مطيافية الكتلة :

إن المعلومات الطيفية الكتلية تعطى كأدلة بنيوية بصدد اصطناع المركبات 1,2-dithiole -3- thione و1,2-dithiole-3-one . واتضح أن في طيف الكتلة للمركبات أحادية المستبدل في الموضع الخامس تظهر قمم شديدة موافقة إلى $M-HS_2$ والتي يمكن أن تكون ناتجة من التفكك التالي [9] :



المخطط (2)

ولكن عند دراسة الأطياف الكتلية الخاصة بالمركبات التي تحمل المجموعات الوظيفية التالية :

$-NH_2$-CONH-، $-COOC_2H_5$-، CN- كمستبدلات لم يظهر فيها القمم الموافقة إلى

$M-HS_2$، بل ظهرت القمم الموافقة إلى $M-S_2$ و M-HS [8] .

II .4.3. مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($RNM-^1H$) :

إن الطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($RNM-^1H$) للمركبات 1,2-dithiole -3- thione و1,2- dithiole-3-one لا يتضمن أية معلومة حول الخاصية الشبه الأروماتية للنظام 1,2-dithiole وأن الإزاحة الكيميائية لبروتونات مجموعة الميثيل المستبدلة في النظام 1,2-dithiole مماثلة للإزاحة الكيميائية لمجموعة الميثيل المستبدلة في النظام الأروماتي . لذلك لم يتم إثبات عدم أروماتية هذه المركبات بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي [10] . أما في طيف ($RNM-^1H$) للمركبين-4 phényl-1,2-dithiole-3-thione و 5-phényl-1,2- dithiole-3-thione تظهر فيه أروماتية حلقة 1,2-dithiole. إن الإزاحة الكيميائية للبروتونات المتصلة بحلقة 1,2-dithiole تظهر في المنطقة من (ppm) 6.86 إلى 8.27 بحيث الإزاحة الكيميائية للبروتون في الموضع 5 أكبر من الإزاحة الكيميائية في الموضع 4 [11] .

قام A. Dorange و F. Tonnard و F. Venien بحساب قيم ديا مغناطيسية و بارا مغناطيسية لمختلف سلاسل 1,2-dithiole -3- thione و1,2-dithiole-3-one وقارنوها مع الإزاحات الكيميائية لهذه المركبات. وعند تحليل النتائج المتحصل عليها، وجدوا أن مجموعة الفينيل المستبدلة في الموضع 5 متواجدة في نفس المستوى مع نواة dithiole وأن نواة 1,2-dithiole مجموعة إلكتروفيلية [12] .

II .4. الدراسة التحليلية :

لقد تم تعيين وفصل مركبات 1,2-dithiole -3- thione بواسطة الطرق الكروماتوغرافية المتعددة، بحيث تم اكتشاف ستة عشر مركبا من سلاسل 1,2-dithiole -3- thione عن طريق تقنية HPLC . [13]

ولقد استعملت هذه التقنيةالاخيرة في التحقق من المركب Oltipraz وتحديد تركيزه في المصل الدموي والبول [14] .

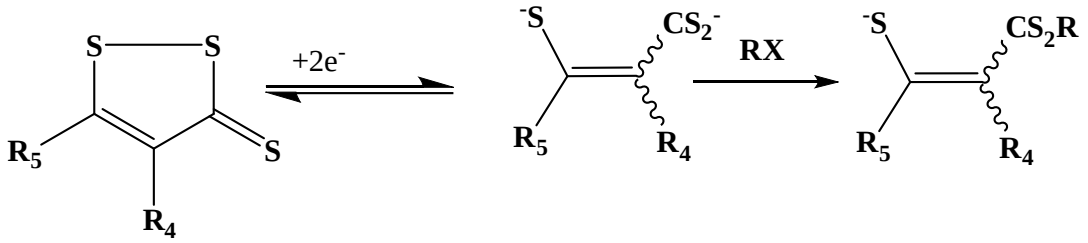
II .5. الناقلية :

قام الباحث H.F.Eicke وزملاؤه في 1968 بقياس ناقلية محاليل مختلطة من مركبات الثيونومركبات الأكسجين الموافقة لها، ووجد أن ناقلية جميع المحاليل من الرتبة 10^{-14} ohm، وهذا بالاعتماد على انتقال شحنة جزيء المذاب [15].

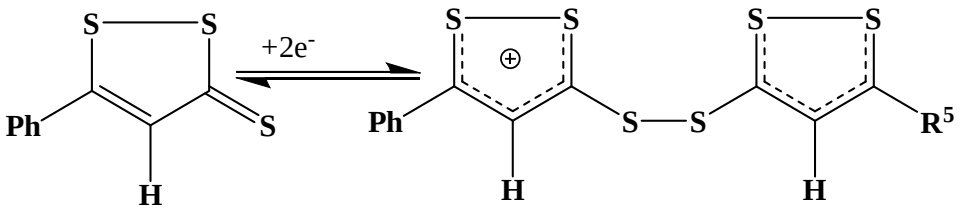
ولقد قام نفس الفريق في 1969 بقياس ناقلية المركبات 1,2-dithiole -3- thione في الحالة السائلة والصلبة. ووجدوا أن الناقلية تتراوح ما بين 10^{-14} _ 10^{-15} ohm [16] .

II .6. الخصائص الكهروكيميائيه:

معظم الدراسات الالكتروكيميائية الخاصة بمركبات 1,2-dithiole -3- thione أجريت على مركبات مستبدلة في الموضع 4 أو5 أو هما معا بمجموعات غير فعالة الكترونيا (أريل....ألكيل) وأظهرت النتائج أن هذه المركبات يحدث لها أكسدة تؤدي الى تفاعل كيميائي عكوس وتشكل dication الموضحة كمايلي [17] :

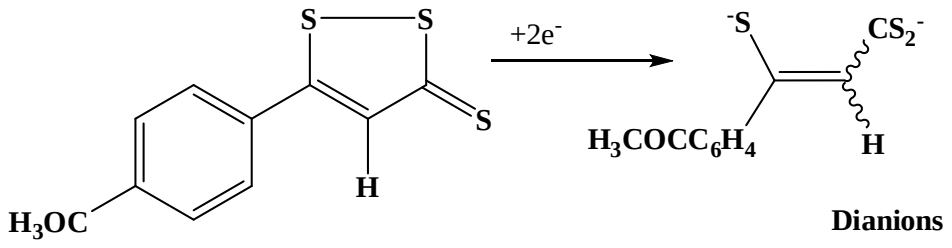


التفاعل(IV)



التفاعل(V)

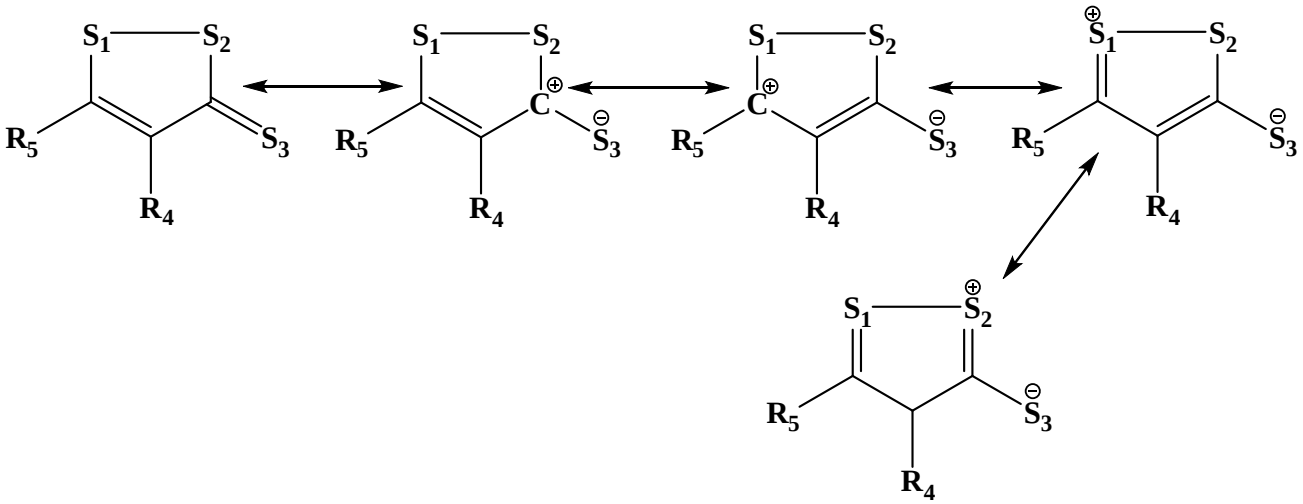
كما أن ارجاع 1,2-dithiole -3- thione بالالكترونين تؤدي الى dianion :



التفاعل(VI)

II .7. فعالية dithiole – thione :

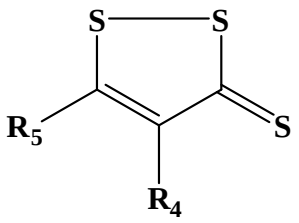
1,2-dithiole -3- thione هي عبارة عن حلقة خماسية (ثلاث ذرات كاربون و ذرتين كبريت)، البعد بين الذرتين S(1) وS(2) يشكل طول رابطة 2.047°A يقارب الطول2.08°A المقترح من طرف Abrahams [18] كما يلاحظ بالنسبة للأطوال C(3)-S(2) (1.74°A) و C(5)-S(1) (1.73°A) أنها أقل من الرابطة البسيطة C-S (1. 83°A). وهذا ما يميز ويؤكد ان الحلقة أروماتية وتحبذ رنين لمختلف الشحنات كما يلي :



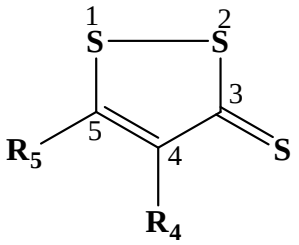
المخطط (3)

وبناء على هذا الرنين يتبين المناطق التي تحبذ الالتصاق بالمعدن [18] .

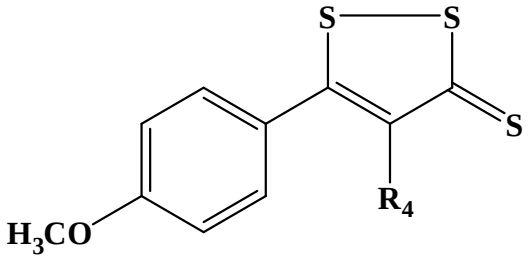
II .8. مركبات dithiole – thione ومشتقاتها الموجودة في الدراسة :



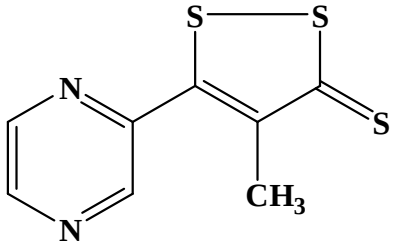
40



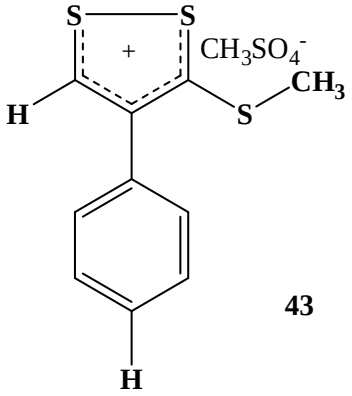
39



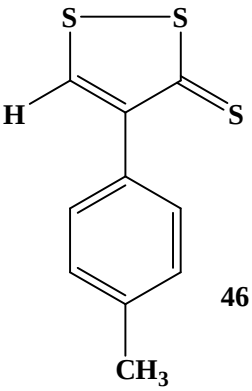
41



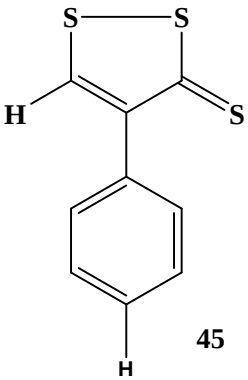
42



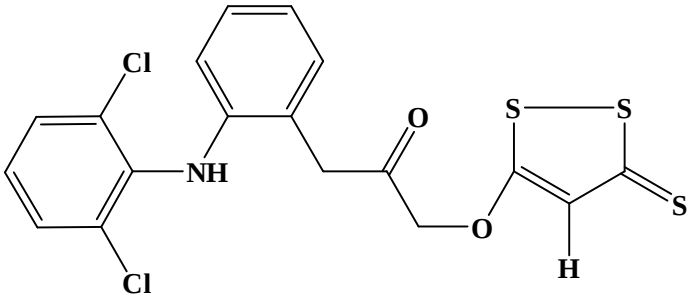
43



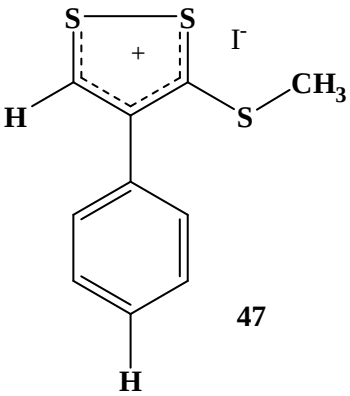
46



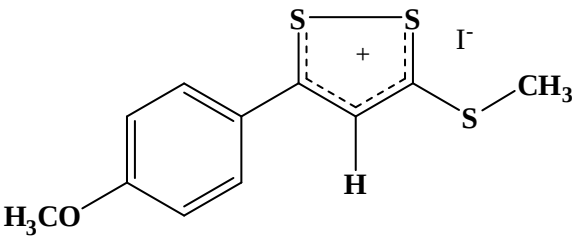
45



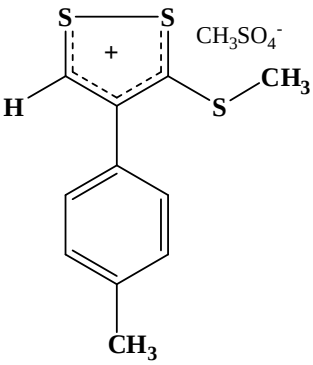
44



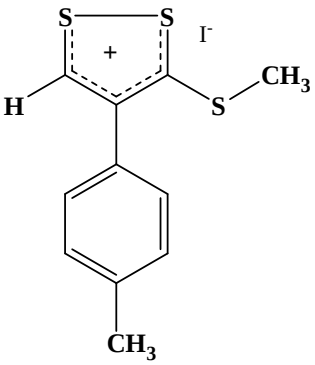
47



48



49



50

المخطط (4)

II .9. استعمالاتها :

أ – علميا :

استعملت هذه المركبات في عدة دراسات الكتروكيميائية الهدف منها :

- تحديد الفعل الالكتروني لبعض مستبدلات 1,2-dithiole -3 - thione عن طريق الفولطا متري الحلقية [19] .
- **في** électrodé position للأنيلين في وسط حامضي (H_2O/CH_3CN) [20] .
- تحديد علاقة الارتباط (QSAR) بين أحد خصائص المركب وهو LogP وبنية المركب لتحديد فعاليته ووجد أن 1,2-dithiole -3- thione جد فعال [21] .

ب – صناعيا :

بسبب ثباتها أمام الأكسدة بالهواء فهي تستعمل :

- كمضادات للأكسدة، حيث تضاف إلى الوقود، وزيوت التشحيم للمحركات. و لمنع نفوذ الأشعة فوق البنفسجية في المطاط و البلاستيك [22]، [23] .
- مثبطات للبلمرة في تفاعلات الشقوق الحرة [24] .
- كمثبطات لتآكل ثاني أكسيد الكربون في المنشآت البترولية [25]، [26] .
- وجُرِّب كمادة لصنع قطب كهربائي في البطاريات [27] .
- كما أنها عامل واق لسطح الحديد من التآكل بفعل حمض كلور الماء .
- مبيدات للحشرات و الفطريات النباتية [28] .

ج – طبيـا :

لهذه المركبات عدة فوائد طبية عرفت منذ ظهورها، و قد حصرنا بعضا منها في هذا الجدول الموالي:

الجدول .1. الفوائد الطبية لبعض مشتقات 1,2-dithiole -3- thione:

المركب	الخصائص العلاجية	المرجع
Oltipraz **42**	– نشاط ضد مرض دودة الاستوائية، البلهارسيا (Bilharziosis) ويدعى بمرض البقيري وهو مرض تسببه دودة البقيري (Schistosoma masoni) عند دخولها جسم الإنسان فيصاب بتبول دموي . – تخميل(inactivation) المركبات السامة وخاصة السرطانية منها مثل للسرطان الجلد , الرئة . – يساهم في زيادة الغليتاثيون الكبدي (Hepatic glutathione)، وإلى إنقاص تلف الحامض النووي الكبدي RNA – إبطاء عمليات الجذور الحرة . – فعالية هذا المركب في زيادة وتقوية مناعة الجسم وتثبيط نشاط الفيروس المسبب لمرض الإيدز **HIV**عن طريق تثبيط النسخ العكسي .	[29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] [30] [36]
Sulfarlem **Anétholetrithione** **41**	– كمنشط لإفراز الصفراء. – ينشط الغدد اللعابية مما ساعد على علاج مرض جفاف الفم . – استعمل ضد أمراض الغدة الدرقية . – إبطاء عمليات الجذور الحرة .	[37] [29] [38] [39] [40] [41] [42] [43]
Dithiolethione **39**	– حماية للخلايا العصبية . – الحماية من الميكربات . – تخميل(inactivation) المركبات السامة وخاصة السرطانية منها .	[44] [45] [46]
S-Diclofenac **44**	– مضاد للالتهابات و الأوجاع .	[47]

II .10. المساهمةفي دراسة وتحضير 1,2-dithiole -3- thione و مشتقاتها من الأملاح:

حصرت المركبات المحضرة في الجدول التالي :

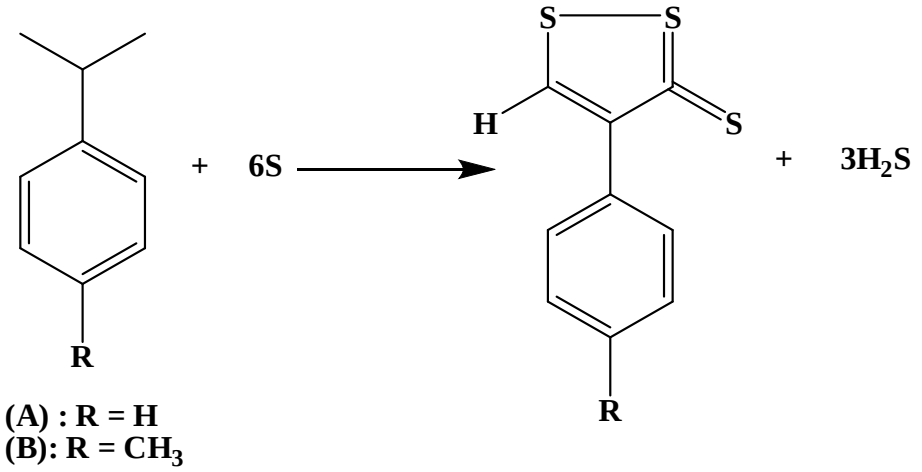
الجدول .2. اسم ورمز المركبات المحضرة

الرقم	اسم المركبات بالعربية	اسم المركبات باللاتينية	الرمز
45	4 –فنيل –2,1–ثنائي ثيول – 3 – ثيون	4-phényl-1,2- dithiole-3-thione	(A)
46	4–بارا–طوليل–2,1–ثنائي ثيول– 3– ثيون	4-p-tolyl-1,2-dithiole-3-thione	(B)
41	5– بارا– ميثوكسي فنيل –2,1– ثنائي ثيول– 3 – ثيون	5- p- méthoxyphényl -1,2dithiole -3-thione	(C)
43	3–مثيل ثيو–4– فنيل–2,1–ثنائي ثيو ليليوم الأيون المرافق ($CH_3SO_4^-$)	3-méthylthio4-phényl-1,2dithiolylium Contre ion ($CH_3SO_4^-$)	(1A)
47	3–مثيل ثيو–4– فنيل–2,1–ثنائي ثيو ليليوم الأيون المرافق(I^-)	3-méthylthio4-phényl-1,2dithiolylium Contre ion(I^-)	(2A
49	3–مثيل ثيو–4–بارا–طوليل–2,1– ثنائي ثيوليليوم الأيون المرافق ($^-$) CH_3SO_4	3-méthylthio4-p .tolyl-1,2dithiolylium Contre ion ($CH_3SO_4^-$)	(1B)
50	3–مثيل ثيو–4–بارا–طوليل–2,1– ثنائي ثيوليليوم الأيون المرافق(I^-)	3-méthylthio4-p .tolyl-1,2dithiolylium Contre ion(I^-)	(2B)
48	3–مثيل ثيو –5–ميثوكسي فنيل – 2,1– ثنائي ثيوليليوم الأيون المرافق (I^-)	3-méthylthio -5p . méthoxyphényl-1,2dithiolylium Contre ion(I^-)	(1C)

II .10 .1 . المساهمة في تحضير المركبات 1,2-dithiole -3- thione:

1.مبدأ العمل :

تم تحضير هذه المركبات بناء على طريقة Filed [4] وفقا للمعادلة التالية:



التفاعل (VII)

2.طريقة العمل:

تم تحضير المركبين (A) و(B) إنطلاقا من كبرتة cumène أو cymène بوضع (140 ml) من الأول أو(160ml) من الثاني على الترتيب. يضاف إليها (50g) من الكبريت وكمية من المحفز di-ortho-tolylguanidine (0.4g) في دورق كروي سعته 500 ml ثلاثي العنق مزود بمكثف عكوس ومحرار موضوعة على جهاز للتسخين .ثبتت درجة حرارة 156°C و لمدة أسبوع كامل للمركب (A) و 186°C لمدة 21h للمركب (B) معتمدين في تتبع سير التفاعل بطرق الكشف التالية:

- كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة (CCM) مع وسط متحرك Toluène (φm)
- ملاحظة إستمرارية انطلاق H_2S

وبعد إنتهاء التجربة بانتهاء إنطلاق H_2S توضع في بيشر لتبرد ساعة و نصف وبعدها نقوم بترشيحها تحت الفراغ ونتركها تجف في الهواء . ونغسلها بـ:(50 ml) (Toluène+hexane) بنسب3:1

3. تشخيص المركبات المحضرة :

أ- **المركب (A) :**

- بلورات بلون أحمر
- درجة الانصهار 120°C(Toluène)
- المردود % 75.31

- RMN -^{I}H طيف:(ppm/TMS, δ CD Cl3 [11] .
- (S ,1H) 8.46 ; (m,5H) 7.56

ب- المركب (B) :

- بلورات بنية تلمع
- درجة الانصهار 130°C(Toluène)
- المردود 51.80 %
- طيف تحت الحمراء [10، 48] انظر الجدول .3.
- **ج - المركب (C) :**

هذا المركب له اسم شائع و هو السلفرلام لأنه يمكن استرجاعه من دواء السلفرلام الذي هو نوع من الأقراص المغلفة بالبولمير(مركب كميائي) ذو لون أصفر برتقالي (علبة من 60 قرص) كل قرص يحتوي على 25 mg [49] .

نحل 30 قرص في 50 ml من Toluène بعد الانحلال الكلي للمركب . نرشح المحلول ثم يغسل 50 ml من الماء المقطر 3 مرات . وبعد تبخر Toluène و إعادة البلورة في hexane نحصل على بلورات حمراء برتقالية إبرية .

- بلورات حمراء برتقالية إبرية

المردود 66 %

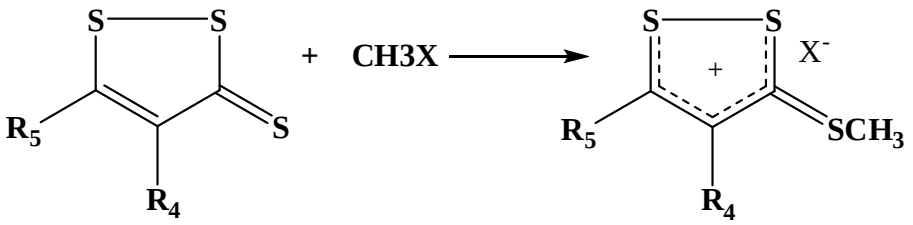
- درجة الانصهار 109 °C (hexane) [33] [50]
- معامل الاحتجاز Rf = 0.64
- طيف تحت الحمراء (IR) : [34] [51] انظر الجدول .3.
- طيف فوق الأشعة البنفسجية – مرئية UV:
- الحلقة العطرية البنزينية ظهرت ما بين 200-280 nm أي λ max = 276.9 nm

المجموعة ثيونيل C=S ظهرت مابين 250-350 nm و التي تشير الى الانتقال $n \rightarrow \pi$

II .10. 2 . المساهمة في تحضير الكاتيون 3- methylthio-1,2dithiolylium:

1. مبدأ العمل :

تم هذا العمل استنادا إلى طريقة Bottcher [48] وفق التفاعل التالي:



(1A):$R_4 = C_6H_4$, R_5 = H, X = $CH_3SO_4^-$

(1B):$R_4 = CH_3C_6H_4$, R_5 = H, X = I^-

(1C): R_4 = H, $R_5 = CH_3OC_6H_5$, X = I^-

(2A):$R_4 = C6H_5$, R_5 = H, X = I^-

(2B): $R_4 = CH_3C_6H_4$, R_5 = H, X = $CH_3SO_4^-$

التفاعل (VIII)

2. طريقة العمل:

تم تحضير المركبات (1A)،(2A)، (1B)، (2B) و(1C) إنطلاقا من ألكلة المركبات (A)،(B) و(C) على الترتيب بإذابتها في (50ml) من Toluène في إرلينة ذات 250 ml مزودة بمبرد عكوس وبها قضيب مغناطيسي موضوعة على جهاز للرج و التسخين عن طريق حمام مائي. وبعد تذويب كل المركب نقوم بإضافة كمية من iodure de méthyle أو sulfate de méthyle (10ml) في درجة حرارة 40° C وتبقى التجربة لمدة يوما كاملا قمنا بتتبعها من خلال تغير لون الوسط إلى الأحمر وظهور الملح المترسب . بعدها نقوم بغسلها باستعمال Toluène وتركها تجف في الهواء.

3.الكاتيونات المحضرة :

أ – المركب (1A) الأيون المرافق $CH_3SO_4^-$:

- بلورات صفراء
- درجة الانصهار 178°C
- المردود جيد 75 %

ب – المركب (2A) الأيون المرافق I^- :

- بلورات صفراء
- درجة الانصهار 160 °C
- المردود جيد 92 %

ج – المركب (1B) الأيون المرافق $CH_3SO_4^-$:

- بلورات صفراء
- درجة الانصهار 180°C
- المردود جيد % 80

د – المركب (2B)الأيون المرافق I^- :

- بلورات صفراء
- درجة الانصهار 180°C
- المردود جيد % 87

هـ – المركب (1C)الأيون المرافق I^- :

بلورات مشعة صفراء

- درجة الانصهار 155°C [51]
- المردود 51%

RMN-^{1}H : 3.72(S, 3H, OMe); 6.70(d, 2H, J=10Hz) [17]
7.4 (d, 2H, J=10Hz) ; 7.76 (S, 1H)

الجدول .3. شرح الحزم الطيفية لمختلف المركبات المحضرة dithiole – thione ومشتقاتها الموجودة في الدراسة عن طريق مطيافية (IR)

المركب	مجال الحزم الطيفية	تفسيرها
(A)	حزمتين بين cm^{-1} 680–720 و cm^{-1} 730 – 770	تشير إلى تشوه الرابطة C–H في حلقة فنيل أحادية الاستبدال
	حزم بين cm^{-1} 1250–1020	تشير الى وجود الرابطة ثيوكربونيل C=S
	حزمة عند cm^{-1} 1681.8	تشير إلى وجود الرابطة C=C
	حزمة عند cm^{-1} 3057	امتطاط الرابطة C-H في حلقة فنيل أو C-H (ألسان)
(B)	حزمة قوية عند cm^{-1} 831.3	تشير إلى تشوه الرابطة C-H في حلقة فنيل ثنائية الإستبدال عند الوضع بارا
	حزم بين cm^{-1} 120–1020	تشير إلى وجود الرابطة C=S
	حزمة عند cm^{-1} 1681.8	امتطاط الرابطة C=C
	قبل الحزم cm^{-1} 1585–1600 و cm^{-1} 1400-1500	اهتزازات , امتطاط C=C داخل الحلقة
	حزمة عند cm^{-1} 1031.8	تشوه زاوي في المستوى C-H (مثيل)
(2A)	حزمتين بين Cm^{-1} 680–720 و Cm^{-1} 730–770	تشير الى تشوه الرابط C-H في حلقة فنيل احادية الإستبدال
	حز م عند cm^{-1} 1585–1600 و cm^{-1} 1400–1500	اهتزازات , امتطاط C=C داخل الحلقة
	حزم عند cm^{-1} 2883 – 2956.7	امتطاط الرابطة C–H (مثيل)
(2B)	حزمة قوية عند cm^{-1} 810	تشير إلى تشوه الرابطة C-H في حلقة فنيل ثنائية الاستبدال عند الوضع بارا
	حزمة ضعيفة عند cm^{-1} 1610	امتطاط الرابطة C=C في حلقة فنيل
(1A)	حزمة عند cm^{-1} 673.1	اهتزاز الرابطة C–S
	حزمتين عند cm^{-1} 698.2 و cm^{-1} 765.2	تشوه الرابطة C–H في حلقة فنيل أحادية الإستبدال

	حزمة عريضة عند cm^{-1} 1172.6	امتطاط S=O (سلفات)
(1B)	حزمة عند $813.9\ cm^{-1}$	اهتزاز تشوه الرابطة C–H في حلقة الفتيل أحادية الإستبدال
	حزمة عند $1452.3\ cm^{-1}$	اهتزاز تشوه الرابطة C–H في مجموعة المثيل
	حزمة عند $1610.5\ cm^{-1}$	امتطاط الرابطة C=C
	حزمة عند cm^{-1} 624-690	اهتزاز الرابطة C–S
	حزمة عند $819.7\ cm^{-1}$	حلقة عطرية بمستبدلين في وضعية بارا
(C)	حزمة عند cm^{-1} 1 .1026	رابطة C– O –S
	حزمة عند $1195.1\ cm^{-1}$	اهتزاز الرابطة C=S
	حزمة عند $1257\ cm^{-1}$	امتطاط الرابطة C– O –R
	حزمة عند $1481.2\ cm^{-1}$	اهتزاز تشوه الرابطة C–H
	حزمة عند $1602.7\ cm^{-1}$	امتطاط الرابطة C=C
	حزمة عند $2887\ cm^{-1}$	امتطاط الرابطة C–H
(1C)	حزمة عند $835\ cm^{-1}$	حلقة عطرية مستبدلة في وضعية بارا
	حزمة عند $1033\ cm^{-1}$	رابطة C– O – C عطرية
	حزمة عند $1427.2\ cm^{-1}$	تشوه الرابطة C–H

II .11. الخلاصة :

في هذا الفصل اهتممنا بتحضير مركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها من الأملاح المستبدلة في الوضعية 4 و 5.

هذه المركبات المحضرة تعرفنا عليها عن طريق درجة الانصهار و إستعمال كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة (CCM) و الطريقة الطيفية (IR)، كما استعملت كمثبطات لتآكل فولاذ كاربوني X52 في الوسطين الحامضيين HCl و H_2SO_4.

المراجع اللاتينية :

[1] Katrtzky A. R.; *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. Academic Press, New York, pp 63-113 (1982).

[2] Thuillier A. et Vialle J.; *Bull. Soc. Chim. Fr*. pp 2187 (1962).

[3] Zhang Y . et Munday R.; *National Institues Of Health* **7(11)** pp 3470 (2009).

[4] Field E.; *J. Am. Soc.* **77** pp 4255 (1955).

[5] klinsberg E. et Schereiber A. M .; *J. Am. Chem. Soc.* **84** pp 2941 (1962).

[6] Dietzsch W., Olk R. M. , Puaux J. P. et Anorg Z.; *Allg. Chem.* **31** pp 600 (1991).

[7] Penwell R. C., Gangulu B. N., Smith T. W.; *Macrom. Rev.* **13** pp 63 (1991).

[8] Sulzle D., Egsgaar H., Carlsen L. et Schwarz H.; *J. Am. Chem. Soc.* **112** pp 3750 (1990).

[9] Pedersen C. T., Davy H., Moller J. et Vialle J.; *Acta Chem. Scand. Ser*. **28** pp 964 (1974).

[10] Landis P. S.; *J. Chem. Eng. Data* **11** pp 412 (1966).

[11] Landis P., *Chem. Rev.* 65 pp 237 (1965).

[12] Dorange A., Tonnard F., Venien F. et Hebd C. R.; *Seances Acad. Sci. Ser.* **276** pp 1057 (1973).

[13] Masoud A. N. et Bueding E.; *J. Liq. Chromatog.* 6 pp 1291 (1983).

[14] Bennett J. L., Mcmillan J. et Dimitrov N. V.; *J. Chromatog.* **573** pp 146 (1992).

[15] Eicke H. F., Knoop J. et Naturforsch Z.; *Anorg. Chem. Org. Chem. Biochem. Biophys. Biol.* 23 pp 165 (1968).

[16] Eicke H. F., Knoop J. et Naturforsch Z.; *Anorg. Chem. Org. Chem. Biochem. Biophys. Biol.* 24 pp 210 (1969).

[17] Saïdi M.; Comportement électrochimique de quelques dithiolethiones dithiolones, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, pp 93 (1988).

[18] Brown J. P. et Thompson M.; *J. Chem. Soc. Perkin* **1** pp 863 (1974).

[19] Burgot J. L., Darchen A. et Saïdi M.; *Electrochimica Acta* **48** pp 107 (2002).

[20] Hadjadj M., Dadamoussa B., Abasq M., Saïdi M., Burgot J. L. et Darchen A.; *Asian Journal Of Chemistry* **22** pp 501 (2010).

[21] Burgot G., Bona M., Christen M. O. Et Burgot J. L.; *International Journal Of Pharmaceutics* **129** pp 295 (1996).

[22] Petillon F. et Guerchais J. E.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **24** pp 55 (1971).

[23] Raubenheimer H. G., Kruger G. J., Marais C. F., Otte R. et Hatting J. T. Z.; *Organometallics* **7** pp 1853 (1988).

[24] Petillon F. et Guerchais J. E.; *Int. J. Sulfur Chem.* **8** pp 367 (1973).

[25] Hausler R., Alink A. B., Johns E. M et Stegmann D. W.; *Eur. Pat. Appl. Ep.* **275** pp 651 (1989).

[26] Hausler R. et Stegmann D. W.; *Eur. Pat. Appl. Ep.* **275** pp 646 (1989).

[27] Stiehl K. P., Viola H., Schneider W. et Loennecke K.; *Ger. (East)* 258 pp 107 (1989).

[28] Lozac'h N. et Stavaux M.; *Adv. Heterocycl. Chem.* **27** pp 151 (1980).

[29] Maxuitenko Y. Y., Adam H., Libby H., Howard J., Curphey Th. J., McMilan D. L., Kensler Th. W. et Roebuk B. D.; *Carcinogenesis* **19** pp 1609 (1998).

[30] Velayutham M., Villamena F. A., Fishbien J. C. et Zweier J. L.; *Archives Of Biochemistry and Biophysics* **435** pp 83 (2005).
[31] Gargadennec S., Burgot G., Burgot J. L., Mannhold R. et F. Rekker R.; *Pharmaceutical Research* **22** pp 875 (2005).
[32] Bona M.; determination du log P eau/n-octanol de 1,2-dithiole-3-thiones et de 1,2-dithiole-3-ones regles de calcul . Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, pp 42 (1995).
[33] Pérez M. A. et Kresze G.; *Liebigs Ann. Chem.* **65** (1981).
[34] Chua Y. L., Zhang D., Boelsterli U., Moore P. H., Whiteman K. Et Armstrong M.; *J. S. Biochemical and Biophysical Research Communication* **337** pp 375 (2005).
[35] Munday R., Zhang Y., Paonessa J. D., Munday C., Wilkins A. L. Et Babu J.; *Journal Of Medicinal Chemistry* **53** pp 4761 (2010).
[36] Thomas J. et Howard H.; *Tetrahedron* **23** pp 3703 (1993).
[37] Abasq M. L., Burgot J. L., Darchen A. et Saïdi M.; *Electrochimica Acta* **59** pp 2219 (2005).
[38] Shankar R. B., Romer D. R. et Garth P. R.; *Heterocycles Masaaki Tomura* **35** pp 55 (1997).
[39] Behringer H. et Meinetsberger E.; *Phospphorus Sulfur* **12** pp 115 (1981).
[40] Jirousek L.; *Endocrinol. Exp* **1** pp 35 (1962).
[41] Pouzaud F., Christen M. O., Warnet J. M. et Rat P.; *Phatologie Biologie* **52** pp 308 (2004).
[42] Drukarch B., Schepens E., Stoof J. C. et Langeveld C. H.; *European Journal Of Pharmacology* **329** pp 259 (1997).
[43] Khanna S., Sen C. K., Roy S., Christen M. O. et Packer L.; *Biochemical Pharmacology* **56** pp 61 (1998).
[44] Jia Zh., Misra B. R., Zhu H., Li Y., Misra H. P.; *Neuro Toxicology* **30** pp 1–9 (2009).
[45] Guttenplan J. B., Spratt Th. E., Khmelnitsky M., Kosinska W., Deasai D. et El-Bayoumy K.; *Multation Research* **559** pp 199 (2004).
[46] Munday R., Zhang Y. M., Munday C. et Li J.; *Chemico–Biological Interaction* **160** pp 155 (2006).
[47] Li L., Rossoni G., Sparatore A., Lee L. Ch., Del Soldato P. Et Keith Moore Ph.; *Free Radical Biology and Medicine* **42** pp 706–719 (2007).
[48] Silvers R. M., Basler G. C. et Morill T. C.; *Identification spectrométrique de composés organiques*, Ed. De Boeck, Paris, (1998).
[49] Guettouche S., Thèse de magister, Université de Ouargla, pp 22-26 (2003).
[50] Bottcher B. et Luttringhaus A.; *Ann. Chem.* **557** pp 89 (1947).
[51] Stevens D. R. et Whitaker A. C.; *Chem. Abstract* **45** pp 24 (1951).

الفصل الثالث :

الدراسة التثبيطية للتآكل الفولاذ في وسط حامضي بالمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5

III. الدراسة التثبيطية لتآكل الفولاذ في وسط حامضي بالمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5

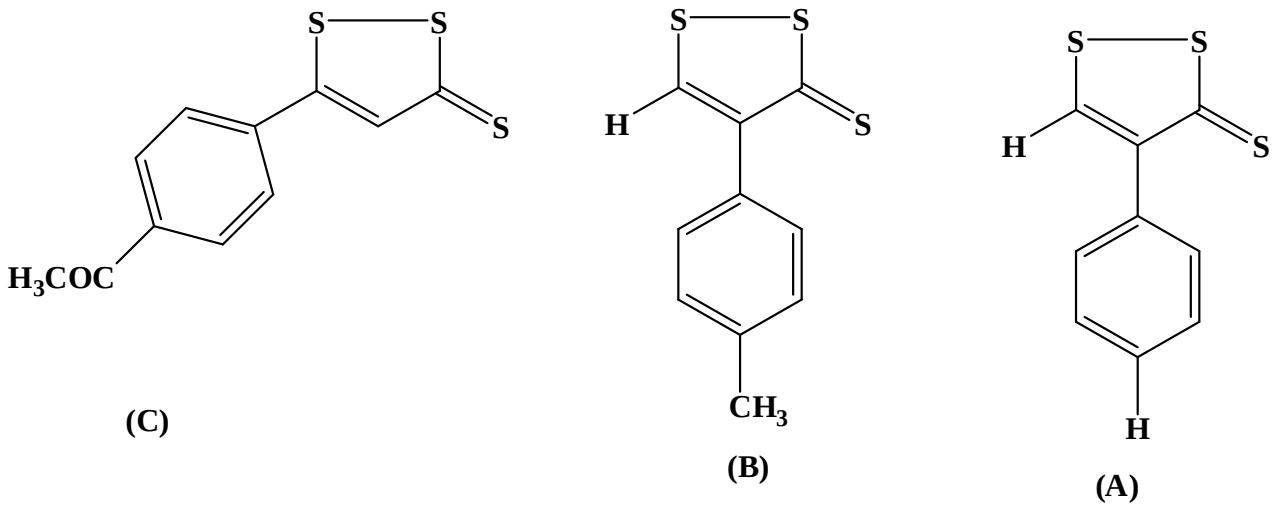
III.المقارنة بين المركبات ثنائي ثيول ثيون في الوسط الحامضي(H_2SO_4 20%+ éthanol (12%

درست قابلية التثبيط للمركبات المستبدلة 2,1 – ثنائي ثيول –3– ثيون (1,2-dithiole -3- thione) ذات الحلقة المتغايرة بها ثلاث ذرات كبريت، احداهم تشكل الوظيفة ثيون. امكانية استبدالها تتم في الوضعية 4 و5 حسب المجموعات الكيميائية المستبدلة [1]. اعتمدنا في دراستنا التجريبية على نظام به الكترود وهوالفولاذ المستعمل ومحلول وهوالوسط الحامضي. تناولنا تأثير المركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة أريل ومجموعة ميثوكسي فينول على الترتيب، على القدرة التثبيطية لتآكل فولاذ في الوسط الحامضي (20%H_2SO_4 +12% éthanol)

تم تحديد سرعة التآكل في وجود وغياب المثبط بطريقة فقدان الوزن الكيميائية باستثناء المركب (C) والطرق الالكتروكيميائية الثابتة والمتغيرة. ففي الطريقة الأولى درسنا كفاءة التثبيط انطلاقا من تغير وزن العينة ومساحتها أما في الطريقة الثانية، فكان أولها برسم منحنى **Tafel** للدراسة الحركية لسرعة التآكل انطلاقا من رسم منحنى الاستقطاب وثانيها برسم منحنيات **Nyquist** لتحديد آلية حدوث التآكل. ثم قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة وحساب المقادير الترموديناميكية للامتزا، (ΔG، ΔH و ΔS) انطلاقا من ايزوتارم الامتزاز الملائم. ولتدعيم وتنقيح الدراسة استعنا بمجهر ضوئي للتعرف على البنية السطحية الالكترود قبل وبعد تشكيل الشريط الحامي لمعرفة آلية الامتزازوترابط المركبات على السطح، كما تطرقنا إلى نمذجة المركبات لتوضيح الارتباط الخطي بين البنية الفراغية وفعالية التثبيط.

III.1. المثبطات:

- الصورة الموالية تمثل البنية الفراغية الجزيئية للمركبات المدروسة التالية :
- 4 – فنيل –2,1– ثنائي ثيول –3– ثيون(A) .
- 4 – بارا– طوليل –2,1– ثنائي ثيول – 3– ثيون (B) .
- 5– بارا– ميثوكسي فنيل–2,1– ثنائي ثيول –3– ثيون (C) .
- حضرت المركبات (A.B) بطريقة Field [2] أما المركب (C) فتم استخلاصه من الدواء التجاري السلفرلام Sulfarlem [3].



الصورة .1. البنية الفراغية الجزيئية للمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة

III.2. التركيب الكيميائي للمعدن المدروس :

تمت دراستنا على قطعة فولاذ كاربوني X52 مصفحة على البارد أخذت من أنابيب نقل البترول من المنطقة الصناعية حاسي مسعود ورقلة . حددنا تركيبتها الكيميائية المقدرة بالنسبة الوزنية بتأثيرها بأشعة X في مصنع الأنابيب بغرداية. وهو مبين في الجدول التالي :

الجدول .1 . التركيبة الكيميائية للفولاذ الكاربوني X52 مقدرة بالنسبة المئوية الوزنية

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	AI
0 .1038	0 .1261	0.971	<0.0021	0.0021	<0.0100	<0.005	<0.0050	0 .0320
Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Sn	Fe	
<0.0500	<0.0100	0.0419	0 .0025	<0.005	<0 .0500	<0.0050	<98.7	

كما قمنا بدراسة البنية المجهرية للفولاذ الكاربوني X52 باستخدام عينات على شكل أسطوانة مساحة قرصها $1cm^2$ ومتوازي المستطيلات له الأ بعا د $0.528cm \times 2.161\ cm \times 1.414cm$، بعد أن تم تهيئة سطحها كما يلي :

العينات المستعملة أي الكترود العمل تصك وتكشط قبل كل قياس على أوراق كاشطة زجاجية {4000. 1200.1500. 1000 .200 . 80.100} وتغسل بالماء المقطر وتجفف قبل كل استعمال.

3.III. المحلول : هو عبارة عن وسط حامضي محضر من حمض الكبريتيك التجاري بدرجة نقاوة (97% - 98%) وكثافة 1.84 g/ml والماء المقطر، أما مجال التراكيز المختارة للدراسة فكان من $2.282)10^{-5}$M إلى 11.880) بناءا على استقرار وذوبانية المركبات. رغم أننا استعنا بإذابة هذه المركبات في كمية تقدر ب: 12% من الايثانول بدرجة نقاوة تصل إلى 95% وكثافة تتراوح بين 0.805 إلى 0.811g/ml قبل الاستعمال في الوسط الأكال **H_2SO_4 20%** ومنه أ صبح الوسط المدروس **(H_2SO_4 20%+ éthanol 12%)** والذي يسمى في تطبيقاتنا بالشاهد "1" .

4.III . الدراسة الوزنية :

تعد طريقة النقص والتغير في وزن العينة اختبار لقياس أو لتحديد معدل التآكل، كما أنها من أكثر الطرق شيوعا. وتتلخص الطريقة في تنظيف شريحة من المادة المراد إجراء الاختبار عليها، ثم وزنها قبل تعريضها للوسط الأكال، وزنها بعد تعريضها للوسط الأكال لفترة زمنية معلومة . أما الفرق في الوزن فهو عبارة عن مقدار المادة المتآكلة عبر المساحة السطحية للعينة وخلال الفترة الزمنية المحددة [4].

فعالية التثبيط تمت بعد ساعة من الغمس تحت درجة حرارة المخبر 25°C و ضغطه الجوي. حيث كانت قطعة الفولاذ ذات شكل متوازي المستطيلات مغموسة في الوسط الحامضي الشاهد "1" وبوجود مختلف تراكيز المثبطات (A)، (B) بمعدل 3 تجارب في نفس الشروط ومعدل التثبيط حسب وفق العلاقة التالية :

$$R\ \% = \left(\frac{m - m_{inh}}{m} \times 100\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

أين : m_{inh} ، m تمثل قيم الوزن المفقود للفولاذ المدروس بعد مدة الغمس في غياب ووجود المثبط على الترتيب . الجدول .2. يمثل قيم سرعة التآكل ونسبة فعالية التثبيط محسوبة بالطريقة الوزنية لمختلف تراكيز (A)، (B) .

الجدول .2. سرعة التآكل وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز المركبات (B.A) لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد "1" بطريقة فقدان الوزن عند 25°C

المثبطات	التركيز (10^{-5} M)	سرعة التآكل $(mg.cm^{-2}.h^{-1})$	R (%)
الشاهد "1"	0	5.365	/////
(A)	2.377	1.933	64.55
	4.754	1.793	66.57
	7.131	1.059	80.26
	9.508	0.588	89.05
	11.886	0.077	98.55
(B)	2.228	1.987	62.96
	4.457	1.639	69.45
	6.68	1.546	71.18
	8.914	0.928	82.70
	11.142	0.580	89.20

بالنسبة للمركبات ، نلاحظ أن سرعة التآكل تناقصت مع تزايد نسبة التثبيط التي توافق تزايد تركيز تواجد المركبات في الوسط، حيث وصلت نسبة التثبيط الى 98.55% في تواجد المركب (A) و89.20% في تواجد المركب (B)، وبناءا على هذه النتيجة، نستطيع أن نسمي (A)، (B) مثبطات للتآكل. كما يعتبر المركب (A) أحسن فعالية من المركب (B).

5.III . الدراسة الالكتروكيميائية:

التقييم الأول للقدرة التثبيطية كان بدراسة طريقة فقدان الوزن، التي لم تؤد الى المعرفة الحقيقية لآلية تفاعل التآكل. فكان ضروريا إيجاد طريقة أكثر دقة للتعرف على الظواهر الالكتروكيميائية للتآكل. يحصل هذا النوع بسبب تفاعل كيميائي بين الوسط والمعدن أو التركيبة مصحوبا بانتقال الالكترونات بين موقعين على السطح احداهما ذوكثافة الكترونية عالية وموقع آخر ذوكثافة قليلة بوجود محلول الكتروليتي،

تفاعلات الأكسدة والإرجاع الحادثة عند السطح الفاصل معدن/ محلول يرافقها عملية انتقال في الشحنة، مما يؤدي إلى تغير في الطاقة الحرة، وبالتالي انحراف كمون المسرى عن كمون التوازن E_{eq} بسبب وجود محصلة تيار $i = i_a + i_c$ حيث i_a وi_c التيار المصعدي والتيار المهبطي على التوالي وتبادل الأيونات بين المعدن والوسط الالكتروليتي.....الخ. هذه الطريقة الثابتة هي طريقة منحنيات الاستقطاب التي تعتمد على أبطأ مرحلة، أما رسم منحنيات Nyquist تستعمل في الطريقة المتغايرة التي تعتمد على المراحل الجزيئية للانتقال الالكتروني على مستوى سطح معدن/محلول.

5.III .أ. خلية القياس:

أجريت التجارب الالكتروكيميائية داخل خلية زجاجية من نوع pyrex، لها شكل اسطواني ذات حجم يساوي 500 ml، يوجد على جانبيها فتحتان، واحدة لإدخال إلكترود العمل وهوعبارة عن حامل للقطعة المعدنية المدروسة هي عبارة عن شكل فولاذ أسطواني ذا مساحة دائرية $1\ cm^2$ (الفولاذ الكاربوني X52) . والثانية لإدخال إلكترود الشاهد وهوعبارة عن قطب من البلاتين مساحة سطحه $1cm^2$، بحيث يضمن مرور التيار الكهربائي داخل الخلية الإلكتروكيميائية . ولها غطاء به 5 فتحات، تستعمل احداهن لإدخال الإلكترود المرجعي الذي هوعبارة عن إلكترود كالومال (calomel) موجود في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيومKCL ، ويرمز له بـ : (ECS) وكمونه يساوي +0.244 V عند درجة حرارة 25°C، وهوإلكترود من الزئبق مغطى بخليط من Hg_2/ Cl_2يلامس محلول مشبع من KCl [5] .

5.III .ب. منحنيات الاستقطاب (طريقة الكمون الثابت) :

ترسم منحنيات طريقة الكمون الثابت بعد تحديد كمون اتزان المعدن في غياب ووجود المثبط انطلاقا من رسم تغير كمون المعدن بدلالة الزمن المختار للاستقرار. ثم تقاس شدة التيار المصعدي والمهبطي بين الكترود العمل والالكترود الشاهد من البلاتين ذومساحة $1cm^2$. القياسات الالكتروكيميائية تمت عن طريق جهاز PGZ301 (Voltalab 40) وPGP201(Voltalab 21) مزود ببرنامج من نوعVoltamaster4 وVoltamaster1على الترتيب، الكترود العمل عبارة عن قطعة فولاذ اسطوانية داخل حامل موضوع بطريقة مقابلة للالكترود الشاهد المحتوى في غطاء زجاجي لتفادي ترسب

الأوكسجين على سطحه . الكمونات قيست بالنسبة اللإلكترود المرجعي الذي هوعبارة عن إلكترود الكالومال يرمز له

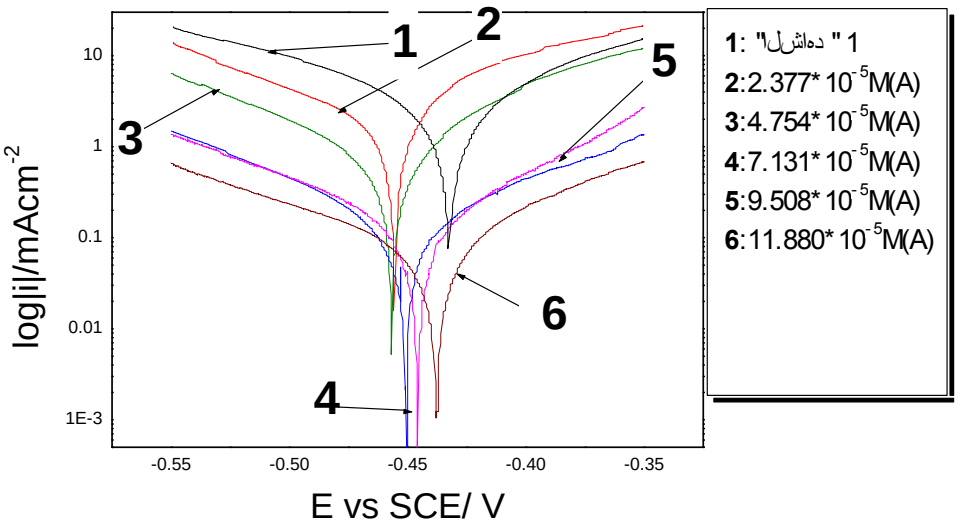
بـ : (ECS) . يوضع بطريقة مقربة جدا من الالكترود العمل لانقاص مقاومة المحلول الكمون المطبق على العينة يتغير بطريقة مستمرة بسرعة مسح ثابتة وتقدر بـ :30 mV/min عبر مجال مابين (-550 mV) إلى (-350 mV) بالنسبة الى الالكترود المرجعي في الوسط الشاهد"1"، وسرعة رج ثابتة وخفيفة تسمح بمجانسة المحلول.

منحنيات الاستقطاب في غياب و وجود المثبطات (A)، (B) و(C) لمختلف التراكيز، في الوسط الحامضي الشاهد"1" عند درجة حرارة 25°C وضحت في الأشكال 2،3،4 .

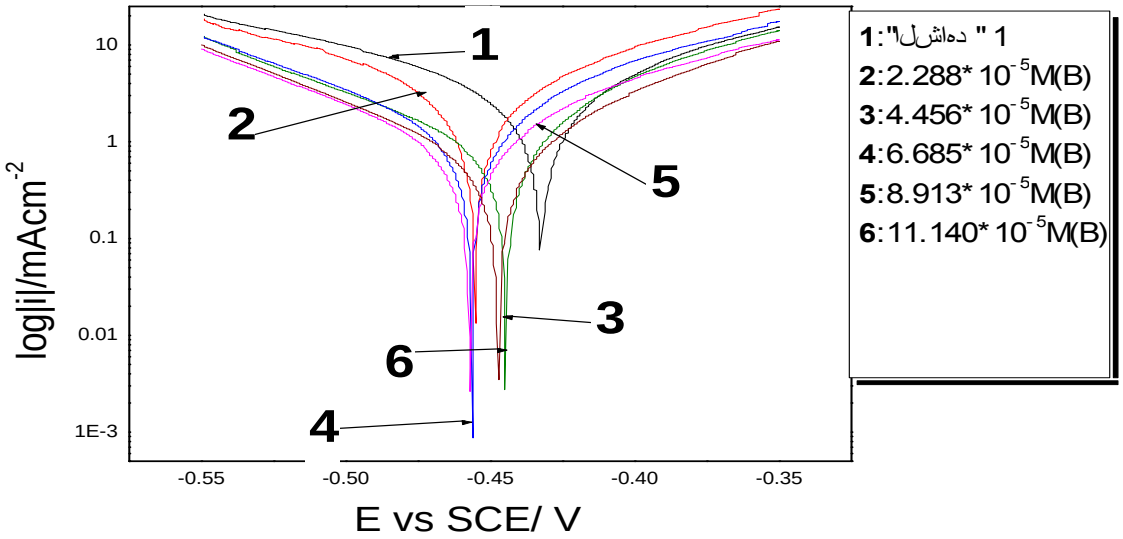
على ضوء هذه النتائج نلاحظ أن إضافة مجموعة ثنائي ثيول ثيون، أدى الى تناقص في شدة كثافة التيار الأنودي والكاتودي كما أنه أضحى بعض التغيرات على منحنى (log |i| = f(E)). قيم شدة كثافة تيار التآكل (i_{cor})، كمون التآكل (E_{corr})، معاملات Tafel الكاتودية والأنودية (b_c و b_a)، مردود التثبيط R(%) لمختلف ترا كيز المثبطات (A)،(B) و(C) في الوسط الشاهد " 1" دونت في الجدول .3. وحسب مردود التثبيط كما يلي :

$$R\ \% = \frac{i_{cor} - i_{(inh)}}{i_{cor}} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

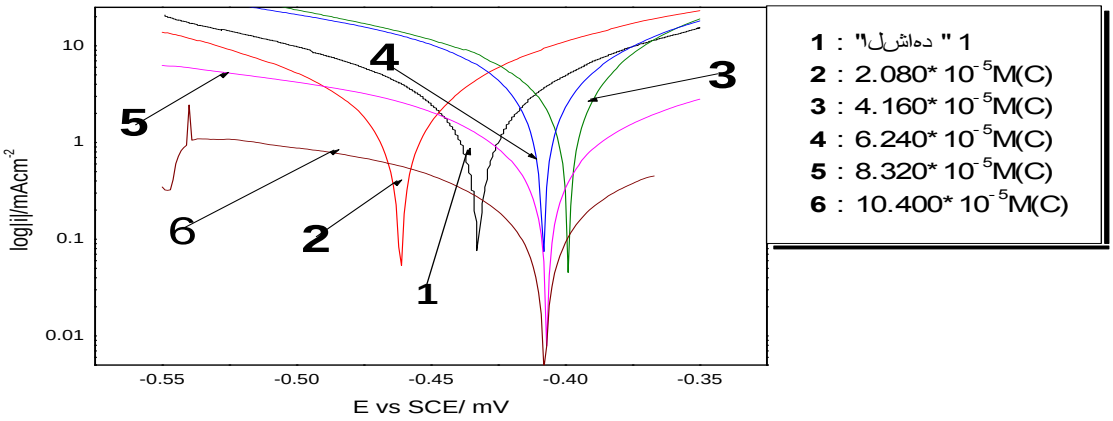
هي قيم شدة كثافة تيار تآكل الفولاذ معينة تحديدا من ميل الكاتودي i_{cor} ، $i_{(inh)}$ حيث بعد الغمس في المحلول الحمضي في غياب ووجود المثبط على الترتيب .



الشكل .1. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد " 1" لمختلف تراكيز المثبط (A)



الشكل .2. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد " 1" لمختلف تراكيز المثبط (B)



الشكل .3. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد " 1" لمختلف تراكيز المثبط (C)

الجدول 3. المقادير الألكتروكيميائية وفعالية التثبيط لمختلف تراكيز لمركبات ثنائي ثيول ثيون (A)، (B) و(C) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الشاهد "1" مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C

المثبطات	التركيز (10^{-5} M)	E_{corr}vs SCE(mV)	i_{cor} (mA/cm^2)	ba ($mVdec^{-1}$)	bc ($mVdec^{-1}$)	γ (i_{cor}/i_{inh})	R (%)
الشاهد " 1"	0	-433.5	1.6450	68.5	-73.3	///	///
(A)	2.377	-457.0	0.8054	29.2	-40.9	2.0425	51.04
	4.754	-458.1	0.2620	31.0	-35.3	6.2786	84.10
	7.131	-451.9	0.1483	107.3	-99.6	11.0924	91.03
	9.508	-447.2	0.1272	77.0	-95.6	12.9324	92.27
	11.886	-438.8	0.0551	62.4	-90.3	29.8548	96.65
(B)	2.228	-456.4	1.2608	36.7	-40.0	1.3047	43.09
	4.457	-445.9	0.8859	61.9	-97.4	1.8569	46.15
	6.68	-457.7	0.6712	44.9	-53.7	2.4508	59.20
	8.914	-458.6	0.5241	51.8	-58.5	3.1387	68.14
	11.142	-448.5	0.2482	31.2	-36.1	6.6277	84.92
(C)	1 .505	-459.9	1.1430	1.53	-9.64	1.4392	30.52
	3.009	-402.0	1.3396	0.27	-8.32	1.2279	18.56
	4.514	-411.3	1.2705	10.26	-9.30	1.2947	22.76
	6. 019	-409.8	1.3725	6.103	-8.186	1.1985	16.56
	7.523	-438.8	0.2935	8.168	-180.4	5.6047	82.15

❖ بناء على النتائج المتحصل عليها كان مايلي :

– زيادة الفاعلية التثبيطية (%) R ومعامل التثبيط γ (%) بزيادة تركيز المثبطات (C)، (B) ، (A) في الوسط الشاهد " 1" للامتزاز هذه المثبطات على السطح وحجز معظم المراكز الفعالة [5]، [6] .

– النقصان التدريجي لشدة كثافة تيار تآكل i_{cor} وفق زيادة تركيز المثبطات ثنائي ثيول ثيو(A) ، (B)، (C) في الوسط الشاهد " 1" رافقه تغيير في معاملات Tafel ba و bc .

– تغيير في قيمة ba و bc ناتج عن تأثر تفاعل الأكسدة وتفاعل ارجاع الهيدروجين بوجود المثبطات على الترتيب [7] ، [8] .

– تغيير قيمة bc بوجود المثبطات وارتفاعها في بعض التراكيز لذوبان الحاجز الحامي للسطح بامتزاز المثبطات وبزيادة سمك الطبقة المضاعفة وتغيير معامل الانتقال الشحني [7] ، [9] .

– يلاحظ توازي للجهة الكاتودية في منحنى الاستقطاب للمثبطين (B)، (C) معناه تأثر تفاعل الأكسدة بتواجد المثبطات أكثر من تفاعل ارجاع الهيدروجين [10] .

– إضافة المثبطات (A) ، (B) و(C) أدت إلى إزاحة كاتودية للكمون E_{corr} .

– عند إضافة 10^{-5} M x 6 11.86 من المثبط (A) فان تغيير ba كان طفيفا بالنسبة لحالة الوسط الشاهد "1".

– المثبط (A) أفضل فعالية من المثبطين (B) و(C) فقد وصل أعلى مردود تثبيط إلى % 96.68 عند تركيز 11.886×10^{-5} M و % 84.92 عند تركيز 10^{-5} x 6 11.86 M من المثبط (B) أما المثبط (C) فعند تركيز 7.523×10^{-5} M كانت % 82.15 .

III.5.ج. مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (S.I.E):

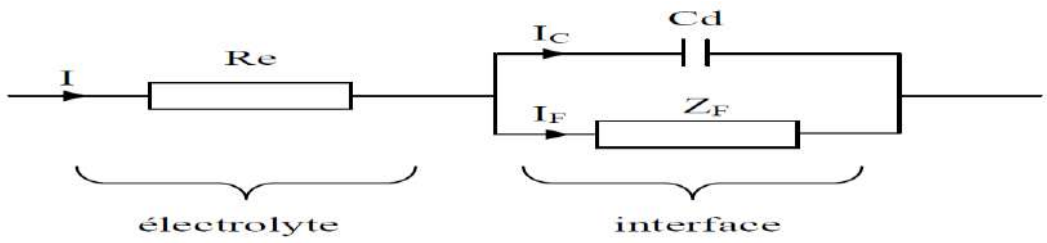
قياسات مطيافية الممانعة تمت عن طريق جهاز PGZ301 (Voltalab 40) مزود ببرنامج من نوع Voltamaster4. العينة عبارة عن شكل فولاذ أسطواني ذا مساحة دائرية $1\ cm^2$ (الفولاذ الكاربوني X52) استعملت كالكترود عمل. كل القياسات تمت بالنسبة إلى الكترود مرجعي من نوع الكالومال المشبع (ECS) . وفي وسط حامضي الشاهد "1" هوائي لمدة غمس ساعة عند 25°C . في مجال [10^{-3} Hz.الى10^{5}Hz] عند سعة 10mV مستعملين تيار جيبي متناوب . وهي طريقة تقنية تحليلية تعتمد على تيار متناوب جيبي يعطي استجابة كمونية جيبيه تنتج بناءا عليها عدة معاملات ومحطات تحدد آلية حدوث التآكل .

كما أنها طريقة تقنية طبقت في الالكتروكيمياء لدراسة عدة ظواهر مختلفة من بينها ظاهرة التآكل [9].

وصفت هذه التقنية من طرف عدة باحثين [11-13] . أنها عبارة عن نظام فيزيائي أوكيميائي يمكن أن يعبر عنها بدارات كهربائية تتكون من مقاومة ومكثفة ووشيعة ومخرج للتيار ومخرج للكمون.....الخ وخلية الكتروكيميائية تعتبر كعزم ثنائي قطب للممانعة (Z) التي تعطى بالمعادلة التالية [14] :

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) = Re(Z) + j\,.Im(Z) \quad .....(3)$$

أول ظهور لهذه الطريقة كان في 1960 على يد الباحث Sluyters [15] بعد أن درس استجابة جيبيه ذات سعة ضعيفة بدلالة التواتر خلال كمون ثابت . وهذا ما يؤدي الى رسم نموذجين من المنحنيات Bode و Nyquits . وتنتج دارة مكافئة تسمى دارة Randles المتمثلة في الصورة الموالية : [16]



الصورة .2. دارة Randles

كما اعتبرت عند باحثين آخرين أنها الطريقةالتحليلية المثلى لدراسة آلية التآكل والمراحل البينية للحماية والامتزاز رغم وجود المعاملات المستنتجة من الدراسة الحركية Tafel [17-19] .

وأثبتت دراسات سابقة [20] أن طريقة الممانعة طريقة حساسة جدا وتظهر أبسط المراحل الجزيئية وتحديد خصائص العزل الكهربائي للفيلم المتشكل .

من جهة أخرى ومن خلال منحنيات الممانعة تنتج مقاومة الانتقال الشحني R_t وسعة الطبقة المضاعفة C_{dl} ومردود التثبيط في نفس الظروف التجريبية المستعملة وفق العلاقات التالية : [21]

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad ..... (4)$$

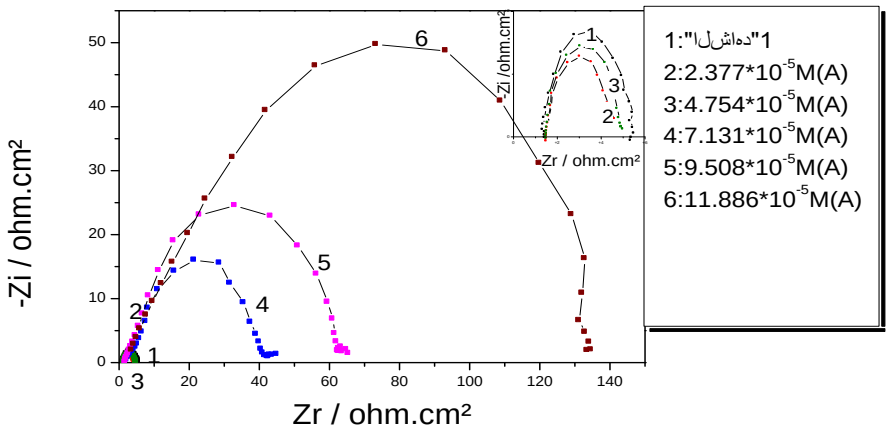
$$R\% = 1 - \frac{C'_{dl}}{C_{dl}}. \quad .....(5)$$

$$R\ \% = \frac{R_t - R^{\circ}_t}{R_t} \times 100 \quad \ldots .(6)$$

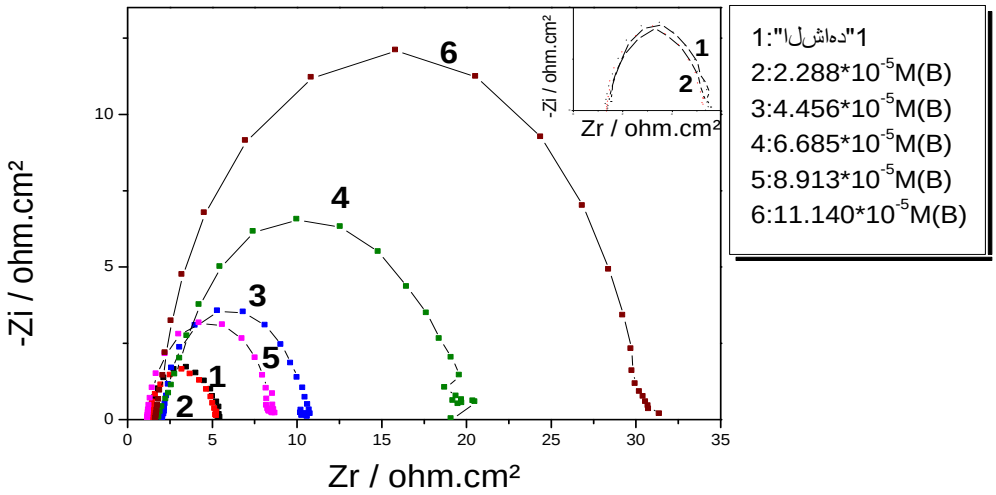
مقاومة الانتقال الشحني (R_t) تحسب من خلال الفرق في الممانعة عند أعلى وأخفض تردد على المحور الحقيقي، حسب اقتراح Tsuru و Haruyama [22].

سعة الطبقة المضاعفة (C_{dl}) تحدد أعلى التردد في الجزء التخيلي للممانعة العظمى ($-Z''_{max}$)

نتائج هذه الطريقة نتحصل على منحنيات تسمى منحنيات Nyquits . الدارة النموذجية المكافئة لهذا النظام وصفت عدة أبحاث [22] . منحنيات Nyquits للفولاذ المغموس في الوسط الشاهد في وجود وغياب مختلف تراكيز (A) ، (B) ، (C) وضحت في الأشكال 5،6،7 التي لم تكن أنصاف دوائر ميثالية لعدم مجانسة السطح والاختلاف بين الترددات المرتفعة والمنخفضة أضف الى وجود شوائب على السطح [20] [21] . كما لوحظ أن مساحة هذه الدوائر وأنصاف أقطارها تزداد بزيادة تركيز المركبات (A) ، (B)، (C) وذلك لامتزازها على سطح الالكترود .

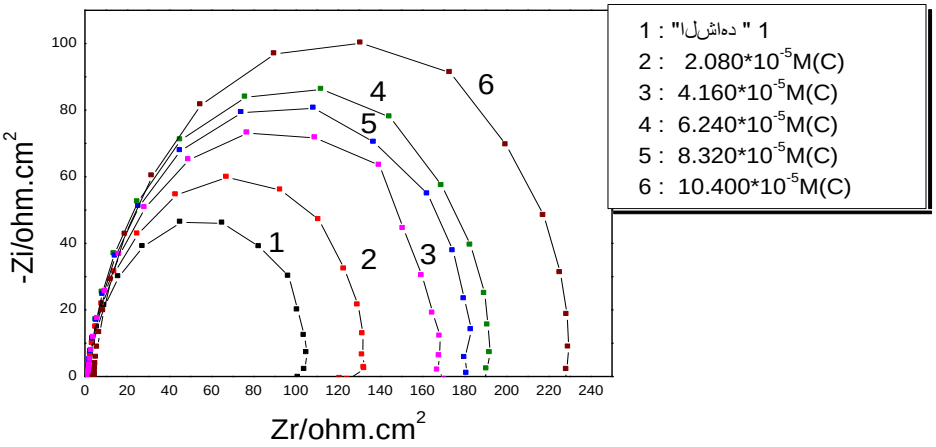


الشكل. 4. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" لمختلف تراكيز المثبط (A)



الشكل. 5. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد " 1"

لمختلف تراكيز المثبط (B)



الشكل. 6. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد "1"

لمختلف تراكيز المثبط (C)

الجدول4 . المقادير الألكتروكيميائية وفعالية التثبيط المحسوبة انطلاقا من Rt لمختلف تراكيز المثبطات (C .B. A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد "1" مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الألكتروكيميائية عند 25°C

المثبطات	التركيز (10^{-5} M)	R_t (Ω cm^2)	C_{dl} (μF cm^{-2})	R (%)
الشاهد " 1"	0	1.690	2356.47	///
(A)	2.377	1.448	1337.000	///
	4.754	1.868	1176.000	09.52
	7.131	16.000	391.328	89.43
	9.508	24.54	259.560	93.11
	11.886	48.74	51.6200	96.53
(B)	2.228	2.448	1038.00	01.34
	4.457	1.713	1265.00	30.96
	6.68	5.336	575.900	68.32
	8.914	6.030	547.800	71.97
	11.142	26.761	353.100	93.68
(C)	1 .505	2.00	266.054	15.50
	3.009	5.70	291.676	70.35
	4.514	6،00	312.078	71.83
	6. 019	7.50	217.697	77.46
	7.523	10.30	251.149	83.59

بناءا على نتائج التجارب المدونة في الجدول أعلاه:

- المنحنيات عبارة عن أنصاف دوائر غير ميثالية لوجود فرق بين التواترات المرتفعة والمنخفضة تؤدي الى عدم مجانسة السطح [23]. كما أنها ناتجة عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح تدل على أن ظاهرة الانتقال الالكتروني مسؤولة عن آلية التآكل [24] .

- قيم مقاومة الانتقال الشحني Rt تتزايد في أغلب التجارب مع زيادة تركيز المثبطات (A)، (B)، (C) علما أن نسبة التثبيط R (%) تحسب انطلاقا من هذا المقدار أين وصل أعلى مردود إلى 96.53% عند تركيز 11.886×10^{-5} M للمثبط (A) .

- زيادة (A)، (B)، (C) تؤدي إلى تناقص في سعة الطبقة المضاعفة C_{dl} حيث تتناقص من 2356.47 µF cm^{-2} بالنسبة الشاهد "1" إلى 51.62 µF cm^{-2} عند تركيز

11.886×10 $^{-5}$ M للمثبط (A) و 353.10 µF cm^{-2} عند تركيز 11.142×10 $^{-5}$ M

للمركب (B)، و 251.149 µF cm^{-2} عند تركيز 7.523×10 $^{-5}$ M للمثبط (C)

هذا التناقص يرجع إلى إمتزاز الجزئيات على سطح الالكترود. حيث يمكن ملاحظة Rt لالكترود المغطى بالمثبط أكبر من Rt في حالة الالكترود في الوسط الشاهد "1".

– تواجد المثبط المتلصق على السطح يؤدي إلى حجز أومنع الانتقال الالكتروني من المعدن الى المحلول وهذا ما يؤدي الى زيادة نسبة التثبيط و التغطية [25]،[26] .

– من خلال منحنيات Nyquits تزداد أنصاف أقطار الدوائر بزيادة قيمة Rt ونقصان قيمة C_{dl} مع زيادة تركيز المثبطات التي تمتز على السطح الفاصل محلول – الالكترود وتزيد في سمك الطبقة المضاعفة والذي يؤدي الى هذا نقصان في C_{dl} حسب نموذج Helmholtz الذي وضحه بالعلاقة التالية : [26]، [27] .

$$C_{dl}=\frac{\varepsilon_0 . \varepsilon S}{d} \quad ..... \quad (6)$$

حيث :

ε_0: نفاذية المادة

ε: ثابت العزل الكهربائي

S: مساحة الالكترود

d: عرض الطبقة الحامية

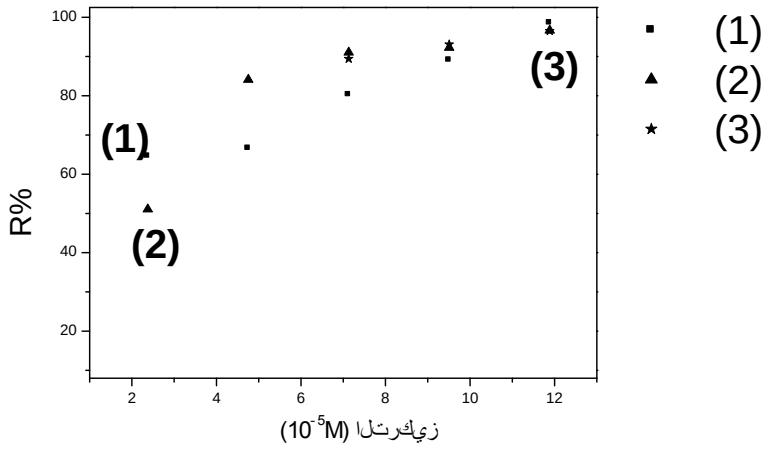
– بسبب حجز المراكز الفعالة للسطح تزداد مقاومة الانتقال الشحني Rt ونسبة التثبيط R(%) [29]، [28] .

قيمة C_{dl} و Rt تزداد أوتنقص وذلك حسب الاستبدال التدريجي لجزيئات الماء بجزيئات أيون الحمض SO_4^{-2} أوالمركب العضوي [30] .

قيمة C_{dl} تتناسب عكسيا مع زيادة تركيز المثبط و ذلك لنقصان قيمة ثابت العزل بزيادة الطبقة المضاعفة الكهربائية نتيجة امتزاز المثبط وهذا ما يؤدي الى تغير السطح وخشونته خاصة عند التراكيز العالية [30]، [31] . وهذا ما يلاحظ من خلال تجاربنا .

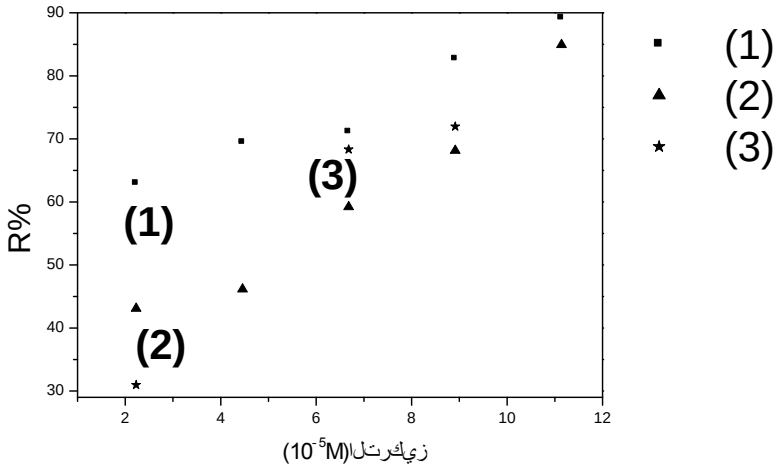
III.6. تأثير التركيز :

تغير فعالية تثبيط (A)، (B)، (C) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد "1" موضحة في المنحنيات ،9،87 حيث أن فعالية التثبيط تزداد بزيادة تركيز المثبطات وهذا ما يؤكده التوافق الموجود بين نتائج فقدان الوزن، النتائج المحصل عليها من محنيات الاستقطاب ونتائج قياسات مطيافية الممانعة حيث أن المركب (A) أبدى فعالية تثبيطية عالية في الطريقة الأولى والثانية، الثالثة و يرجع أكيد إلى زمن الغمس وبنية الجزيء المختلفة بين الوضعية 4 و5 للمجموعة المستبدلة الذي أثر على تشكل الطبقة الحامية على سطح الالكترود .



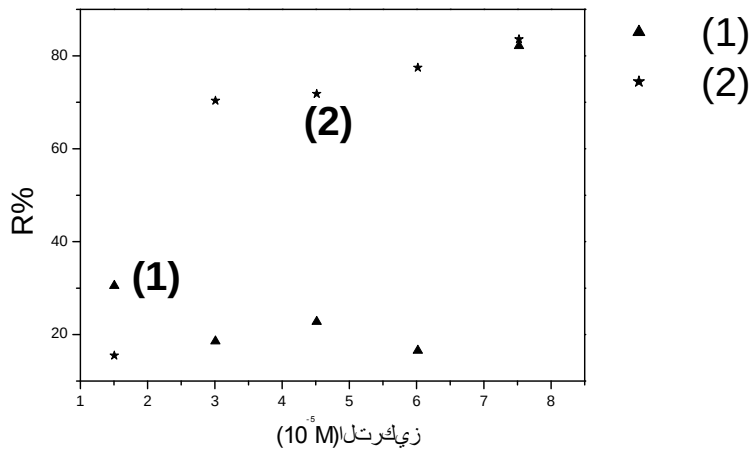
الشكل. 7. تغير الفعالية التثبيطية للمركب (A) بدلالة تركيزه في الوسط الحامضي الشاهد"1 ":

(1) فقدان الوزن، (2) منحنيات الاستقطاب و(3) مطيافية الممانعة



الشكل. 8. تغير الفعالية التثبيطية للمركب (B) بدلالة تركيزه في الوسط الحامضي الشاهد"1 ":

(1) فقدان الوزن، (2) منحنيات الاستقطاب و(3) مطيافية الممانعة



الشكل. 9. تغير الفعالية التثبيطية(C) للمركب بدلالة تركيزه في الوسط الحامضي الشاهد"1 ":

(2) منحنيات الاستقطاب و(3) مطيافية الممانعة

III.7.ايزوتارم الامتزاز :

يتم أسلوب الامتزازبناءا على كيفيتين إما الامتزاز الفيزيائي أوالامتزاز الكيمائي . تطبيق الامتزاز الفيزيائي ينتج بوجود سطح معدني مشحون و أحد مكونات المحلول مشحون كذلك. أما تطبيق الامتزاز الكيميائي ينتج عنه انتقال شحني بين المثبط وسطح المعدن، سواء كان مشحونا سلبا أوايجا با. خاصة إذا كان من المعادن الانتقالية فإنه يحتوي على محط d شاغر وأربتالات فارغة مع تواجد مثبط عضوي يحتوي على روابط "π" وذرات متغايرة تحتوي على الكترونات حرة سهلة الانتقال [4] . بصفة عامة تواجد أي مثبط عضوي به ذرة متغايرة في وسط حامضي مع الكترود يمتز على سطحه [28] .

امتزاز أي مثبط عضوي به ذرة متغايرة على سطح معدن يمكن أن يكون بسبب الفعل المتبادل للمنح والأخذ أو الى فعل التجاذب بين "π" الكترون للحلقة المغايرة والمحط d الفارغ لذرات الحديد السطحية [32] .

مشتقات الثيوفان thiophène لها قابلية التثبيط بقوة في الأوساط الحامضية كما أن المركبات التي تحتوي على N أو S تمتز بسهولة على سطح المعدن مبعدة جزيئات الماء

المقترحة من طرف swinkers و Bockis. كما انه لوحظ أن الكاتيونات لا تمتز بقوة في $H_2SO_4$1N على عكس الايونات وهذا لأن السطح يشحن ايجابيا [30] .

من أجل تصنيف ومعرفة طبيعة امتزاز المثبطات على السطح لجأنا لدراسة ايزوتارم الامتزاز FloryHuggins ، Frumkin وFrendlish، El-Alwado، Langmuir ، Temkin بناءا على المعادلات التالية : [33]، [34] .

Langmuir : $C/\theta = Cte + C$ ……(7)

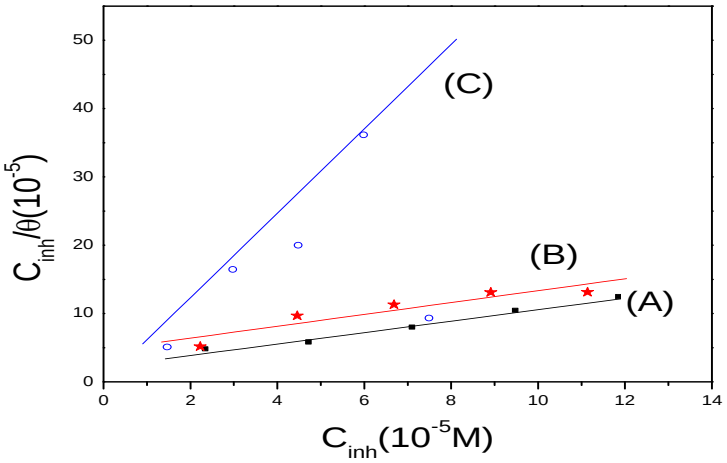
Temkin :$\exp(-2a\,\theta) = KC$ ……(8)

Frumkin:$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(-2a\theta) = KC$ ……(9)

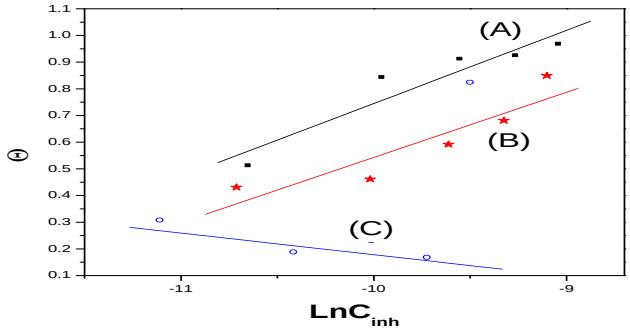
Freundlish: $\log(\theta) = \log K + n\log C$……(10)

El-Alwado: $\log(\theta/(1-\theta)\,C) = \log k + \log C$……(11)

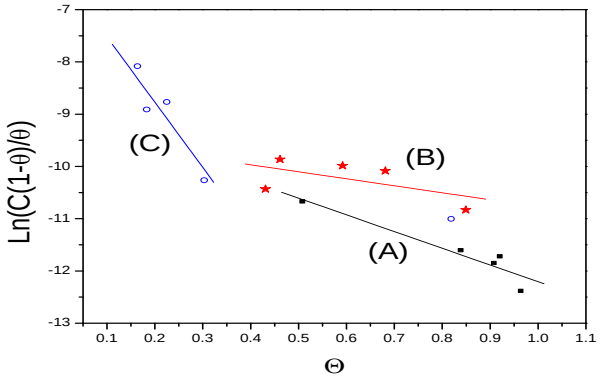
Flory Huggins: $\log(\theta/C) = \log xK + x\log(1-\theta)$……(12)



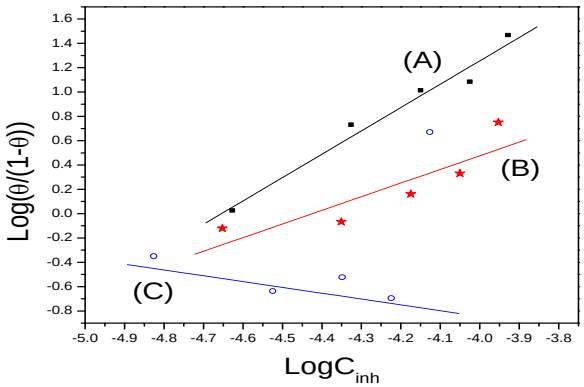
الشكل.10. ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)،(B)، (C)



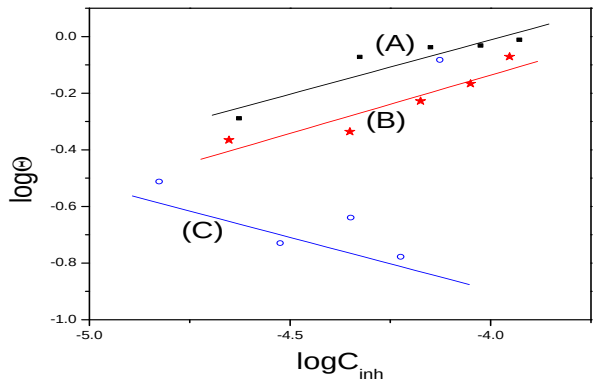
الشكل.11. ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)،(B) ، (C)



الشكل.12.ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)،(B)، (C)

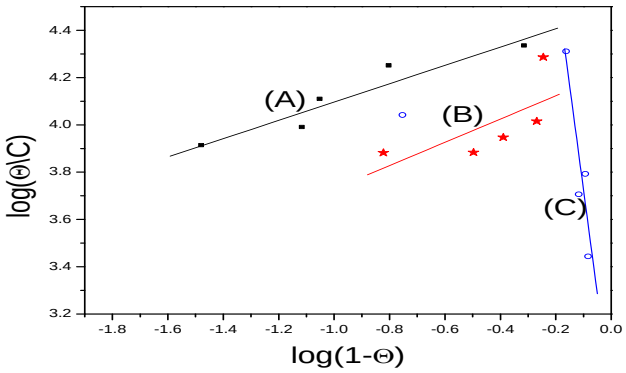


الشكل. 13.ايزوتارم الامتزاز El-Alwado للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" للمثبطات (A)،(B)، (C)



الشكل.14.ايزوتارم الامتزاز Freundlish للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي

الشاهد"1" للمثبطات (A)،(B)، (C)



الشكل.15 .ايزوتارم الامتزاز Flory Huggins للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي

الشاهد"1" للمثبطات (A)،(B)، (C)

من أجل معرفة طبيعة النموذج المتبع في الامتزاز قمنا بحساب معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز

الجدول.5. معامل الارتباط R^2 لامتزاز المثبطات (C .B. A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"1"

المركب	لنموذج الامتزاز R^2					
	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlish	El-Alwado	Flory Huggins
(A)	0 .983	0.894	0.903	0.859	0.971	0.91
(B)	0.863	0.827	0.339	0.878	0.774	0.47
(C)	0.138	0.182	0.732	0.084	0.158	0.161

نسبة التغطية θ تحسب انطلاقا من نسبة التثبيط (%) R والمنحنى هودالة خطية معناه امتزاز المثبطات كان كالتالي :

(A) اتبع وحقق نموذج Langmuir

(B) اتبع وحقق نموذج Freundlish

(C) اتبع وحقق نموذج Frumkin

استعملنا المعامل (R^2) لتحديد النموذج الملائم لايزوتارم الامتزاز ولوحظ أن المعامل المقبول كان أكبر القيم ويقارب 1. وعند اختيار هذا النموذج تمكنا من حساب قيم ثابت الامتزاز K_{ads} الذي يستعمل في العلاقات التالية لحساب ΔG_{ads} طاقة الحرة للامتزاز و K_L معامل هندسي يوصف خصائص الامتزاز [35]، [36] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{ads}/RT)} \quad .....(13)$$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5.K_{ads}) \quad .....(14)$$

حيث: قيمة 55.5 هي عبارة عن التركيز المولاري لجزيئات الماء في المحلول

$$K_L = \frac{1}{1+K_{ads}Cinb} \quad .....(15)$$

حيث: **مقبول**...$0 < K_L < 1$ ، $K_L > 1$ غير مقبول، غيرعكوس$K_L = 0$...، خطي $K_L = 1$

النتائج دونت في الجدول الموالي :

الجدول.6. معامل الارتباط R^2وK_{ads}، K_L لامتزاز المثبطات (A)،(C) ، (B) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"1"

المثبطات	التركيز (10^{-5} M)	R^2	K_{ads} L/mol	K_L	$-\Delta G_{ads}$ KJ/mol
(A)	2.377 4.754 7.131 9.508 11.886	0 .983	50000	0.456 0.296 0.219 0.173 0.144	36.76
مـ (B)حـ صـ	2.228 4.457 6.68 8.914 11.142	0.879	20000	0.691 0.528 0.427 0.359 0.309	34.48
(C)	1 .505 3.009 4.514 6. 019 7.523	0.732	3333333.33	0.019 0.009 0.006 0.004 0.003	45.76

بين - قيم $0 < K_L < 1$ محصورة بين 0 و 1 معناه كل النماذج حققت الامتزاز [35]

.

- المعامل R^2 كلما كانت قيمته تقارب 1 معناه أن المثبط يشغل مراكز فعالة .
- قيمة ثابت الامتزاز كبيرة دلالة على امتزاز كبير للمثبط خاصة عند (A) و(C) [36] .
- سلبية ΔG_{ads} تبين أن التفاعل تلقائي والمثبطات (A)،(C) ، (B) تشكل طبقة وحيدة على السطح [37] .

- قيمة ΔG_{ads} محصورة بين KJ/mol (34.48- و45.76-) على حسب الأبحاث السابقة [37]، [38] حدث امتزاز يغلب عليه الامتزاز الكيميائي للمثبطات (A)،(C) ، (B) على سطح المعدن، لأن قيمته تفوق 30 KJ/mol− و ناتج عن البنية الفراغية وحجم الجزئ الذي يعتمد على قوى تجاذب كبيرة وقوية بين شحنة المعدن وشحنة المثبطات وعلى مساهمة الأزواج الكترونية لذرة الكبريت والأوكسجين وللرابطة π أوالرابطة (C = S) مع المحط الشاغر d للمعدن [22]. أضف الى وجود الرابطة (SH) التي تنشأ عند برتنة المثبطات التي تمتز بقوة على السطح مشكلة شريط حامي وتغطية جيدة [39] .

III.8.تأثير شحنة السطح على آلية الامتزاز:

قابلية الالكترود للامتزاز مركب عضوي ترجع إلى مختلف الكمونات للطبقة المضاعفة لأن عزم تنائي القطب كبير عند الماء. و في هذا الهدف اقترح Atropone [40] تدرج كموني للقيمة الابتدائية عند الشحنة المعدومة للسطح $Q_{z.ch}$

حيث الكمون في هذا السلم هوالفرق بين التد رج الكموني للالكترود وكمون الشحنة المعدومة.

$$Q= Q_{st}-Q_{Z.ch} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(16)$$

من أجل $Q>0$: شحنة السطح تصبح موجبة بالنسبة للالكتروليت في هذه الحالة الطبقة المشكلة تتكون من الأيونات المجاورة للسطح الذي يلامس المحلول .

إذا كانت $Q<0$: شحنة السطح تصبح سالبة بالنسبة للمحلول في هذه الحالة الطبقة المضاعفة الملامسة للمحلول تكون موجبة من الكاتيونات .

معرفة كمون الشحنة المعدومة والتدرج الكموني للالكترود في الوسط يساعدان ويسهلا ن عملية دراسة المثبط المناسب للتآكل .

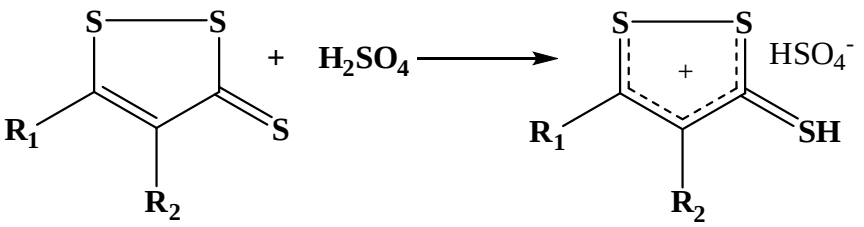
إذا كان كمون الشحنة المعدومة عالي عن الكمون المتدرج للمعدن في الوسط $Q<Q_{Z.ch}$ فان السطح يشحن سلبا وهذا ما يلائم ويسمح بالالتصاق الكاتيونات على السطح وإذا كانت $Q_{Z.ch} < Q$ فإن السطح يشحن إيجابا فإنه يسهل التصاق وامتزاز الأيونات [40] .

تأثير كمون الشحنة المعدومة Q : يكون الكمون الكيميائي في الوسط الحامضي H_2SO_4 كبير وموجب أكبر من الشحنة المعدومة وأيون السلفات في طبقة bulk يؤثر بقوى تجاذب الكتروستاتيكي نحوالالكترود، عند تعرضه للمحلول فان المثبط إذا كان قطبيا ينجذب مباشرة نحوالالكترود [6] .

بالنسبة لسلوك وشحنة المركبات (A)، (B)، (C) كانت كما يلي :

الانتقال الإلكتروني للمركب 1,2-dithiole-3-thione حسب باستعمال عدة مناهج علمية دون تدخل واضح للمدارات (d) للكبريت .

استعمال منهج جديد لدراسة المجال الإلكتروني 1,2-dithiole-3-thione عن طريق برتنة في حمض الكبريتيك H_2SO_4 بين1N و20N مشكلين بذلك –3–ماركبتون . أيون 1, 2- dithiolylium وفق التفاعل التالي:



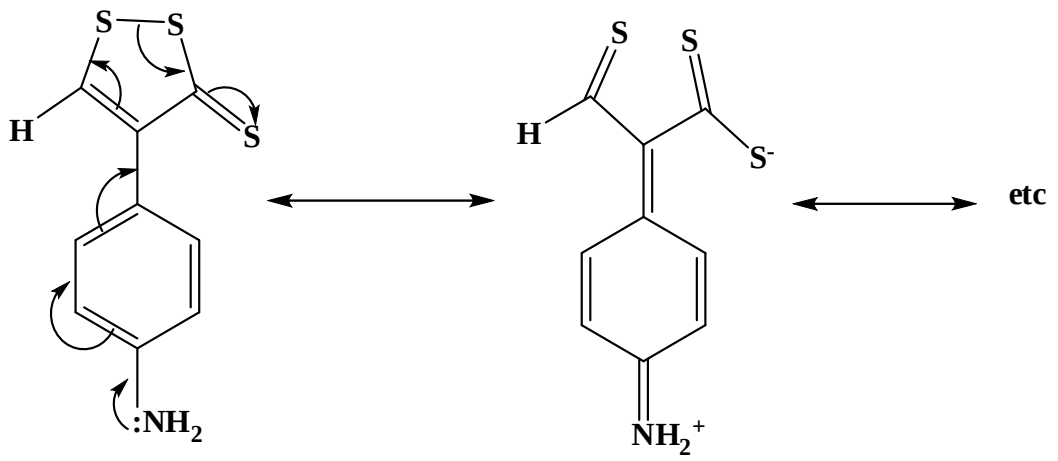
التفاعل(V)

- وجد أن المركب الكبريتي 1,2-dithiole-3-thione له خاصية إلكترونية ساحبة في الموضع 5 وخاصية مانحة في الموضع 4 .

- حرارة تشكل 1,2-dithiole-3-thione و 1,2-dithiole-3-one توضح أن النظام 1,2-dithiole يملك مدارا إلكترونيا π غير ممركز وغير محدد [41] .

كما وجد أن الآثار الالكترونية للمتبقي 4-[1.2-dithiole-3-thione]-yl حسب أبحاث M.Saidi وM.Chollet [31] توصلت إلى (σ=0.17) ومن هذه القيم نستنتج أن للمتبقي 4-[1.2-dithiole-]-yl 3-thione له أثر ساحب ضعيف تحريضي فقط وليس ميزوميري .

في الشكل الموالي لا يظهر الفعل الميزوميري الساحب للمتبقي في الوضعية 4 وذلك لوجود الترافق بين المجموعة أمينوالمانحة للمتبقي 1,2-dithiole عبر حلقة الفنيل .

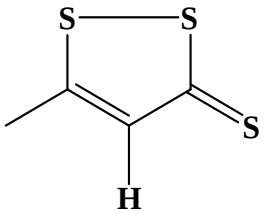


المخطط. 1. الترافق بين حلقة الفنيل وحلقة الثنائي ثيول ثيون

ختاما يمكننا القول أن المتبقي 4-[1.2-dithiole-3-thione]-yl لا يلعب فعل ساحب ميزوميري .

أما المتبقي 5-[1.2-dithiole-3-thione]-yl وبناء على أبحاث البروفيسور M.Saidi فقد قدرت عن طريق ارتباطات من نوع هامت لأجل السلوك الالكتروني للنتروبنزن مستبدل .

حيث قيمة (σ) للمتبقى : 5- [1.2-dithiole-3-thione]-yl



σp = 1.14

51

نفس الأبحاث أجريت لتقدير قيمة الآثار الالكترونية للمتبقي في الوضعية 5 من طرف M. Chollet عن طريق ثابت هامت باستخدام قيم ثابت الحموضة Pka ل 5-para –hdroxyphényl - 1،2-dithiole -3- thione من الشكل Pka=A' + B'∑(σ)

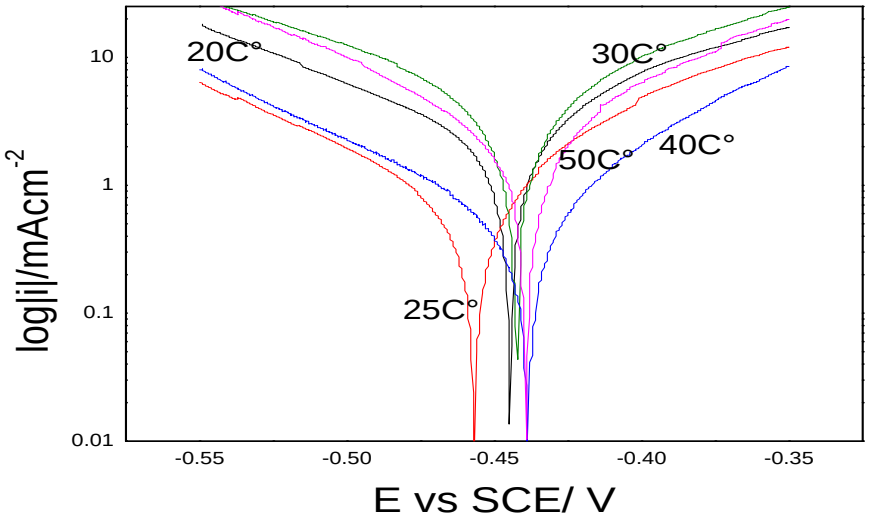
أين 'A و 'B هي ثوابت لمختلف المركبات ; ووجدت قيمة (σ)

للمتبقى 5-[1.2-dithiole-3-thione:] - yl = 0.97 .

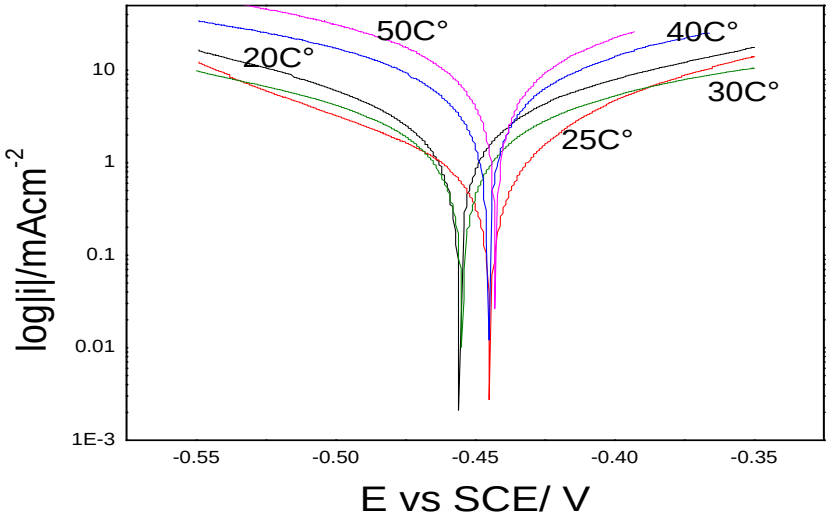
هذه القيم تعبر عن الأثر الالكتروني الميزوميري الساحب للمتبقي كبير مقارنة بالمتبقي سيانوأونترو على الترتيب [42] ، [43].

III.9. تأثير درجة الحرارة:

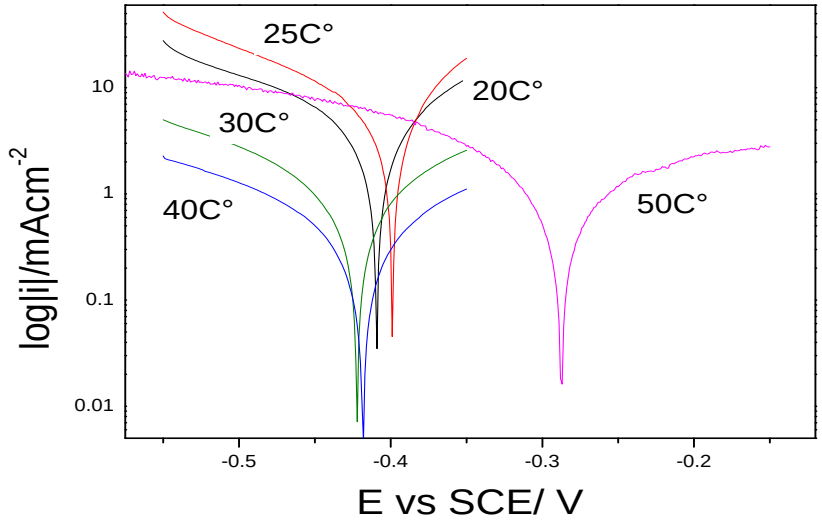
تعتبر درجة حرارة الوسط الأكال أحد أهم العوامل الفيزيائية الخارجية التي تؤثر على البنية الكيميائية للالكترود وعلى آلية حدوث التآكل وتغير نسبة التثبيط بزيادة انحلال المركبات العضوية في الوسط، كما وجد في الأوساط الحامضية التي ينطلق منها هيدروجين بأن نسبة حدوث التآكل يتناسب طرديا مع زيادة درجة الحرارة حسب[45]،[44]. كما أشار هذا الأخير أن مراقبة تفاعل التآكل لا تعتمد على تفاعل الأكسدة فقط بل تراقب على حسب زيادة درجة الحرارة . لتحديد مدى تأثير هذا العامل على نسبة تثبيط مركباتنا المدروسة أعطينا أهمية للدراسة من خلال الطريقة الكمونية المستقرة برسم منحنيات الاستقطاب في مجال حراري من 20°C الى 50°C بوجود وبعدم وجود المثبط . كما هوموضح في صور المنحنيات الموالية التي تبين تأثير درجة الحرارة على المنحنيات الأنودية والكاتودية لتآكل الفولاذ في وسط الشاهد"1 " للتراكيز. $4.754\times 10^{-5}M$ ، $4.457 \times 10^{-5}M$ و $3.009 \times 10^{-5}M$ للمثبطات (A)، (B) و(C) على الترتيب .



الشكل.16 . تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"1 " للتركيز $4.754 \times 10^{-5}M$ من المثبط (A)



الشكل. 17. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد" 1" للتركيز $4.457 \times 10^{-5}M$ من المثبط (B)



الشكل. 18. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"1 " للتركيز $3.009 \times 10^{-5}M$ من المثبط (C)

- من المنحنيات السابقة يمكننا أن نلاحظ :
- شدة كثافة التيار تتزايد في المجال الحراري 20°C الى 50°C حيث وصلت عند 30°C الى

($mA.cm^{-2}$) 1.3030 للمثبط (A) و($mA.cm^{-2}$) 2.6747 عند 50°C للمثبط (B)، ($mA.cm^{-2}$) 3.0089 للمثبط (C) عند 40°C كما نلاحظ توازي منحنيات الجهة الكاتودية وهذا دلالة على أن ارجاع الهيدروجين مراقب من التفاعل النشط [10] ، [46] .

- كمون التآكل للفولاذ (E_{corr}) ينزاح الى الجهة الأنودية مع زيادة درجة الحرارة من 20°C الى 50°C في الوسط الحامضي الشاهد"1" بوجود وبعدم وجود المثبط .الا للمثبط (C) فكان انزياحه كاتودي .
- زيادة درجة الحرارة يرافقها نقصان لفاعلية التثبيط وزيادة سرعة التآكل [25] .

قيم شدة كثافة التيار (i_{cor})، كمون التآكل للفولاذ (E_{corr})، نسبة التغطية (θ) ومعدل تثبيط R(%) للمثبطات (A) ، (B) و(C) دونت في الجداول الآتية 6 ،5 ،7 :

الجدول. 7. تأثير درجة الحرارة على المثبط (A) في الوسط الحامضي الشاهد"1 "

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{cor} ($mA.Cm^{-2}$)	E_{corr}vs SCE(mV)	التركيز المثبط (10^{-5} M)	T°C
//	//	-85.0	78.7	1.8272	- 420.8	الشاهد"1 "	
0.3210	32.10	-61.2	47.9	1.2414	-445.9	4.754	20
0.6146	61.46	-48.1	37.5	0.7042	-440.3	7.131	
0.8729	87.29	-24.6	22.0	0.2323	-454.2	9.508	
0.952	95.2	-14.7	13.2	0.0877	-448.7	11.886	
//	//	-73.3	68.50	1.6450	-433.5	الشاهد"1 "	
0.8410	84.10	-35.3	31.00	0.2620	-458.1	4.754	25
0.9103	91.03	-99.6	107.3	0.1483	-451.9	7.131	
0.9227	92.27	-95.6	77.00	0.1272	-447.2	9.508	
0.9665	96.65	-90.3	62.40	0.0551	-438.8	11.886	
//	//	-50.8	47.5	1.8676	-422.2	الشاهد"1 "	
0.3023	30.23	-36.4	36.9	1.3030	-443.7	4.754	30
0.5753	57.53	-80.6	40.5	0.7931	-437.6	7.131	
0.6175	61.75	-125.6	62.2	0.7144	-431.4	9.508	
0.6228	62.28	-95.9	50.8	0.7045	-442.2	11. 886	
//	//	-66.7	46.6	2.7328	-411.0	الشاهد"1 "	
0.7518	75.18	-112.9	77.6	0.6782	-439.8	4.754	40
0.8588	85.88	-68.2	80.3	0.3860	-431.2	7.131	
0.8919	89.19	-78.2	76.4	0.2953	-427.0	9.508	
0. 9322	93.22	-32.9	35.3	0.1853	-440.9	11.886	
//	//	-71.5	70.5	2.7929	-401.9	الشاهد"1 "	
0.751	75.1	-29.4	31.1	0.6955	-440.3	4.754	50
0.8208	82.08	-77.2	91.1	0.5005	-437.0	7.131	
0.9146	91.46	-73.8	77.5	0.2385	-450.3	9.508	

0.9516	95.16	-50.6	51.4	0.1351	-452.9	11.886	

الجدول. 8. تأثير درجة الحرارة على المثبط (B) في الوسط الحامضي الشاهد"1 "

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{cor} ($mA.Cm^{-2}$)	E_{corr}vs SCE(mV)	التركيز المثبط (10^{-5} M)	T°C
//	//	-85.0	78.7	1.8272	-420.8	الشاهد"1 "	
0.2236	22.36	-66.1	64.6	1.4186	-457.1	4.457	**20**
0.3676	36.76	-68.2	70.4	1.1555	-460.3	6.68	
0.5360	53.60	-44.8	41.5	0.8479	-461.9	8.914	
0.3974	39.74	-54.7	50.7	1.1011	-462.8	11.142	
//	//	-73.3	68.5	1.6450	-433.5	الشاهد"1 "	
0.4615	46.15	-97.4	61.9	0.8859	-445.9	4.457	**25**
0.5920	59.20	-53.7	44.9	0.6712	-457.7	6.68	
0.6814	68.14	-58.5	51.8	0.5241	-458.6	8.914	
0.8492	84.92	-36.1	31.2	0.2482	-448.5	11.142	
//	//	-50.80	47.5	1.8676	-422.2	الشاهد"1 "	
0.1712	17.12	-105.0	102.2	1.5479	-455.7	4.457	**30**
0.2818	28.18	-43.80	45.4	1.3413	-454.4	6.68	
0.3899	38.99	-59.20	50.0	1.1393	-444.5	8.914	
0.5901	59.01	-52.50	44.4	0.7655	-445.2	11.142	
//	//	-66.7	46.6	2.7328	-411.0	الشاهد"1 "	
0.585	5.85	-51.5	52.9	2.5728	-446.4	4.457	**40**
0.286	28.6	-47.4	45.4	1.9513	-436.5	6. 68	
0.907	90. 7	-67.0	59.6	0.2541	-445.6	8.914	
0.978	97.8	-24.7	28.6	0.0605	-447.2	11.142	
//	//	-71.5	70.5	2.7929	-401.9	الشاهد"1 "	
0.423	4.23	-31.3	33.4	2.6747	-443.8	4.457	**50**
0.1238	12.38	-36.3	38.4	2.4471	-443.6	6. 68	
0.8628	86.28	-75.7	70.،9	0.3831	-442.7	8.914	
0.9060	90.60	-48.0	46.9	0.2626	-440.1	11.142	

الجدول. 9. تأثير درجة الحرارة على المثبط (C) في الوسط الحامضي الشاهد"1 "

T°C	التركيز المثبط (10-5 M)	Ecorrvs SCE(mV)	icor (mA.Cm)-)	ba (mVdec-1)	bc (mVdec-1)	R (%)	θ
	الشاهد"1 "	-420.8	1.8272	78.7	-85.0	//	//
20	3.009	-412.2	0.9614	30.5	-35.6	47.38	0.4738
	4.514	-417.2	1.1287	33.7	-46.9	38.22	0.3822
	6.019	-424.2	0.0691	69.6	-63.5	96.22	0.9622
	7.523	-426.5	0.0296	66.3	-66.5	98.38	0.9838
	الشاهد"1 "	-433.5	1.6450	68.5	-73.3	//	//
25	3.009	-402.0	1.3396	27.0	-32.8	18.57	0.1857
	4.514	-411.3	1.2705	26.10	-30.9	22.77	0 .2277
	6.019	-409.8	1.3725	103.6	-186.8	16.57	0.1657
	7.523	-438.8	0.2935	168.8	-184.0	82.16	0.8216
	الشاهد"1 "	-422.2	1.8676	47.5	-50.8	//	//
30	3.009	-425.2	1.0004	151.6	-176.1	46.43	0.4643
	4.514	-428.4	0.7679	159.8	-175.3	58.88	0 .5888
	6.019	-427.7	0.3049	145.2	-155.8	83.67	0.8367
	7.523	-432.3	2.5473	159.6	-171.9	//	//
	الشاهد"1 "	-411.0	2.7328	46.6	-66.7	//	//
40	3.009	-421.4	0.1773	68.8	-69.9	93.51	0.9351
	4.514	-400.4	3.0089	26.0	-35.2	//	//
	7.523	-422.9	0.4623	56.5	-47.8	83.08	0.8308
	الشاهد"1 "	-401.9	2.7929	70.5	-71.5	//	//
50	3.009	-290.3	1.1439	269.1	-156.0	59.04	0.5904
	4.514	-267.2	0.4024	28.1	-38.1	85.59	0.8559
	7.523	-391.5	1.3039	84.2	-113.9	53.31	0.5331

يتم الترابط الحطي بين سرعة التآكل ودرجة الحرارة وفق علاقة Arrhenius التالية [17] :

$$icor = Kexp(\frac{-Ea}{R}) \ldots\ldots(17)$$

المنحنيين 4 و 5 يمثلان تغير لوغاريتم شدة كثافة تيار التآكل بدلالة مقلوب الحرارة $\ln(i_{cor}/T)$ وهي عبارة عن دالة خطية في وجود وفي غياب المثبط، طاقة تنشيط (E_a) حسبت انطلاقا من علاقة Arrhenius وهي ميل المنحنى السابق وقد دونت في الجدول 7. فاذا كانت قيمة (E_a) تتناقص عن قيمتها للوسط الشاهد مع زيادة تركيز المثبط هذا دلالة على امتزاز كيميائي [47].

واذا كانت هذه القيمة محصورة بين ($87.8Kj\ mol^{-1}$ و $57.7Kj\ mol^{-1}$) فان هذا الامتزاز يتمثل في روابط تساندية مع المحطات الفارغة ذات الطاقات المنخفضة للمعدن الانتقالي [48] . أما اذا تزايدت قيمة (E_a) في وجود المثبط عن قيمها للشاهد فان هذا عبارة عن امتزاز فيزيائي [49] . فكانت نتائجنا المدونة في الجدول 7 للمثبطين (A)، (B) و (C) حيث قيمة (E_a) للمثبط (A) تناقصت مع زيادة تركيز المثبط بالنسبة لقيمة (E_a) للوسط الشاهد معناه أن المثبط (A)امتز امتزاز كيمائيا على عكس قيم (E_a)للمركب (B) و (C) التي كانت متذبذبة بين الزيادة والنقصان بالنسبة لقيمة (E_a) للوسط الشاهد معناه أن المثبط (B) امتز امتزاز كيميائيا وفيزيائيا على حسب تركيز المثبط في الوسط.

أما أنتروبي وأنتالبي التنشيط حسبتا انطلاقا من العلاقة المكافئة Arrhenius التالية:

$$icor = \frac{RT}{hN}\exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}{}_{a}}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ}{}_{a}}{RT}\right) \ldots\ldots(18)$$

حيث : R : ثابت الغازات

h: ثابت بلانك

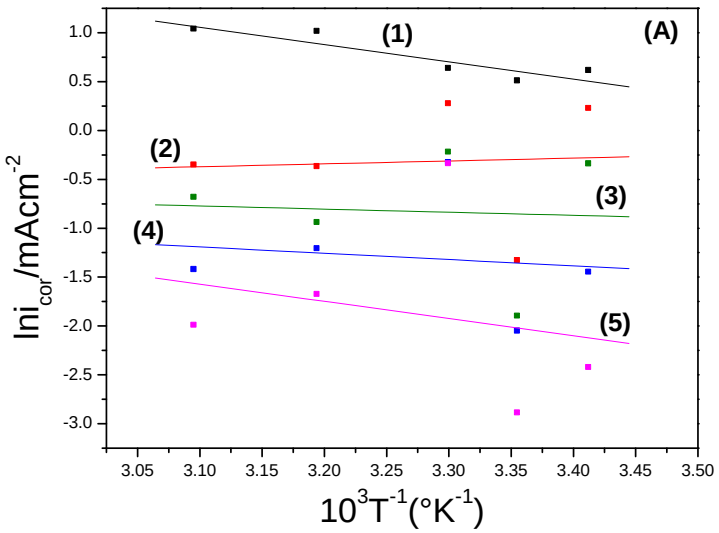
N: عدد أفوقادرو

$\Delta H^{\circ}{}_{a}$: أنتالبية التنشيط

$\Delta S^{\circ}{}_{a}$: أنتروبي التنشيط

الدالة $Ln(i_{cor}/T) = f(\frac{1}{T})$ الممثلة في المنحنيين 8 و9 هي دالة خطية لاتمر بالصفر الميل فيها هو$(\frac{\Delta H°_a}{R})$ والجزء المتبقي هو $(\ln\frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S°_a}{R})$ الذي من خلاله استطعنا حساب قيمة كل من$(\Delta H°_a)$ و $(\Delta S°_a)$ ، فاذاكانت قيمة $(\Delta S°_a) < 0$ معناه أن المعقدات النشطة المكونة للطبقة الممتزة تكون متحدة أكثر من متفرقة وهذا ما يزيد بزيادة تركيز المثبط وبالتالي زيادة نسبة التثبيط، [50] ، [47] . وهذا ما يلاحظ بالنسبة لتراكيز المثبط (A) و 8.914×10^{-5} M، 11.142×10^{-5} M للمثبط (B) و 4.541×10^{-5} M للمثبط (C) .أما لبقية تراكيز المثبطين الأخيرين $(\Delta S°_a)$ موجبة أي أن تفاعل الامتزاز غير عكوس [51] .

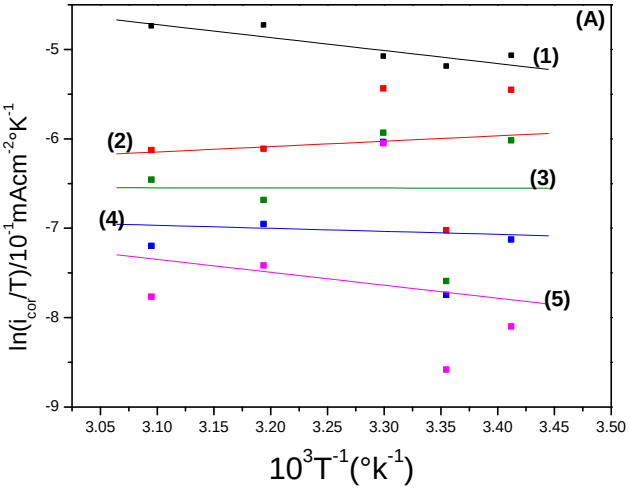
اذا كانت $(\Delta H°_a) > 0$ فان التفاعل ماص للحرارة وتشكل حاجز طاقوي يزيد في الامتزاز [49] . واذ كانت قيمتها أكبر من قيمة $(\Delta H°_a)$ للشاهد"1 " فهذا يدل على حدوث امتزاز فيزيائي واذا تناقصت فهو امتزاز كيميائي [49] . بالنسبة للمثبطات (A)، (B) و(C) في غيابهم وفي وجودهم في الوسط الأكال دونت نتائجهم في الجدول 7. فبالنسبة للمركب (A) قيمة$(\Delta H°_a)$ أكبر من قيمتها عند الشاهد"1 " ودلالة على حدوث امتزاز فيزيائي لكنها كانت سالبة ، معناه أن التفاعل ناشر للحرارة وهذا ما يؤثر سلبا على أكسدة المعدن ويجعلها صعبة [49] . أما بالنسبة للمركبين (B) و(C) فان قيمة$(\Delta H°_a)$ تباينت في قيمتها واشارتها بين السلب والإيجاب بالنسبة للشاهد"1 " وهذا ما أدى إلى تباين امتزازها بين الكيميائي والفيزيائي .



. 1. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1): الشاهد" 1 "، (2): الشاهد" 1 " + 4.754×10^{-5}M ، (3) : الشاهد" 1 " + 7.131×10^{-5} M

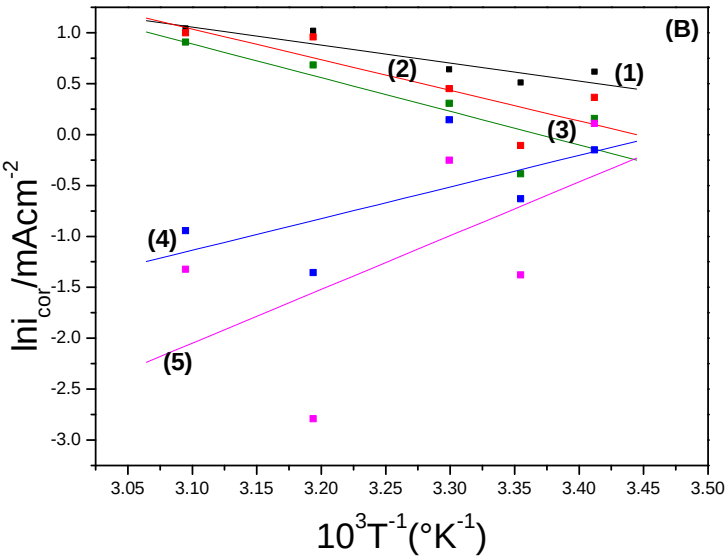
(4) : الشاهد" 1 "+ 9.508×10^{-5} M ، (5) : الشاهد" 1 " + 11.886×10^{-5} M



. 2. منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :

(1): الشاهد" 1 " ، (2): الشاهد" 1 " + 4.754×10^{-5} M، (3) : الشاهد" 1 " + 7.131×10^{-5} M،

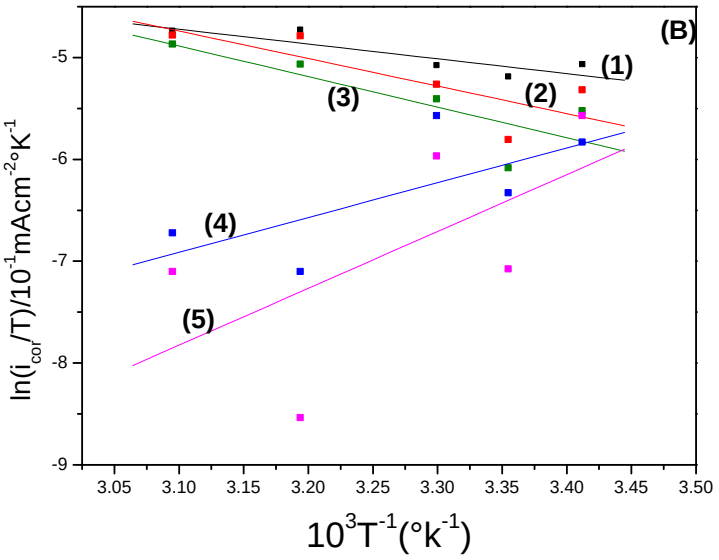
(4) : الشاهد" 1 "+ 9.508×10^{-5} M، (5) : الشاهد" 1 " + 11.886×10^{-5} M



. 3.منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1) : الشاهد"1 " ، (2): الشاهد"1 "+ 4.457×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"1 " + 6.68×10^{-5} M

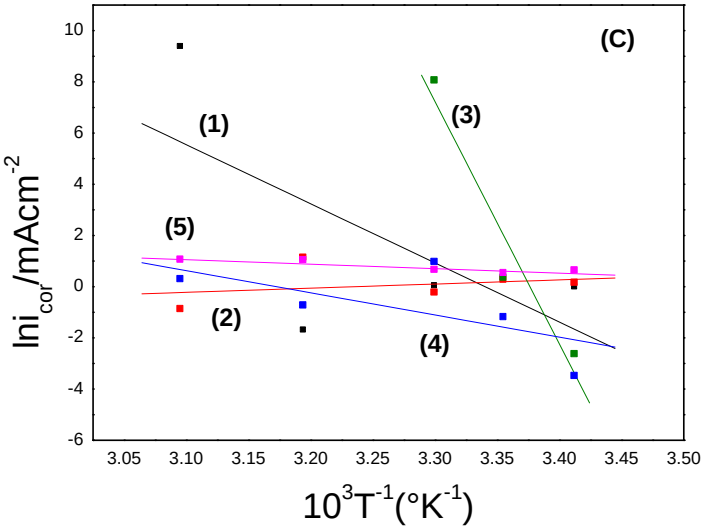
(4) : الشاهد"1 " + 10^{-5} M ×8.914، (5) : الشاهد"1 " +11.142×10^{-5} M



. 4. منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :

(1): الشاهد"1 "، (2): الشاهد"1 "+10^{-5} M × 4.457، (3) : الشاهد"1 " +10^{-5} M × 6.68، (4):

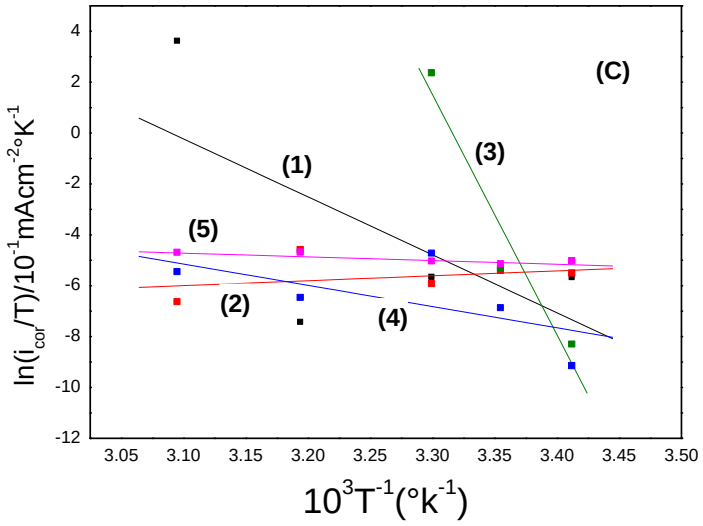
الشاهد "1" +10^{-5} M × 8.914، (5) : الشاهد"1 " +11.142×10^{-5} M



. 5.منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1) : الشاهد"1"، (2): الشاهد"1 " +10^{-5}M×3.009، (3) : الشاهد"1 " +10^{-5}M × 4.514،

(4) : الشاهد"1 " + 10^{-5}M ×6.019 ، (5) : الشاهد"1 " +7.523×0^{-5}M



. 6.منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :

(1) :الشاهد"1 "، (2): الشاهد"1 " +10^{-5}M× 3.009، (3) : الشاهد"1 " +10^{-5}M × 4.514، (4)

: الشاهد"1 " + 10^{-5}M × 6.019 ، (5) : الشاهد"1 " +0^{-5}M×7.523

الجدول . 10. طاقات التنشيط $\Delta S°_a$ ، $\Delta H°_a$ ، E_a للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1" في غياب ووجود تراكيز المثبطات (A)، (B) و(C)

تركيز المثبط (10^{-5} M)	(Ea) ($J.mol^{-1}$)	$(\Delta Ha°$ ($J.mol^{-1}$)	$\Delta S°_a$ ($J.mol^{-1}$)
الشاهد" 1"	14.650	-12.089	-199.306
(A)			
4.754	-2.436	4.997	-66.607
7.131	2.652	-0.091	-54.144
9.508	5.362	-2.801	-49.213
11.866	14.608	-12.047	-23.721
(B)			
4.457	25.018	-22.457	30.231
6.68	27.496	935،-24	36.691
8.914	-25.833	26.149	-145.503
11.142	-43.859	46.419	-208.943
(C)			
3.009	192.04	-189.49	585.51
4.514	-13.50	16.06	-99.65
6.019	787.39	-784.97	2602.89
7.523	72.00	-69.43	172.53

10.III. ايزوتارم الامتزازلمختلف درجات الحرارة :

درسنا مختلف تراكيز المثبطات (A) ، (B) و(C) في درجات حرارة مختلفة وبعدة نماذج امتزاز متنوعة لتحديد قيمة ثابت الامتزاز k_{ads} والمقادير الترموديناميكية (ΔG_{ads}، ΔH_{ads}، ΔS_{ads}) . بتحديد معامل الارتباط (R^2) الذي يقارب 1 نختار النموذج الملائم والمقبول لايزوتارم الامتزاز.

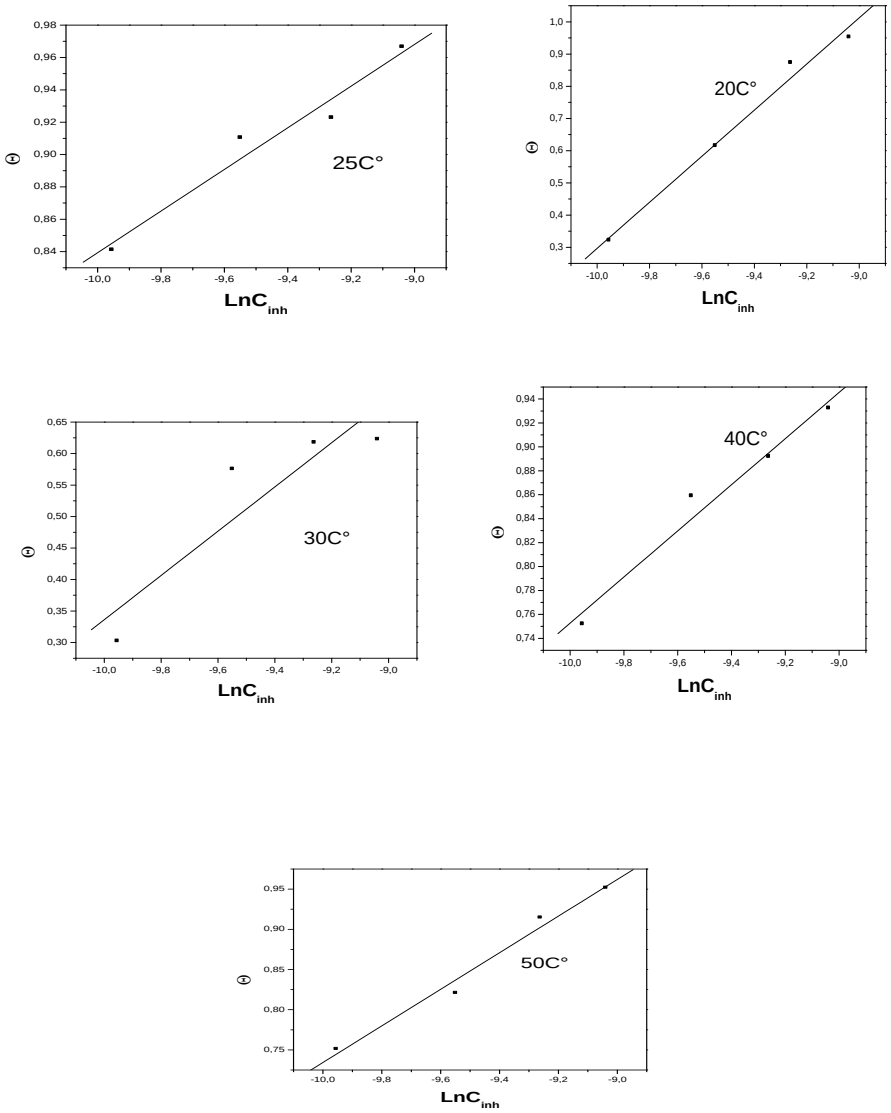
الجدول. 11. قيم معامل الارتباط (R^2) لنماذج ايزوتارم الامتزاز للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة للمثبطات (A)، (B) و(C)

نموذج الامتزاز							
Flory Huggins	El-Alwado	Freundlish	Frumkin	Temkin	Langmuir	(T°C)	المثبط
R^2							
0.225	0.984	0.959	0.950	0.985	0.338	20	(A)
0.885	0.907	0.957	0.720	0.959	0.998	25	
0.011	0.826	0.800	0.740	0.826	0.381	30	
0.979	0.986	0.962	0.918	0.971	0.999	40	
0.923	0.947	0.984	0.882	0.981	0.996	50	
0.084	0.625	0.675	0.566	0.589	0.335	20	(B)
0.667	0.906	0.983	0.863	0.954	0.900	25	
0.986	0.959	0.990	0.988	0.921	0.934	30	
0.117	0.601	0.298	0.957	0.446	0.001	40	
0.420	0.489	0.268	0.968	0.494	0.053	50	
0.180	0.593	0.530	0،916	0،620	0،015	20	(C)
0.762	0.427	0.387	0.942	0.461	0.005	25	
0.582	0.206	0.377	0.977	0.209	0.612	30	
0.956	0.057	0.0001	0.864	0.004	0.153	40	
0.240	0.121	0.0958	0.418	0.106	0.995	50	

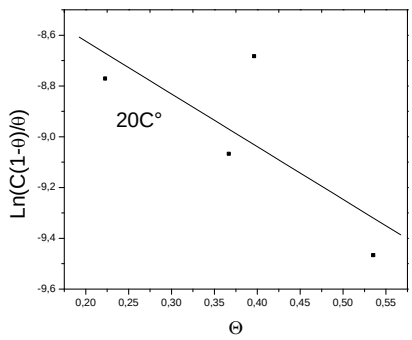
امتزازالمثبطات كان كالتالي : (A) اتبع وحقق نموذج Temkin

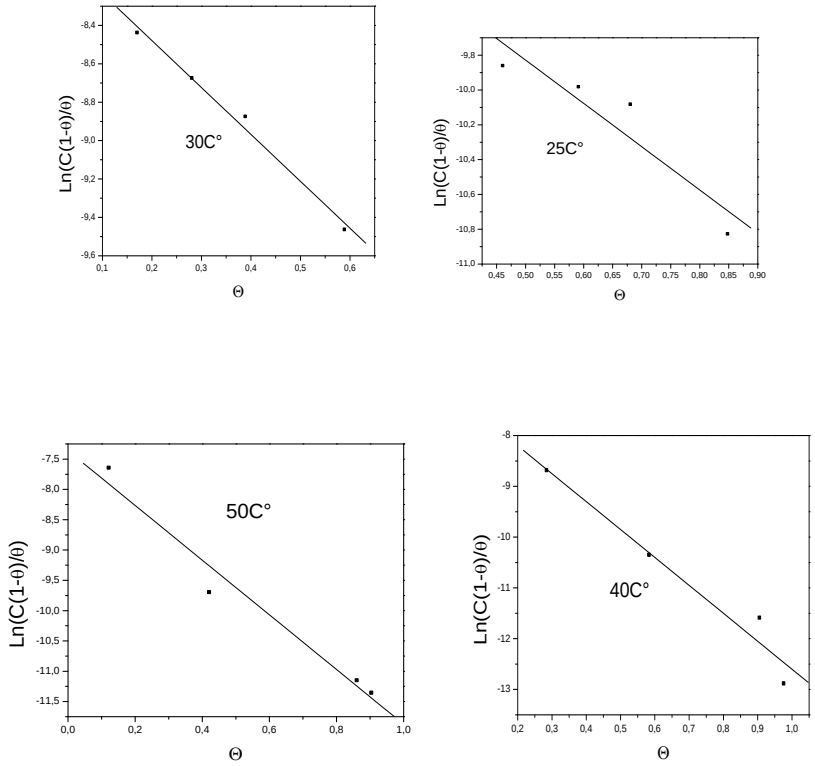
(B) اتبع وحقق نموذج Frumkin

(C) اتبع وحقق نموذج Frumkin

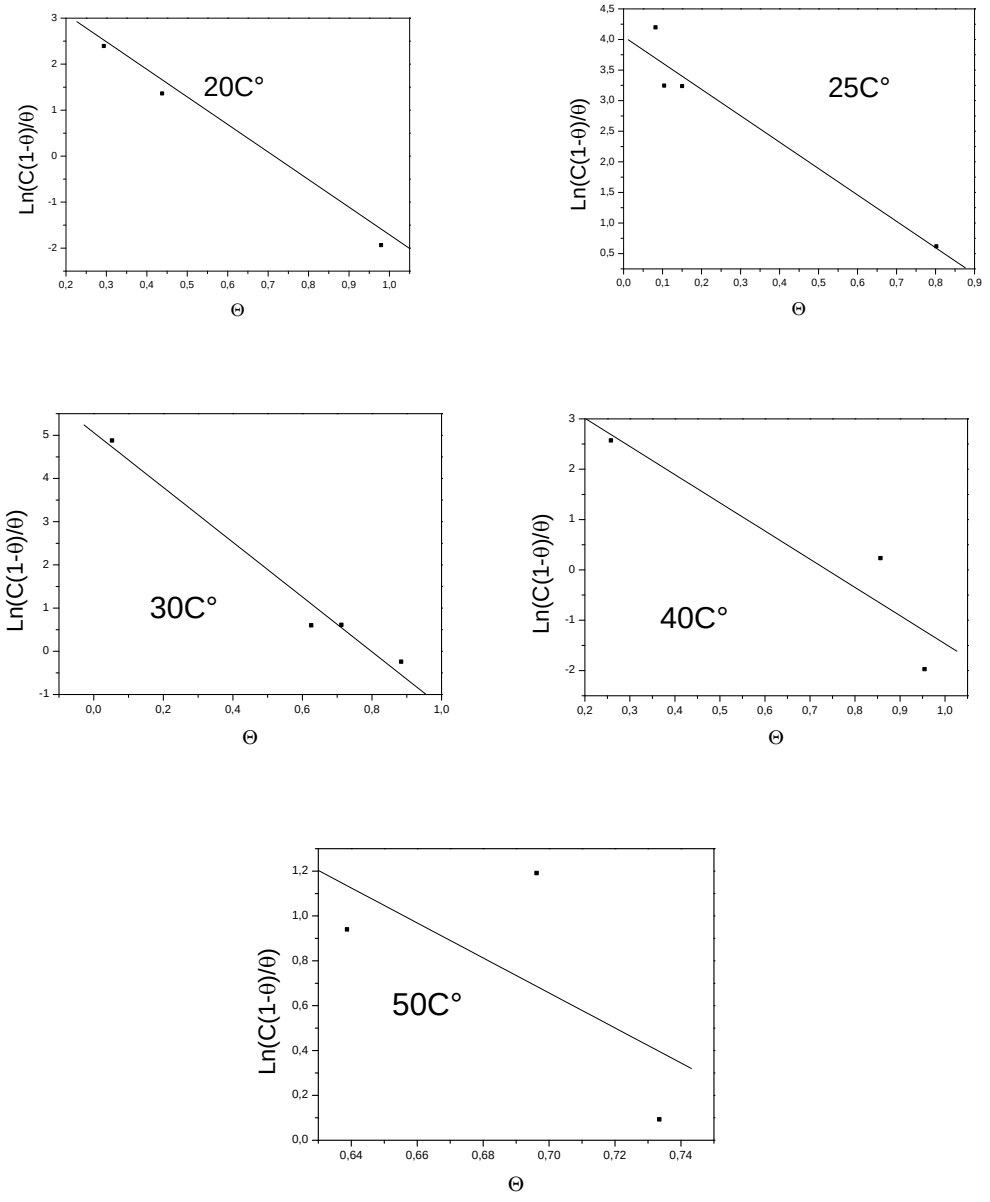


الشكل. 19.ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (A)





الشكل. 20.ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (B)



الشكل. 21. ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"1 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (C)

وبالاستعانة بالعلاقات التالية نستنتج و نحسب قيم ΔG_{ads}، ΔH_{ads} و ΔS_{ads} حيث أن: [52]

$$k_{ads}=1/55.5\times\exp(-\Delta G_{ads}/RT)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(19)$$

$$\ln(k_{ads}\times 55.5)= -\Delta G_{ads}/RT\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(20)$$

قيمة 55.5 M هي عبارة عن التركيز المولاري لجزيئات الماء في المحلول و R : ثابت الغازات المثالية، T: درجة الحرارة

الجدول. 12. المقادير الترموديناميكية للمثبطات(A) ، (B) ، (C) لمختلف درجات الحرارة في الوسط الشاهد"1"

(ΔS_{ads}) J/mol	(ΔH_{ads}) KJ/mol	$(-\Delta G_{ad})$ KJ/mol	$K_{ads}*10^3$ L/mol	R^2	T°C
		(A)			
		35.154	33.322	0.989	20
		50.894	15013.727	0.959	25
237.695	0.394	37.720	57.307	0.827	30
		46.645	1099.862	0.972	40
		47.395	821.064	0.982	50
		(B)			
		29.780	3.670	0.566	20
		31.223	5.352	0.863	25
44.205	-0.3341	30.249	2.953	0.989	30
		28.930	1.212	0.957	40
		30.559	1.575	0.969	50
		(C)			
		20.219	0.072	0.916	20
		19.980	0.057	0.943	25
284.988	0.964	22.872	0.158	0.977	30
		21.212	0.062	0.865	40
		11.114	0.001	0.419	50

أنتالبية الامتزاز وأنتروبي الامتزاز، يمكن أن تحسب عن طريق معادلة Van 'tHoff :

$$Ln(k_{ads}) = - \Delta H_{ads}/RT + constant \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

المنحنى 7 يمثل التغير اللوغاريتمي $Ln(k_{ads})$ بدلالة مقلوب الحرارة($\frac{1}{T}$)

هوعبارة عن خط مستقيم ميله ($- \Delta H_{ads}/R$) والمتبقي ($\Delta S_{ads}/R + \ln \frac{1}{55.5}$)

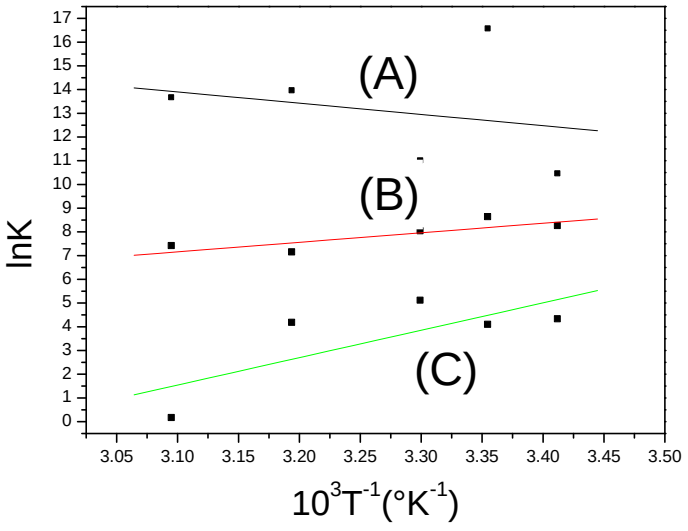
قيم ثابت الامتزاز تباينت بين (A)، (B) و(C) وفق تغير درجة الحرارة حيث بلغت أكبر قيمة له عند المركب (A) في 25°C .

- قيم (ΔG_{ads}) سالبة مع زيادة درجة الحرارة، معناه أن تفاعل الامتزازمازال تلقائيا على سطح المعدن [53].
- قيم (ΔG_{ads}) تقارب -40 KJ/mol أوتفوق بالنسبة للمثبط (A) وهذا دلالة على أن المثبط امتزة كيميائيا على سطح المعدن بفعل الانتقال الشحني بين سطح المعدن والمركب عن طريق التجاذب بين (π) الكترون للحلقة المتغايرة والمحط الفارغ d لذرات المعدن السطحية [49] . وهذا ما أكد ارتفاع قيمة ثابت الامتزاز،أما بالنسبة للمركب (B) فان قيم (ΔG_{ads}) تقارب -30 KJ/mol وتفوق -20 KJ/mol معناه أن طبيعة الامتزاز اختلطت بين كيميائي وفيزيائي [39]، أما قيم (ΔG_{ads}) للمثبط

(C) فانها أقل أوتقارب -20 KJ/mol أي أن امتزاز المركب بفعل القوى الالكتروستاتيكية مع السطح كان فيزيائي [53] .

- بالنسبة للمثبط (A) قيم $0 <$ (ΔH_{ads}) و $0 <$ (ΔS_{ads}) أي أن تفاعل الامتزازماص للحرارة وكيميائي مع زيادة درجة الحرارة والطبقة المشكلة أوالمعقد المشكل غير ثابت على سطح المعدن حيث أنه يميل إلى التفكك [35] .
- بالنسبة للمثبطين (C) و(B) تفاعل الامتزاز كان ماص للحرارة من أجل $0 <$ (ΔH_{ads}) وناشر للحرارة من أجل $0 >$ (ΔH_{ads}) على الترتيب مع زيادة درجة الحرارة، أضف الى تشكيل معقدات غير مستقر ة على سطح المعدن على حسب اشارة $0 >$ (ΔS_{ads}) .

بعد هذه الدراسة نستنتج أن المثبط (A) أكثر فاعلية و أحسن تثبيط من المثبطين (B) و (C) كما أن مردود تثبيطه لا يتأثر بدرجة الحرارة .



7.منحنىVan 't Hoff للنظام (الشاهد"1")+ ثنائي ثيول ثيون((A) و(B)، (C))

11.III. التحضيرات المجهرية لبنية المعدن :

يستعمل المجهر الضوئي المركب عادة لرؤية الكائنات الحية الصغيرة والخلايا التي لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة ولكي ترى بواسطتة تضع العينة على شريحة زجاجية، لكن يجب أن تكون العينة رقيقة بما يكفي لتصبح شفافة، أوأن تكون صغيرة جدا. ً توضع الشريحة التي تحمل العينة فوق فتحة في منضدة المجهر ومن مصدر ضوء، كمرآة أومصباح مثبت في القاعدة، يوجَّه الضوء إلى الأعلى ليمر الضوء عبر العينة وعبر الموضوعة مباشرة فوق العينة، فتكبر العدسة الشيئية تلك العدسة الشيئية نحوالعدسة العينية العينة . بعد ذلك يتم إسقاط الصورة المكبرة عبر القصبة حيث تكبر أكثر . تحتوي معظم المثبتة في قطعة العين المجاهر الضوئية على مجموعة عدسات شيئية ذات درجات تكبير مختلفة .يمكن اختيار عدسة تقوم العدسة الشيئية الكبرى وتركيزها في حقل الرؤية عبر إدارة القطعة الأنفية في مجهر ضوئي مركب بتكبير صورة لتبلغ 100 ضعفا للحجم الأصلي للعينة يسمى عامل للعدسة الشيئية.

- **كيف نعرف قوة التكبير في المجهر :**

الصورة. 3.المجهر الضوئي

نستطيع معرفة قوة التكبير، بضرب الرقم الموجود على العدسة العينية والذي يدل على قوة التكبير، بالرقم الموجود على العدسة الشيئية . فإذا كانت قوة تكبير العدسة العينية 10 وقوة تكبير العدسة الشيئية40، كانت قوة تكبير المجهر في هذه الحالة 40 ×10=400 مرة .

عام 1886 م قام العالم زيوسZeiss بإضافة العديد من التحسينات إلى صناعة العدسات والمجاهر الضوئية المركبة التي ما وصلت عليه الآن .

للتأكد من السلوك التثبيطي وتفاعل المركبات في الوسط الشاهد وطبيعة الطبقة المتشكلة على السطح، ومع عدم توفير المجهر الالكتروني (MEB) . لجأنا إلى استعمال مجهر ضوئي من نوع Zeiss، ملاحظاتنا تمت قبل وبعد كل تجربة تقريبا . فلوحظ عند أول استعمال تشكل طبقة وحيدة على السطح تدل على حدوث تآكل منتظم .

الصور المبينة تبين وضعية العينة في الوسط الشاهد"1" بدون مثبط قبل وبعد الغمر بالطرق الالكتروكيميائية الثابتة والمتغيرة ثم أخذنا عينا من المركب (C) عند التركيز $7.52\ 3x\ 10^{-5}M$ فلاحظنا تواجد طبقة سطحية مشوهة للمنظر الخارجي لكن مع عدم وجود جهاز la spectropie des photo électrons للتعرف على طبيعة ومكونات الطبقة المتشكلة لتحديد وتأكيد الآلية المقترحة لللتثبيط [54].

III. 12.الخلاصة:

المركبات ثنائي ثيول ثيون **(A)**،**(B)**، **(C)** هي مثبطات لتآكل فولاذ كاربوني**X52** في الوسط الحامضي($20\%H_2SO_4$ +12% éthanol) وبأقل تركيز. تواجد ثلاثة ذرات من الكبريت في البنية الجزيئية للمركبات أضف الى وجود ذرة أوكسجين في المركب الآخير . هذا ما ساعد على امتزازها على السطح وزيادة فاعلية التثبيط ، خاصة المثبط**(C)** الذي وصلت قيمة ΔG_{ads} لديه الى $^{-}$45.76KJ/mol .منحنيات الاستقطاب بينت أن للمثبطات ازاحة كاتودية .

المراجع بالعربية :

[54] ع. عبد القادر، التحضيرات المجهرية، جامعة الملك سعود، المملكة العربية السعودية،(2012)، ص 2–5.

المراجع باللاتينية :

[1] Saïdi M.; comportement électrochimique de quelques dithiolethiones dithiolones. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, pp 93 (1988).

[2] Field E.; *J. Am. Soc.* **77** pp 4255 (1955).

[3] Guettouche S., recuperation du sulfarlem et synthese de leur dérives en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion. Thèse de magister, Université de Ouargla, pp 22-26 (2003).

[4] Lebrini M.; Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Université de Lilles, pp 9-25 (2005).

[5] Dakmouche M., Ladjel S., Gherraf N., Saidi M., Hadjadj M. et Ouahrani M. R.; *Asian Journal of Chemistry* **21** pp 6177–6179 (2009).

[6] Rastogi R. B., Yadav M. K. et Singh M. M.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **22** pp 127-147 (2004).

[7] Ramananda S. M., Vivek Sh. et Gurmeet S.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **29** pp 405-417 (2011).

[8] Satpati A. K. et Ravindran P. V..; *Material Chemistry and Physics* **109** pp 352-359 (2008).

[9] Patel N. S., Jauhariand S., Mehta G. N., Al-Deyab S. S., Warad I. et Hammouti B.; *Int. J. Electrochem. Sci* **8** 2635 – 2655 (2013).

[10] Aswin K. M., Orianna B. Kenneth H. N. et Florian M.; *Electrochimica Acta* **53** pp 3508-3513 (2008).

[11] Nakarin S.; Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Paris,pp 1 (2008).

[12] Trémillons B.; *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Ed. Masson, Tome 2, Paris, (1993).

[13] Diard J. -P. Le Gorrec B. et Montella C.; *Cinétique électrochimique*. Ed. Hermann, Paris, (1996).

[14] Gabriellin C., *Méthodes électrochimiques : Mesure d'impédance*, Ed. Technique de l'ingénieur , France,pp 2210, (1994).

[15] Sanaulla P. F., Lokesh H. B., Ananda Murthy H. C. et Bheema Raju V.; *IOSR Journal of Applied Chemistry* **2** pp 37-47 (2012).

[16] Torbiero B.; Développement de micro captures électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse pp 23-24 (2006).

[17] Huang Y., Luo J. et Ivey D. G.; *Thin Solid Films* **496** pp 724-734 (2006).

[18] Hamlaoui Y., Pedraza F. et Tifouti L.; *Corrosion Science* **501** pp 558-1566 (2008).

[19] Zhong C., Tang X. Y. et Cheng F.; *Electrochimica Acta* **53** pp 4740-4747 (2008).

[20] Bentiss F., Traisnel M., Vezin H. et Lagrenée M.; *Ind. Engng. Chem. Res.* **39(10)** pp 37-32 (2000).

[21] Mohammed A. A. et Khaled K. F.; *Corrosion Science* **52** pp 1200-1201 (2010).

[22] Tsuru T., Haryama S. et Giyustu B.; *J. Jap. Soc. Corros. Eng.* **27** pp 573 (1978).

[23] Hemalatha J., Sankar A., Anath Kumara S. et Ramesh Kumar S.; *International Journal of Computer Engineering & Science* **3** pp 16-17 (2013).

[24] Fang Y., Chen Sh. Guo W. et Liu G.; *Applied Surface Science* **253** pp 8734-8742 (2007).

[25] Fang Y., Chen Sh., Guo W., Zhang Y. et Liu G.; *Journal of Electro-analytical chemistry* **602** pp 115 -122 (2007).

[26] Satpati A. K. et Ravindran P. V.; *Material Chemistry and Physics* **109** pp 352-359 (2008).

[27] Lebrini M., Bentiss F., Chihib N., Jama Cha., Hornez J- p. et Lagrenée. M.; *Corrosion Science* **50** pp 2915 (2008).

[28] Laamarimy R., Derja A., Benzakour J. et Berrekhis F.; *Technologie de Laboratoire* **5** pp 6 (2010).

[29] Saratha R. et Vasudha V. G.; *E-Journal of Chemistry* **6(4)** pp 1006 (2009).

[30] Abd El-Maskoud S. A.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **3** pp 529-540 (2008).

[31] Lebrini M., Bentiss F., Vezin H. et Lagrenée M.; *Applied Surface Science* **252** pp 956 (2005).

[32] Olusola J. O., Ajanaku K., Ogunniran O., Ajani O. et John M.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **27(5)** pp 593-595 (2009).

[33] Saratha R., Priya S. V. et Thilagavathy P.; *Coden Ecjhao E-Journal of Chemistry* **6(3)** pp 790-792 (2009).

[34] Antrpove L. I.; *Zhurn. Fiz. Khim*. **37** pp 965 (1963).

[35] Larabi L., Benali O. et Harek L.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **24** pp 342 (2006).

[36] Noor E. A.; *Materials Chemistry and physics* **114** pp 539 (2009).

[37] Olusegun Abiola K. et Otaigbe J. O. E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **3** pp 195 (2008).

[38] Patni N., Agarwal Sh. et Shah P.; *Chinese Journal of engineering* **10** pp 6 (2013).

[39] Loto R. T., Loto C. A., Popoola A. P. I. et Ranyaoa M.; *International Journal of Physical Sciences* **7(14)** pp 2136-2144 (2012).

[40] Behinger H. et Meinetsberger E.; *Liebigs Ann. Chem*. pp 1729 (1981).

[41] Chollet M., Legouin B. et Burgot J. L.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** pp 2228-2229 (1998).

[42] Hamdaoui O., Ouchefoun M. et Zerdaoui M.; *Journal Of Water Sciences* **13** pp 48 (2000).

[43] Trepanier Ch. et Pelton A. R.; *Proceedings Of SMST-2004*, Ed. M. Mertmann, Baden, pp 361 (2006).

[44] Ramananda Singh M., Bhrara K. et Gurmeet S.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **26** pp 479–492 (2008).

[45] Noor Eh. A.; *Int. J. Electrochem. Sci*. **2** pp 956 (2007).

[46] Souza F. S. et Spinelli A.; *Corrosion Science* **51** pp 646 (2009).

[47] Lebrini M., Robert F. Blandinieres P. A. et Roos C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** pp 2445-2451 (2011).

[48] Abdallah M., El-Etre A. Y. et Moustafa M. F.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **27(5)** pp 627 (2009).

[49] Ekop A. S. et Eddy N. O.; *Australian Journal of basic and Applied Sciences,* **2(4)** pp 1258–1263 (2008).

[50] Ahamad I. et Prasad R., Quraishi M. A.; *J. Corrosion Science* **52** pp 1472–1481 (2010).

[51] Olusola J. O., Oluseyi A. K., Kehinde O. O., Olayinka A. O. et Oluwatosin J. M.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **27(5)** pp 593-595 (2009).

[52] Kumar Shukla S., Kumar Singh A.et Quraishi M.A.; *Int. J. Electrochem. Sci***7** pp3385 (2012).

[53] Zarrok H., Zarrouk A., Salghi R., Ebn Touhami M., Oudda H., Hammouti B., Touir R., Bentiss F.et Al-deyab S.S .;*Int. J. Electrochem. Sci* **8** pp6027 (2013).

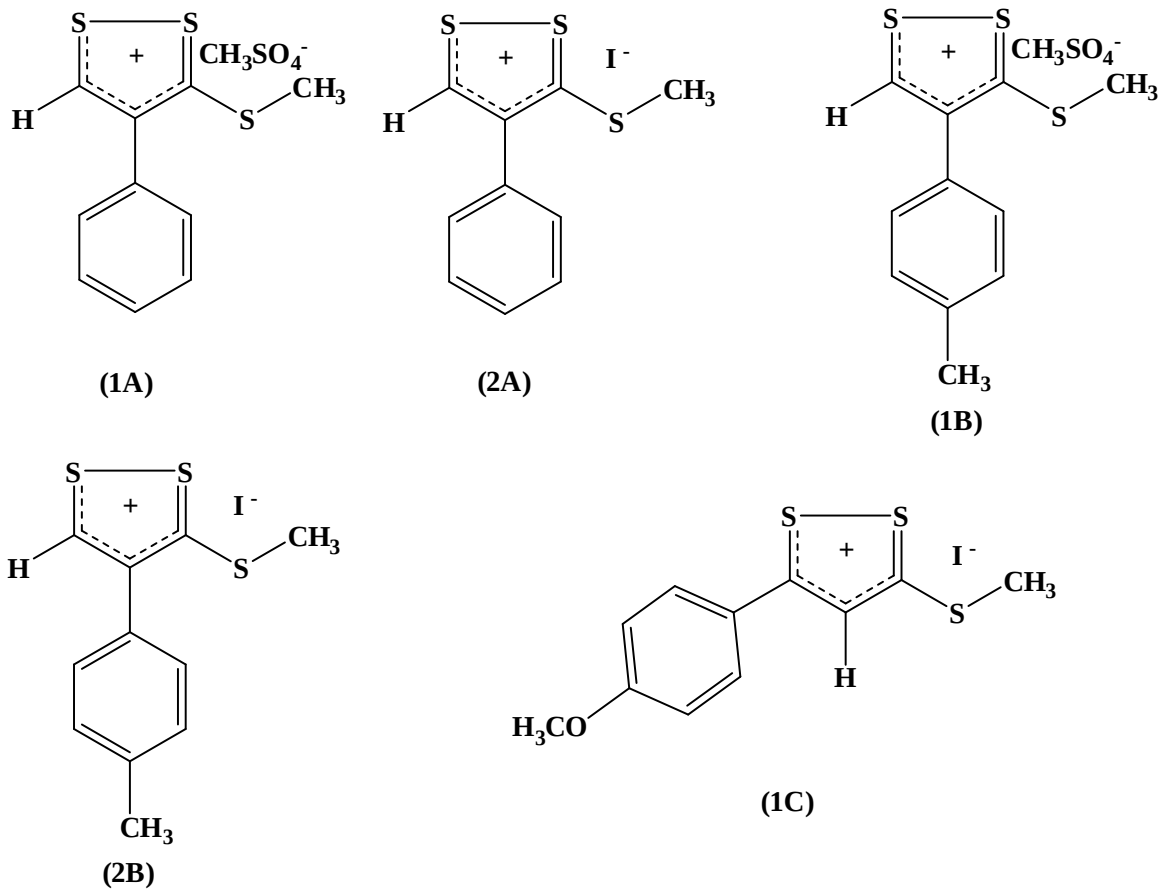
الفصل الرابع :

الدراسة التثبيطية لتآكل الفولاذ في وسط حامضي للأملاح المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5

IV. الدراسة التثبيطية لتآكل الفولاذ في وسط حامضي (H_2SO_4 20%) للأملاح المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 ودراسة المقارنة بينها بفاعلية التثبيط

تطرقنا في هذا الفصل الى دراسة الأملاح المرافقة لمركباتنا المدروسة في الفصل الثالث (1A)، (2A)، (1B) و (2B)، (1C) و ذلك لزيادة التأكد من فعالية هذا الصنف من المركبات الملحية المحتواة على ثلاثة ذرات مغايرة من الكبريت والأيون المرافق في فعالية التثبيط خاصة أن هذه الأخيرة لها ذوبانية جيدة في الوسط الأكال المدروس وتم تحضيرها على مستوى مخابرنا وبتكلفة أقل ففي نفس الشروط التجريبية ، الأجهزة و الأدوات المستعملة و الطرق المدروسة السابقة الذكر، قمنا بدراسة فعالية تثبيط الأملاح **2,1– ثنائي ثيو ليليوم** المستبدلة المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون.

1.IV. المثبطات : يتم تحضير هذه الأملاح استنادا إلى طريقة Bottcher المفصلة آليتها في الفصل الأول [1].



الصورة.1. البنية الجزيئية للأملاح 2,1– ثنائي ثيو ليليوم المستبدلة

2.IV .المحلول : هو عبارة عن وسط حامضي محضر من حمض الكبريتيك التجاري. بدرجة نقاوة (98%-97%) وكثافة 1.84 g/ml باستعمال الماء المقطر، أما مجال التراكيز المختارة للدراسة فكان من 10^{-5} M (1.308 إلى 11.890) بناءا على استقرار و ذوا بانية المركبات في الوسط (H_2SO_4 20%) الذي يعتبر في تطبيقاتنا هو الوسط الأكال. الذي يسمى بالشاهد"2".

3.IV .الدراسة الوزنية : دراسة فعالية التثبيط للأملاح 2,1- **ثنائي ثيو ليليوم** المستبدلة تمت بناءا على مدة غمس تقدر ب: 1h تحت درجة حرارة المخبر 25°C وضغطه الجوي.

مغموسة في الوسط الحامضي الشاهد "2" بوجود مختلف تراكيز المركبات (1A)، (2A)، (1B) و(2B) ، (1C) .

هذا الجدول يمثل قيم سرعة التآكل ونسبة فعالية التثبيط محسوبة بالطريقة الوزنية لمختلف تراكيز (1A)، (2A)، (1B) و (2B) ، (1C) في الوسط الحامضي الشاهد"2". زيادة تركيز هذه المركبات أدت إلى تناقص سرعة التآكل و زيادة فاعلية التثبيط R (%) حيث وصلت نسبة تثبيط إلى 98.35 % بتواجد 6.539×10^{-5}M من المركب (1C). وهذا ما يمكننا من اعتبار المركبات الملحية 2,1- ثنائي ثيو ليليوم مثبطات للتآكل.

الجدول .1. سرعة التآكل و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" عند 25°C

المثبطات	التركيز (10^{-5} M)	سرعة التآكل $(mg.cm^{-2}.h^{-1})$	R (%)
الشاهد"2"	0	5.159	/////
(1A)	1.486	1.629	68.42
	2.972	0.372	92.78
	4.458	0.155	96.99
	5.944	0.101	98.04
	7.4300	0.108	97.90
	11. 890	0.325	93.70
(2A)	1.421	2.103	59.24
	2.842	0.861	83.31
	4.263	0.884	82.86
	5.684	0.264	94.88
	7.104	0.093	98.19
	8.525	0.628	87.82
(1B)	1.427	1.808	64.96
	2.853	1.086	78.94
	4.280	0.566	89.02
	5.706	0.264	94.88
	7.133	0.302	94.14
	11.412	0.636	87.67
(2B)	1.365	0.830	83,.91
	2.730	0.698	86.47
	4.095	0.388	92.48
	5.460	0.194	96.24
	6.825	0.170	96.70
	8.190	0.970	81.20
(1C)	1.308	2.048	60. 30
	2.616	0.652	87.36
	3.924	3.577	30.67
	5.231	1.800	65.11
	6.539	0.085	98.35

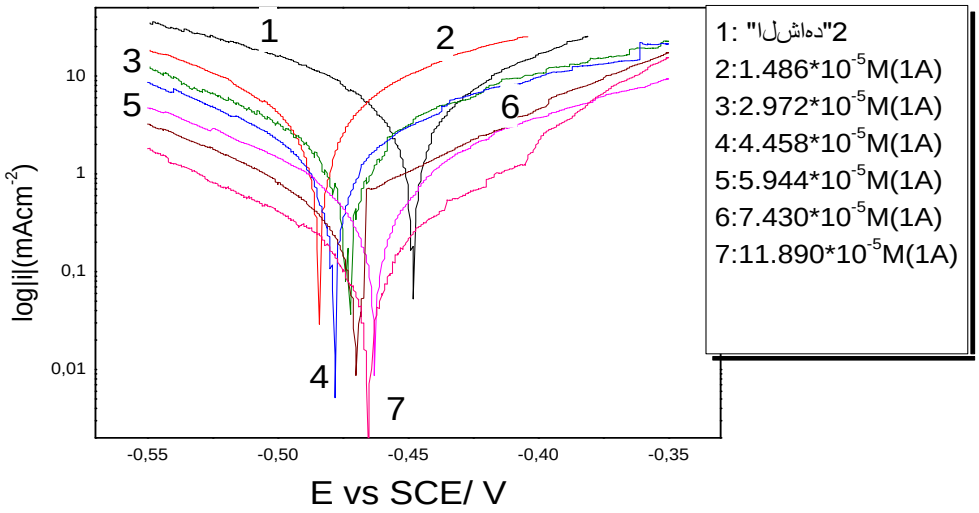
4.IV . منحنيات الاستقطاب:

منحنيات الاستقطاب في غياب و وجود المركبات (1A)، (2A) و (1B)، (2B)، (1C) لمختلف التراكيز من 1.308×10^{-5}M إلى 11.890×10^{-5}M في الوسط الحامضي الشاهد"2" عند درجة حرارة 25°C وضحت في المنحنيات (1-5) . قيم شدة تيار التآكل (i_{cor})، كمون التآكل (E_{corr}) معاملات Tafel الكاتودية والأنودية (b_c و b_a)، مردود التثبيط (R (%) لمختلف تراكيز المثبطات الملحية في الوسط الحامضي دونت في الجدول .2. وعلى ضوء هذه النتائج كان مايلي :

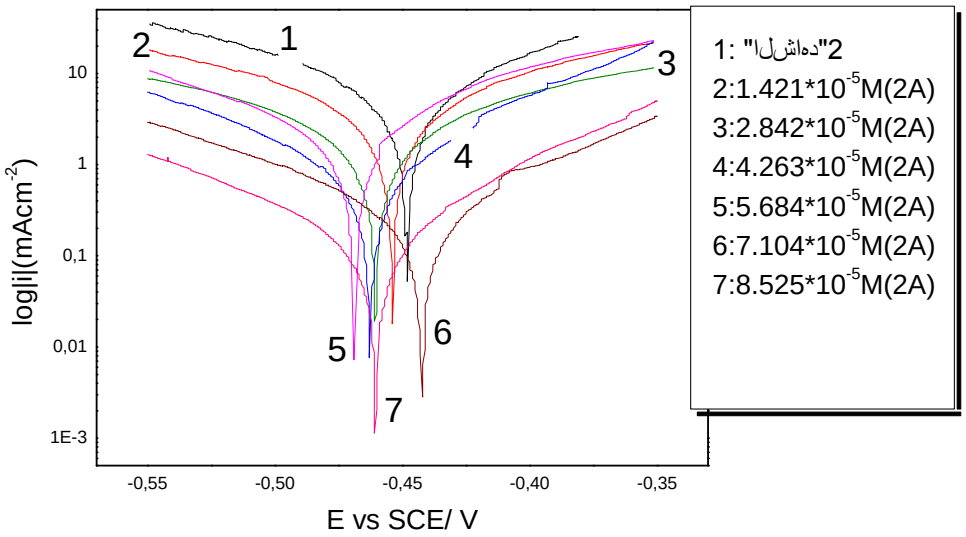
- زيادة فاعلية تثبيط R (%) بزيادة تركيز المثبطات الملحية المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) وذلك بامتزازها على سطح المعدن وتشكيل شريط حامي [2] ، [3] .
- النقصان التدريجي لشدة كثافة تيار تآكل i_{cor} ناتج عن تأثير المثبطات على أكسدة وتحلل المعدن وعلى إرجاع الهيدروجين [4]، [5].
- تغير قيمة الكمون E_{corr} من قيمته للوسط الشاهد إلى قيم مختلفة بتواجد المثبطات بسبب توزعها الشحني على سطح المعدن ودمجها مع الطبقة المضاعفة [6]، [7] .
- منحنيات الاستقطاب في جهة واحدة وذلك دلالة على أن التآكل النشط هو المسؤول على انطلاق الهيدوجين [8] .
- تغيير معامل Tafel الكاتودي والأنودي bc ، ba بتواجد المثبطات التي تؤثر على ارجاع الهيدروجين و أكسدة المعدن على الترتيب [9]، [10] .
- زيادة bc في بعض التراكيز نتيجة ذوبان الحاجز الحامي للسطح بامتزاز المثبط وزيادة سمك الطبقة المضاعفة الذي يؤدي إلى تغيير معامل الانتقال الشحني [11] .
- انزياح الكمون E_{corr} بإضافة المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) بالنسبة لكمون الشاهد"2" في الجهة الكاتودية .

– فاعلية التثبيط R (%) وصلت أقصاها إلى 97.11% عند تركيز 11.412×10^{-5}M بتواجد المثبط (1B) و 94.17 % عند تركيز 6.539×10^{-5}M بتواجد المثبط (1C) وهذين الأخيرين هما الأكثر فاعلية.

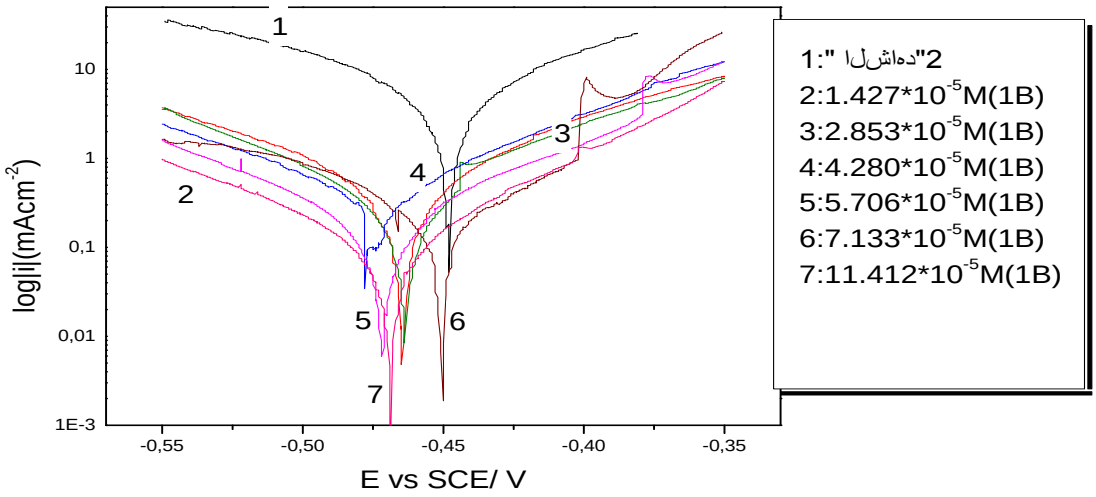
- الفاعلية التثبيطية (%) R و معامل التثبيط γ (%) تتناسب طرديا مع زيادة تركيز المثبطات في الوسط الشاهد"2" .



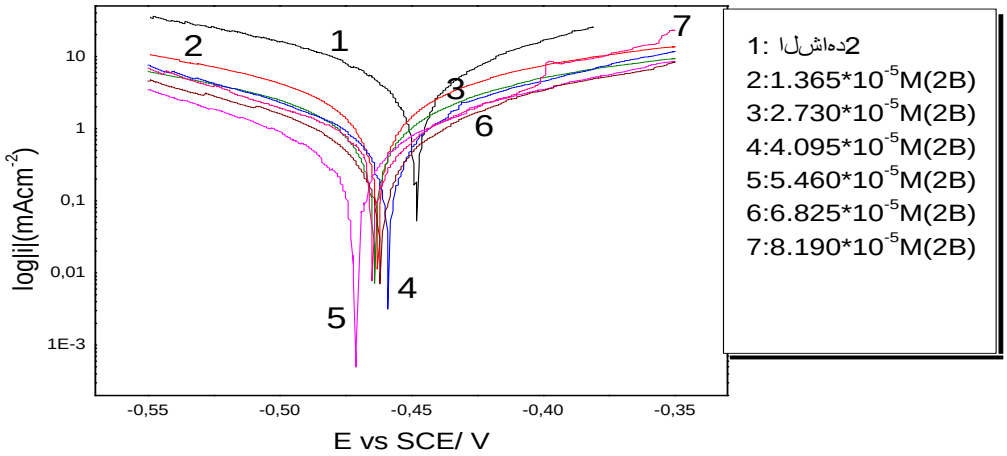
الشكل.1. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1A)



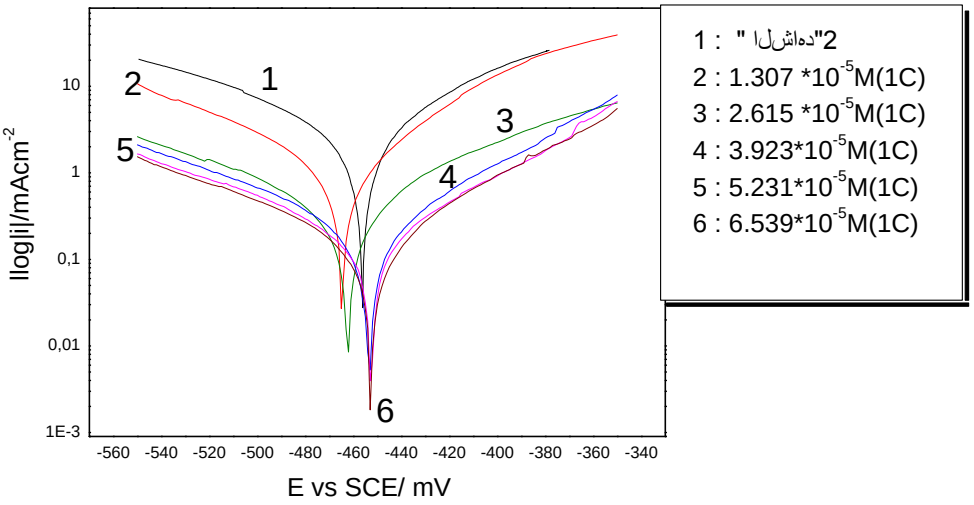
الشكل.2. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2A)



الشكل.3. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1B)



الشكل.4. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2B)



الشكل .5. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1C)

الجدول .2. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A.1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C

γ (icorr/iinh)	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{corr} (mA/cm^2)	E_{corr} vsSCE (mV)	التركيز (10^{-5} M)	المثبطات
///	///	- 54.3	53.0	2,5971	-449,1	0	الشاهد"2"
1.5864	36.96	-38.0	36.3	1.6371	-485.2	1.486	(1A)
2.1620	53.75	-63.0	54.6	1.2012	-474.1	2.972	
3.1069	68.15	-50.6	49.9	0.8359	-479.6	4.458	
4.0140	75.67	-74.1	79.9	0.6470	-476.6	5.944	
4.7758	78.97	-101.2	75.3	0.5438	-472.0	7.4300	
24.7814	94.22	-34.8	34.8	0.1048	-472.1	11.890	
2.6404	62.15	-33.4	33.7	0.9836	-455.1	1.421	(2A)
3.3993	70.58	-48.7	50.0	0.7640	-461.6	2.842	
7.2181	86.15	-46.9	43.0	0.3598	-464.0	4.263	
11.6357	91.41	-11.6	12.8	0.2232	-469.8	5.684	
15.7209	93.64	-56.0	51.8	0.1652	-456.4	7.104	
21.8243	95.42	-79.7	61.8	0.1190	-461.5	8.525	
7.5234	86.71	-78.6	68.3	0.3452	-466.7	1.427	(1B)
10.9906	90,90	-53.7	50.1	0.2363	-465.5	2.853	
6.4508	84.50	-95.6	79.7	0.4026	-464.6	4.280	
13.5883	92.64	-61.1	48.8	0.1912	-463.8	5.706	
12.5585	92.04	-91.4	83.0	O.2068	-472.8	7.133	
34.5359	97.11	-69.7	52.0	0.0752	-452.2	11.412	
2. 8875	65.37	-48.5	49.9	0.8994	-463.9	1.365	(2B)
3. 935	74.59	-59.2	58.8	0.6600	-465.2	2.730	
5.6372	82.26	-49.2	46.7	0.4607	-467.1	4.095	
6.0538	83.48	-83.2	72.8	0.4290	-472.6	5.460	
9.3420	89.30	-45.0	44.4	0.2780	-462.8	6.825	
31.6333	96.34	-34.2	11.3	0.0821	-465.6	8.190	
2 .1866	54.25	-89.5	59.3	1.1877	-467.7	1.308	(1C)
5 .8165	84.80	-105.8	88.9	0.4465	-465.4	2.616	
11 .2234	91.09	-99.9	65.5	0.2314	-456.6	3.924	
17 .0078	94.12	-99.9	67. 3	0.1527	-455.8	5.231	
17 .1425	94.17	-99.6	66. 9	0.1515	-455.6	6.539	

5.IV .مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (S.I.E):

رسمت منحنيات Nyquits للممانعة من (6-10) للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" في غياب و وجود مختف تراكيز المثبطات (1A)، (2A) و (1B)، (2B) ، (1C) عند 25°C . و دونت مقاديرها الا لكتروكيميائية و فعالية تثبيطها في الجدول .3. نتائج هذه التقنية كا نت كما يلي :

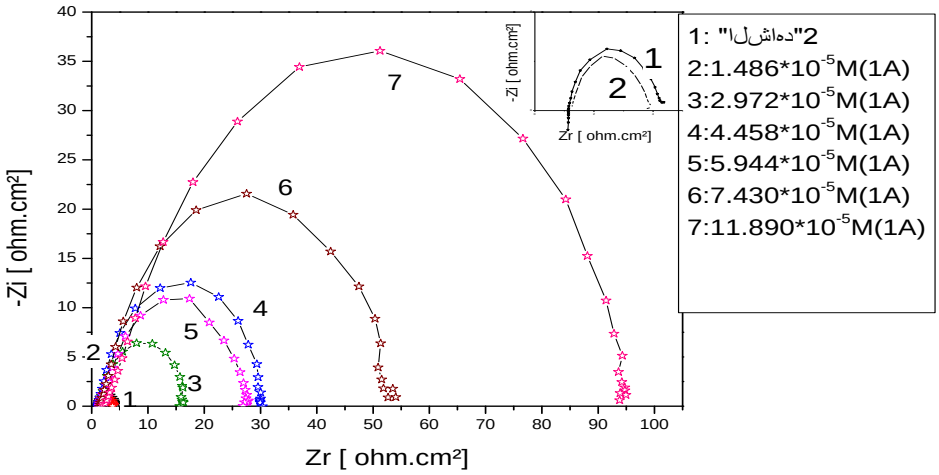
- تواجد المثبطات (1A)، (2A) و (1B)، (2B) ، (1C) في الوسط الشاهد"2" تشكل أنصاف دوائر غير مثالية بالنسبة للمحور الحقيقي نتيجة وجود توترات عالية ومنخفضة مما يؤدي إلى عدم مجانسة السطح [12] ، [13] .
- تشكل أنصاف دوائر وحيدة معناها وجود Rt وهي المسؤولة على الانتقال الشحني [14] ، والتي تعبر عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح [15] ، [16] .
- قيم مقاومة الانتقال الشحني Rt تتزايد في أغلب التجارب مع زيادة تركيز المثبطات (1A) (2A) و(1B)، (2B)، (1C) علما أن نسبة التثبيط R (%) تحسب انطلاقا من هذا المقدار أين وصل أعلى مردود إلى 98.97 % عند تركيز 6.539×10^{-5} M للمثبط (1C) .
- زيادة تركيز المثبطات (1A) ، (2A) و (1B) ، (2B) ، (1C) يؤدي إلى تناقص في سعة الطبقة المضاعفة C_{dl} هذا التناقص يرجع إلى امتزاز الجزئيات على سطح الإلكترود وهذا ما يزيد من سمكها حسب نموذج Helmholtz الذي وضحه بالعلاقة التالية : [2] ، [6] ، [8] ، [17] .

$$C_{dl}=\frac{\varepsilon_0.\varepsilon A}{d}.....(1)$$

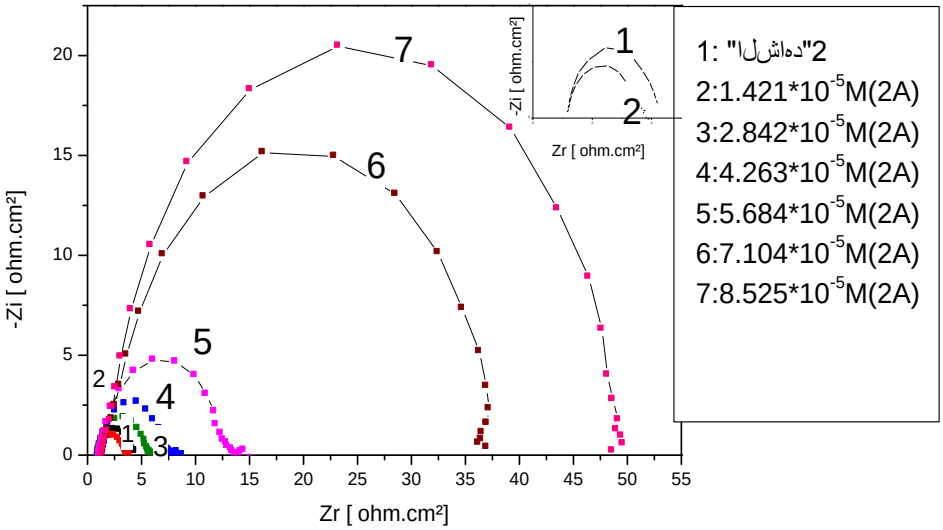
حيث : ε_0 : نفاذية المحلول ، ε: ثابت العزل الكهربائي ، A : مساحة الالكترود ، d : عرض الطبقة المضاعفة

- يمكن ملاحظة Rt للالكترود المغطى بالمثبط أكبر من Rt في حالة الالكترود في الوسط الشاهد"2" أو عن طريق ملاحظة زيادة نصف قطر أنصاف الدوائر [9] .

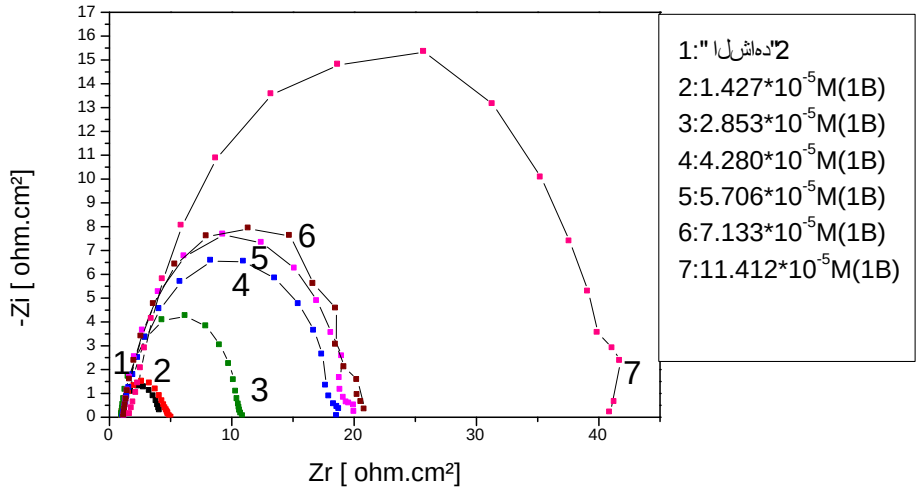
تناقص قيمة C_{dl} من $89\ \mu Fcm^{-2}$. 3114 في الوسط الشاهد"2" الى $58.64\ \mu F\ cm^{-2}$ لتواجد المثبط (1C) و $33\ \mu F\ cm^{-2}$. 40 للمثبط (1B) .



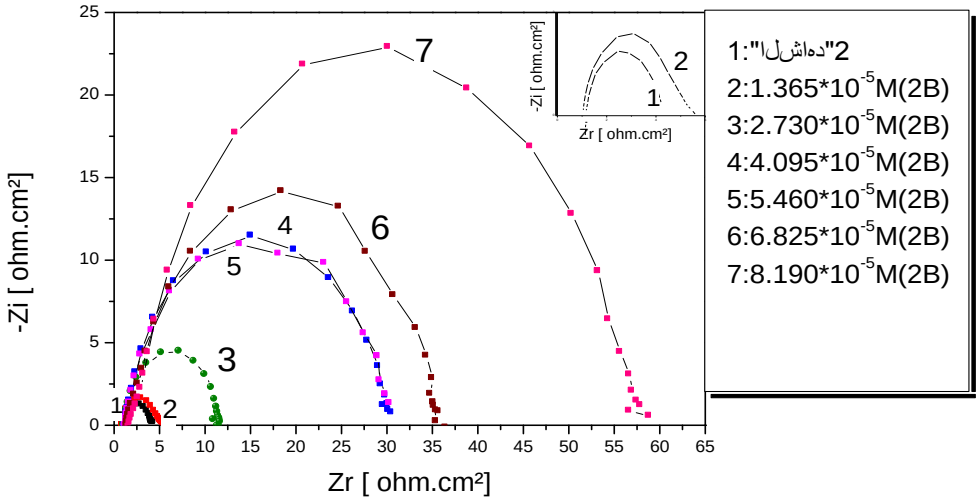
الشكل .6. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1A)



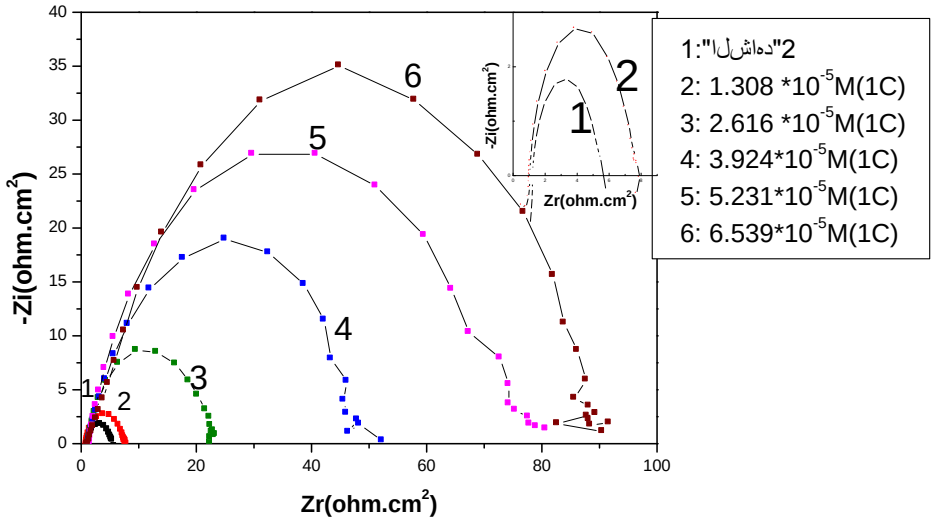
الشكل .7. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2A)



الشكل .8. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1B)



الشكل .9. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (2B)



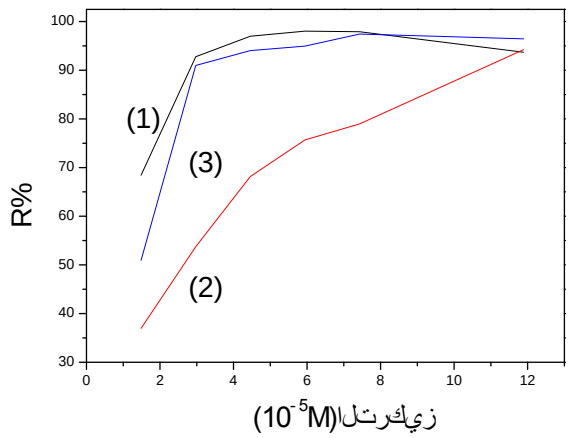
الشكل .10. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المثبط (1C)

الجدول.3. المقادير الأ لكتروكيميائية و فعالية التثبيط المحسوبة انطلاقا من Rt لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكا ربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الألكتروكيميائية عند 25°C

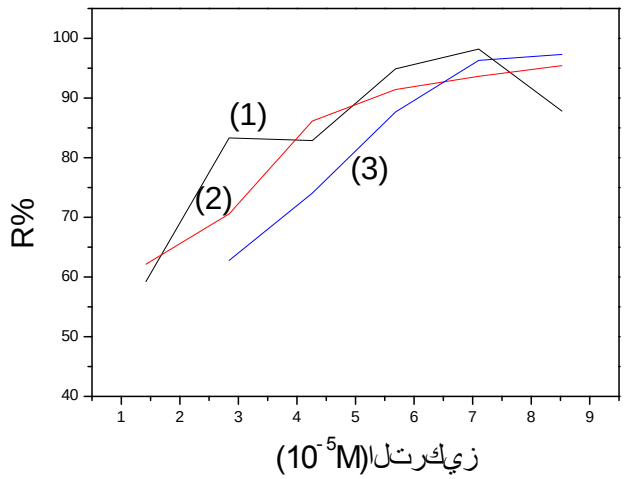
R (%)	C_{dl} ($\mu F\ cm^{-2}$)	R_t ($\Omega\ cm^2$)	التركيز (10^{-5} M)	المثبطات
///	3114 .89	1,28	0	الشاهد"2"
50 .95	1739 .00	2 .61	1.486	(1A)
90 .97	408 .20	14 .19	2.972	
94 .04	422 .60	21 .50	4.458	
94 .96	220 .50	27 .61	5.944	
97 .43	76 .90	49 .96	7.430	
96 .45	69 .60	36 .14	11.890	
03 .03	1654 .00	1 .32	1.421	(2A)
62 .79	896 .00	3 .44	2.842	
74 .08	656 .80	4 .94	4.263	
87 .65	218 .30	10 .37	5.684	
96 .30	175 .00	34 .60	7.104	
97 .27	79 .23	47 .05	8.525	
46 .88	1144 .00	2 .41	1.427	(1B)
84 .97	664 .00	8 .52	2.853	
92 .13	364 .20	16 .27	4.280	
92 .45	218 .20	16 .96	5.706	
92 .86	206 .90	17 .94	7.133	
96 .59	40 .33	37 .6	11.412	
58 .30	992 .50	3 .07	1.365	(2B)
86 .28	956 .90	9 .33	2.730	
88 .84	555 .17	11 .47	4.095	
89 .01	341 .57	11 .65	5.460	
90 .96	280 .96	14 .17	6.825	
94 .41	173 .76	22 .91	8.190	
80 .42	932 .13	6 .54	1.308	(1C)
95 .70	325 .11	29 .81	2.615	
93 .31	209 .69	47 .7	3.924	
98 .23	148 .26	72 .38	5.231	
98 .97	58 .64	124 .6	6 .539	

6.IV . تأثير التركيز :

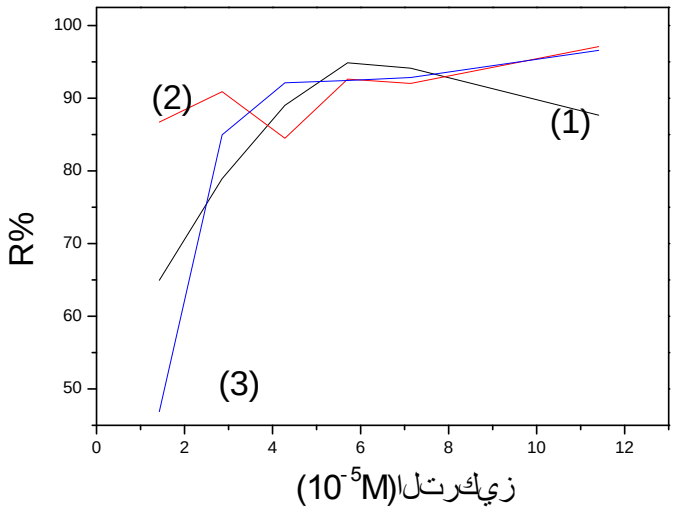
تغير فعالية تثبيط (1A)، (2A) و(1B)، (2B)، (1C) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2" تؤكد على وجود توافق كبير بين دراسة فاعلية المثبطات بالطرق الثلاثة مع بعض التجاوزات الناتجة عن اختلاف الشروط التجريبية بين الطرق كتواجد الرج أو زمن الغمس مثلا. كما يتجسد في المنحنيات الموالية :



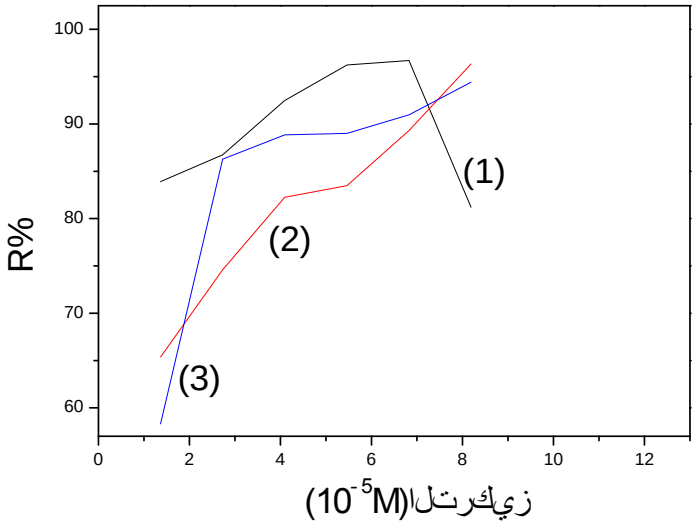
الشكل .11. تغير فعالية تثبيط المركب (1A) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2" : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الا ستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



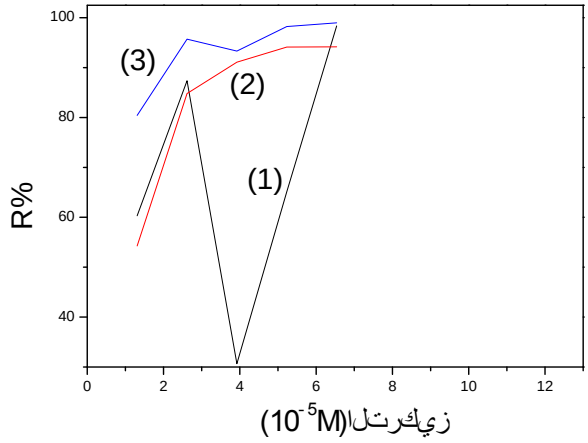
الشكل .12. تغير فعالية تثبيط المركب (2A) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2" : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



الشكل .13. تغير فعالية تثبيط المركب(1 B) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2" : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



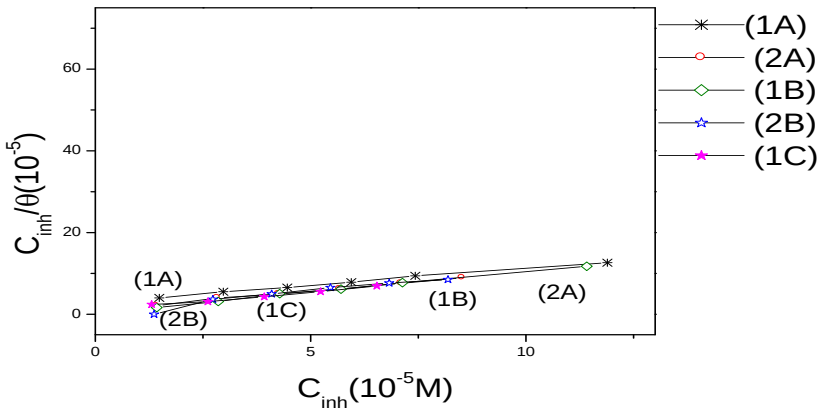
الشكل .14. تغير فعالية تثبيط المركب (2B) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2": (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



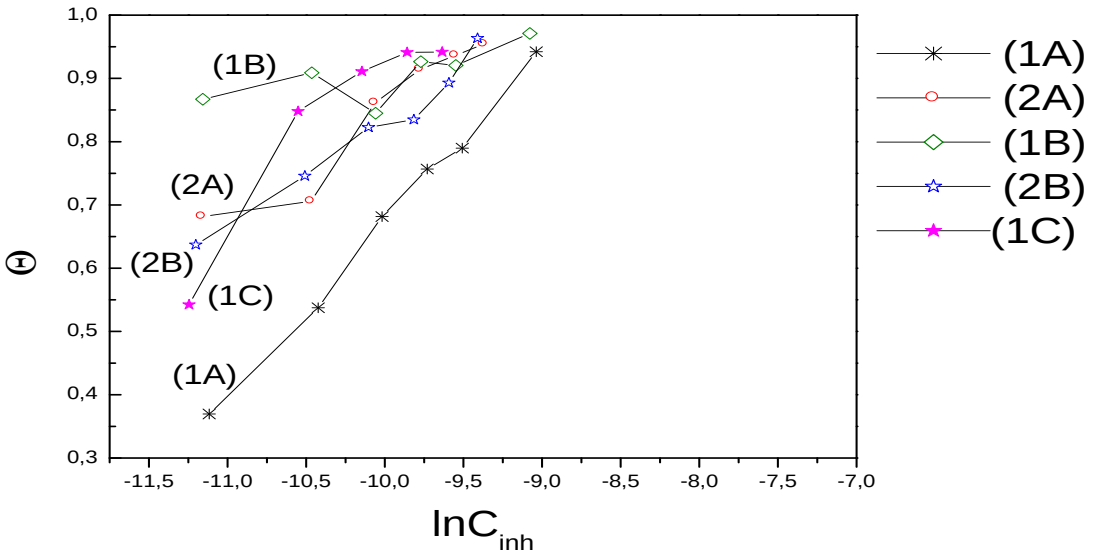
الشكل .15. تغير فعالية تثبيط المركب(1C) بدلالة التركيز في الوسط الحامضي الشاهد"2": (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة

7.IV . ايزوتارم الامتزاز :

لأي معدن أو صلب عدد معين من المراكز الفعالة على سطحه والذي ينتج عنه المقدار θ الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزيئات عن طريق الامتزاز ، و هذا المقدار يمثل نسبة التغطية $0 \leq \theta \leq 1$ وهي تتعلق بمختلف تراكيز المثبط عند T C° ، وللربط بين تركيز المثبط $C_{(inh)}$ و نسبة التغطية θ لجأ الى دراسة عدد من نماذج الامتزاز Frumkin ، Flory Huggs، Freundlish ، Langmuir Temkin ، El- Alwado فكانت المنحنيات التالية : [15] ، [16] .

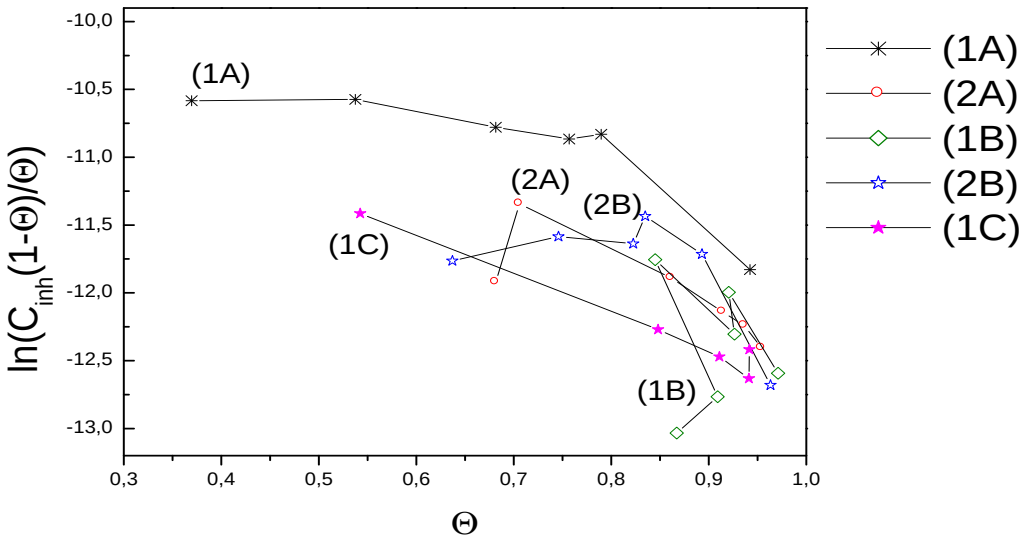


الشكل .16. إيزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (2B) ، (1B)، (1C)



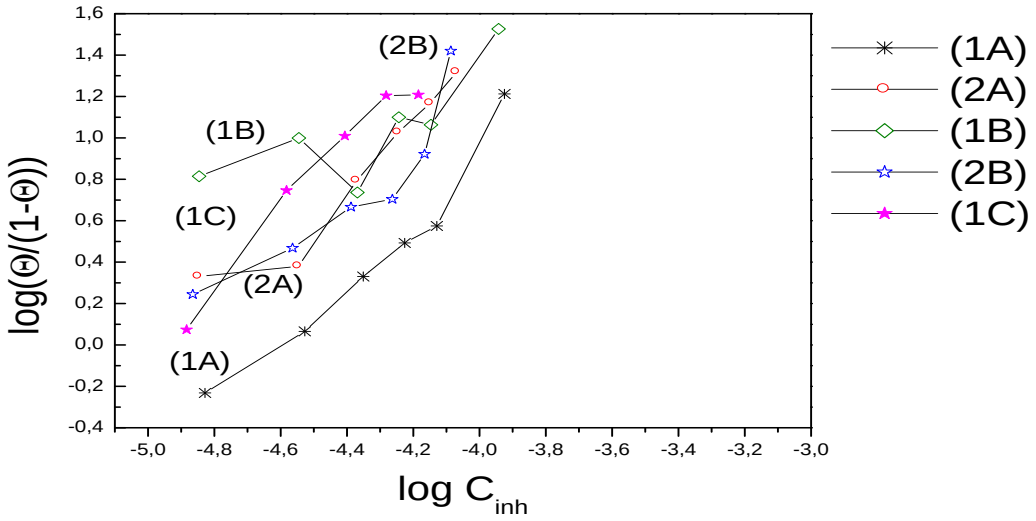
الشكل .17. إيزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي

الشاهد"2" للمركبات (1A) ; (2A) ; (1B) ; (2B) ; (1C)



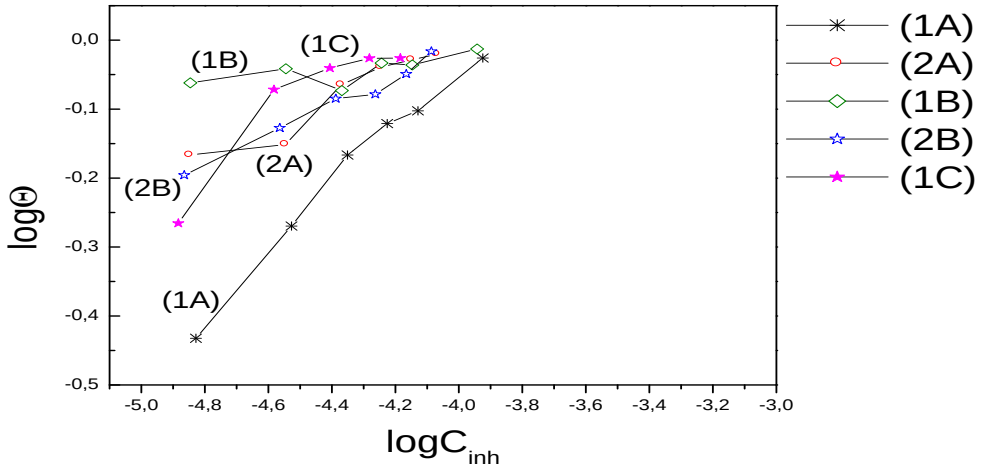
الشكل.18. ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي

الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (2B) ، (1B)، (1C)



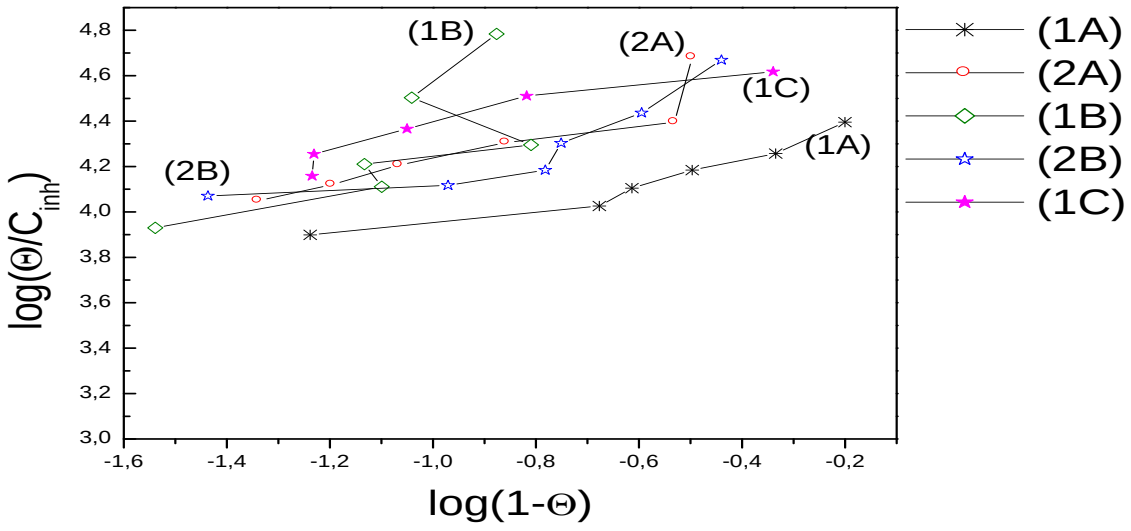
الشكل .19. ايزوتارم الامتزاز El-Alwado للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي

الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (1B) ، (2B) ، (1C)



الشكل .20.ايزوتارم الامتزاز Freundlish للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي

الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (2B) ، (1B) ،(1C)



الشكل .21.ايزوتارم الامتزاز Flory Huggins للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" للمثبطات (1A)، (2A)، (2B) ، (1B) ،(1C)

من أجل معرفة طبيعة النموذج المتبع في الامتزاز قمنا بحساب معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز

الجدول . 4. معامل الارتباط R^2 لا متزاز المثبطات (1A) ، (2A) ، (2B) ، (1B) ، (1C) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2"

المثبط	R^2 لنموذج الامتزاز					
	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlish	El-Alwado	Flory Huggins
(1A)	0 .996	0 .995	0 .644	0.978	0 .930	0 .903
(2A)	0 .993	0 .913	0 .643	0.911	0 .880	0 .861
(1B)	0 .996	0 .521	0 .036	0.509	0 .577	0 .263
(2B)	0 .991	0 .969	0 .290	0.980	0 .809	0 .733
(1C)	0 .987	0 .878	0 .974	0.849	0 .963	0 .885

المنحنى هو دالة خطية معناه أن امتزاز المثبطات اتبع و حقق نموذج Langmuir .

استعملنا المعامل (R^2) لتحديد النموذج الملائم لايزوتارم الامتزاز لوحظ أن المعامل المقبول كان أكبر القيم و يقارب 1. و من اختيار هذا النموذج يمكننا من حساب قيم ثابت الامتزاز K_{ads} الذي يستعمل في العلاقات التالية لحساب ΔG_{ads} طاقة الحرة للامتزاز و K_L معامل هندسي يوصف خصائص الامتزاز [17] ، [18] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} e^{(-\Delta G_{ads}/RT)} \text{.....(3)}$$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \text{ .....(4)}$$

حيث: قيمة 55.5 هي عبارة عن التركيز المولاري لجزيئات الماء في المحلول .

$$K_L = \frac{1}{1+K_{ads}Cinb} \text{.....(5)}$$

حيث: خطي $K_L = 1$.. ، مقبول... $0 < K_L < 1$ ،غيرعكوس $K_L = 0$...، $K_L > 1$ غيرمقبول

االجدول .5. معامل الارتباط R^2 و K_L ، K_{ads} لامتزاز المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B)، (1C) لتآكل الفولاذ الكا ربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2"

المثبطات	التركيز (10^{-5} M)	R^2	K_{ads} L/mol	K_L	$-\Delta G_{ads}$ KJ/mol
(1A)	1 .486 2 .972 4 .458 5 .944 7 .430 11 .890	0 .996	33333 .333	0 .668 0 .502 0 .402 0 .335 0 .287 0 .201	35 .75
(2A)	1 .421 2 .842 4 .263 5 .684 7 .104 8 .525	0 .993	100000	0 .413 0 .260 0 .190 0 .149 0 .123 0 .104	38 .47
(1B)	1 .427 2 .853 4 .280 5 .706 7 .133 11 .412	0 .996	250000	0 .218 0 .122 0 .085 0 .065 0 .053 0 .033	40 .74
(2B)	1 .365 2 .730 4 .095 5 . 460 6 .825 8 .190	0 .991	100000	0 .422 0 .268 0 .196 0 .154 0 .127 0 .108	38 .47
(1C)	1 .308 2 .616 3 .924 5 . 231 6 .231	0 .987	100000	0 .433 0 .276 0 .203 0 .160 0 .132	38 .47

- قيم R^2 للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)،(2B)، (1C) تقارب 1 واتباعها نموذج الامتزاز Langmuir دلالة على تشكل طبقة وحيدة على سطح المعدن و حجزها معظم المراكز الفعالة [19] .

- يبين K_{ads} التجاذب بين الممتز والسطح فكلما كانت قيمته كبيرة تدل على تجاذب قوي وامتزاز كبير يؤدي الى نسبة تثبيط عالية [19] ، [20] .

- قيمة ثابت الامتزاز كبيرة دلالة على امتزاز المثبطات بقوة على السطح فقد وصلت قيم K_{ads} الى 25000 L/mol ، 10000 L/mol ، 33333.333 L/mol .

- قيم $0 < K_L < 1$ تدل أن كل النماذج حققت الامتزاز [21] ، [17] .

- سلبية ΔG_{ads} تدل أن التفاعل تلقائي و المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) تشكل طبقة وحيدة على السطح [16] ، [22] .

- قيمة ΔG_{ads} محصورة بين KJ/mol(75. 35- ، 40.74 -) على حسب أبحاث سابقة [18] ، [17] ، [23] فان المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) امتزت على سطح المعدن بطريقة يغلب عليها الامتزاز الكيميائي الناتج عن البنية الفراغية و حجم الجزي . الذي يعتمد على قوى تجاذب كبيرة و قوية بين شحنة المعدن وشحنة المثبط ، ناتجة عن المساهمة بأزواج الكترونية لذرة الكبريت والأوكسجين مع المحط الشاغر d للمعدن . أضف إلى الامتزاز القوي للأيون المرافق (I^-) الذي ينشأ شريط حامي وتغطية جيدة للسطح . ووجود الأيون المرافق(SO_4^{-2}) الذي يعتبر أكثر استقطابية فيساعد المثبطات على الامتزاز [24] ، [14] ، [25] ، [26] .

IV. 8. تأثير درجة الحرارة:

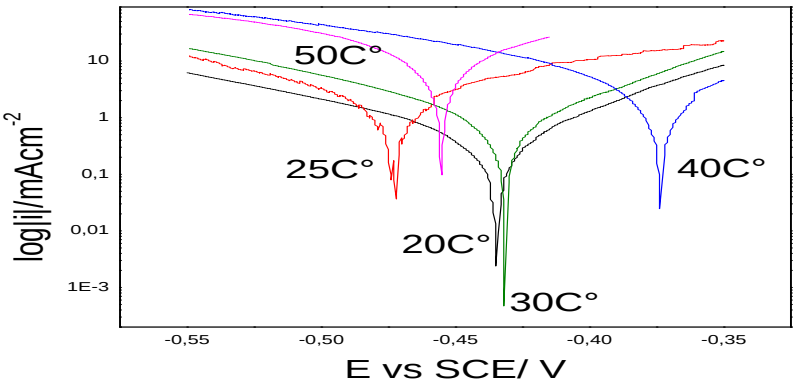
درجة الحرارة أحد أهم العوامل الفيزيائية المؤثرة على سرعة التآكل، يتمثل تأثيرها فيما:[3]

- زيادة سرعة تفاعلات التآكل مع زيادة درجة الحرارة .
- تغير درجة الحرارة قد يؤثر على ذوبانية نواتج التآكل وقد يغير من موقع الاتزان .

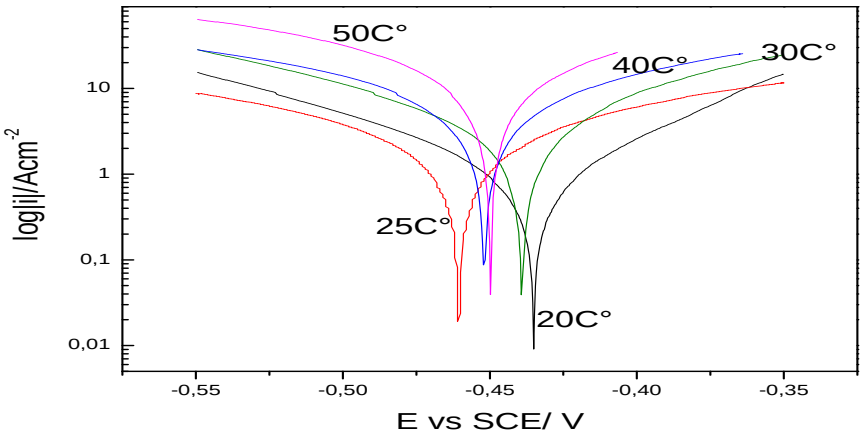
تقل ذوبانية الغازات مثل الأكسجين في السوائل عند زيادة درجة الحرارة و هذا التأثير يقلله ارتفاع معدل الانتشار بزيادة درجة الحرارة .

و لمعرفة تأثير هذا العامل على نسبة تثبيط لمثبطاتنا المدروسة أعطينا أهمية للدراسة من خلال الطريقة الكمونية المستقرة برسم منحنيات الاستقطاب في مجال حراري من 20°C الى 50°C بوجود وبعدم وجود المثبط . كما هو موضح في صور المنحنيات الموالية التي تبين تأثير درجة الحرارة على منحنيات الأنودية و الكاتودية لتآكل الفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتراكيز

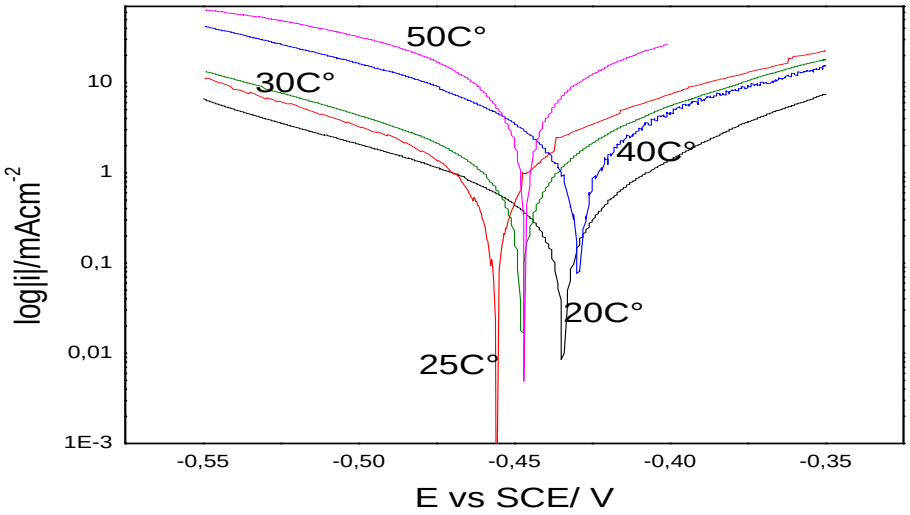
2.972×10^{-5}M ، 2.842×10^{-5}M ، 2.852×10^{-5}M و 2.730×10^{-5}M للمثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) على الترتيب . أما قيم شدة كثافة التيار (i_{cor}) ، كمون التآكل (E_{corr}) ، نسبة التغطية (θ) و معدل التثبيط (%) R دونت في الجداول الآتية (6-10) :



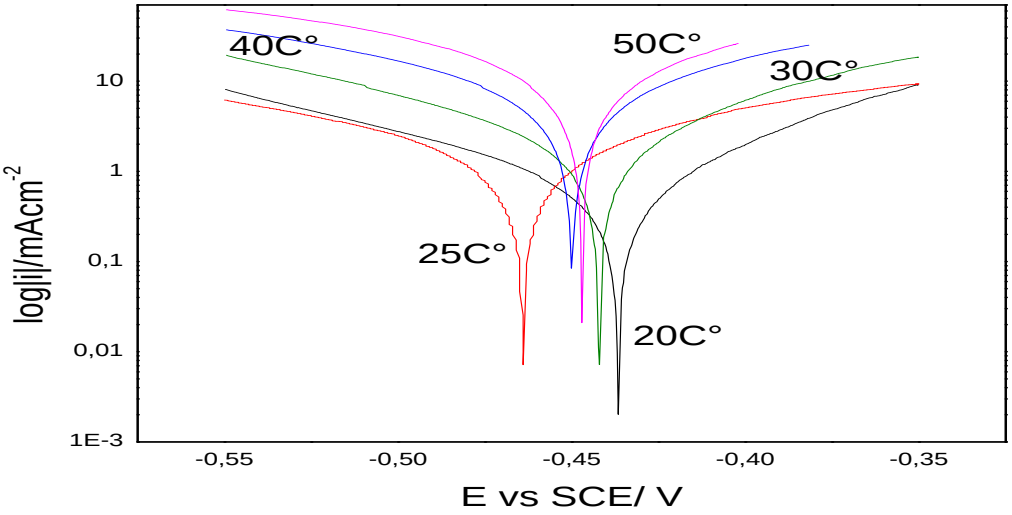
الشكل .22. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2 "للتركيز 2.972×10^{-5} M من المثبط (1A)



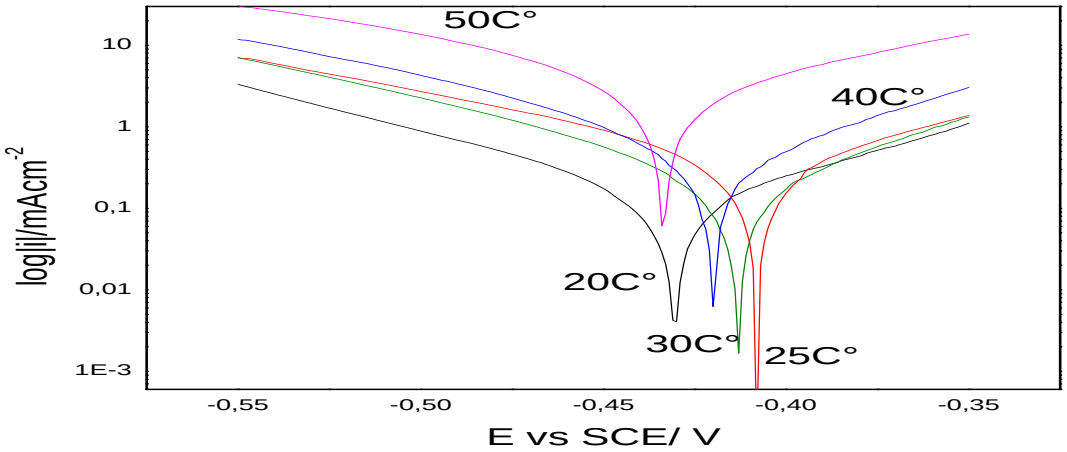
الشكل .23. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 2.842×10^{-5} M من المثبط (2A)



الشكل .24. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 2.852×10^{-5}M من المثبط (1B)



الشكل .25. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 2.730×10^{-5} M من المثبط (2B)



الشكل .26. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" للتركيز 2.615×10^{-5}M من المثبط (1C)

من المنحنيات السابقة يمكننا أن نلاحظ :

- شدة كثافة التيار تتزايد في المجال الحراري 20°C الى 50°C لتبلغ أقصى قيمة عند 50°C .
- كما نلاحظ توازي منحنيات الجهة الكاتودية و هذا دلالة على أن ارجاع الهيدروجين مراقب من التفاعل النشط .
- كمون التآكل (E_{corr}) ينزاح الى الجهة الأنودية مع زيادة درجة الحرارة من 20°C الى 50°C في الوسط الحامضي الشاهد"2" بوجود و بعدم وجود المثبط .
- نقصان فاعلية التثبيط R (%) بزيادة تركيز المثبطات الملحية المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون في المجال من 20°C الى 50°C .
- المثبطات أكثر فاعلية في درجة الحرارة العادية [19] .

الجدول.6. تأثير درجة الحرارة على المثبط (1A) في الوسط الحامضي الشاهد"2"

T°C	التركيز المثبط (10^{-5} M)	E_{corr}vs SCE (mV)	i_{cor} ($mA.Cm^{-2}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	bc ($mVdec^{-1}$)	R (%)	θ
20	الشاهد"2"	-449 .4	2 .7408	89 .8	-95 .1	//	//
	2 .972	-435 .8	0 .3103	56 .1	-68 .7	88 .68	0 . 8868
	4 .458	-443 .4	0 .2269	52 .3	-61 .7	91 .72	0 . 9172
	5 .944	-451 .2	0 .1353	44 .1	-41 .5	95 .06	0 . 9506
	7 .4300	-452 .3	0 .1089	35 .6	-37 .3	96 .03	0 . 9603
25	الشاهد"2"	-449.1	2.5971	53.0	-54.3	//	//
	2 .972	-474.1	1.2012	54.6	-63.0	53.75	0 .5375
	4 .458	-479.6	0.8359	49.9	-50.6	68.15	0 . 6815
	5 .944	-476.6	0.6470	79.9	-74.1	75.67	0 .7567
	7 .4300	-472.0	0.5438	75.3	-101.2	78.97	0 . 7897
30	الشاهد"2"	-429 .6	2 .7772	58 .7	-57 .6	//	//
	2 .972	-432 .9	0 .6379	59 .0	-62 .3	77 .03	0 .7703
	4 .458	-452 .8	0 .4445	119 .1	-105 .7	83 .99	0 .8399
	5 .944	-445 .0	0 .1985	37 .8	-37 .1	92 .85	0 .9285
	7 .4300	-448 .7	0 .2343	53 .3	-50 .0	91 .56	0 .9156
40	الشاهد"2"	-419 .3	5 .1000	87 .4	-88 .9	//	//
	2 .972	-375 .1	1 .4945	49 .8	-45 .9	70 .70	0 . 7070
	4 .458	-458 .3	0 .9053	38 .9	-42 .9	82 .25	0 . 8225
	5 .944	-462 .1	0 .6002	66 .8	-65 .3	88 .23	0 . 8823
	7 .4300	-460 .0	1 .1318	65 .5	-74 .9	77 .81	0 .7781
50	الشاهد"2"	-415.1	6.4242	72.8	- 70.7	//	//
	2 .972	-456.2	3.2247	30.2	-29.4	49.80	0.4980
	4 .458	-468.1	2.4469	30.1	-27.8	61.91	0. 6191
	5 .944	-462.0	2.4377	46.9	-39.8	62.05	0.6205
	7 .4300	-460.5	2.1702	62.6	-64.4	66.22	0. 6622

الجدول.7. تأثير درجة الحرارة على المثبط (2A) في الوسط الحامضي الشاهد"2"

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{cor} ($mA.Cm^{-2}$)	E_{corr}vs SCE (mV)	التركيز (10^{-5} M)	T°C
//	//	-95.1	89.8	2.7408	-449.4	الشاهد"2"	20
0. 7615	76.15	-63.6	59.2	0.6536	-436.2	2.842	
0.8691	86.91	-65.1	72.3	0.3588	-441.0	4.263	
0. 9517	95.17	-76.3	75.0	0.1325	-420.3	5.684	
0.9335	93.35	-71.3	67.4	0.1822	-435.1	7.104	
//	//	-54.3	53.0	2.5971	-449.1	الشاهد"2"	25
0.7058	70.58	-48.7	50.0	0.7640	-461.6	2.842	
0. 8615	86.15	-46.9	43.0	0.3598	-464.0	4.263	
0. 9141	91.41	-11.6	12.8	0.2232	-469.8	5.684	
0.9364	93.64	-56.0	51.8	0.1652	-456.4	7.104	
//	//	-57.6	58.7	2.7772	-429.6	الشاهد"2"	30
0. 4435	44.35	-59.5	49.0	1.5456	-440.2	2.842	
0. 6984	69.84	-66.4	70.7	0.8375	-444.1	4.263	
0. 9331	93.31	-54.4	57.8	0.1858	-434.5	5.684	
0.9607	96.07	-27.2	29.5	0.1091	-430. 2	7.104	
//	//	-88.9	87.4	5.1000	-419.3	الشاهد"2"	40
0.5180	51.80	-54.8	55.7	2.4584	-453.0	2.842	
0.5847	58.47	-61.1	59.1	2.1183	-434.9	4.263	
0.8187	81.87	-71.8	85.3	0.9248	-433.1	5.684	
0.8765	87.65	-69.5	74.9	0.6301	-434.1	7.104	
//	//	-70.7	72.8	6.4242	-415.1	الشاهد2	50
0. 1077	10.77	-55.4	60.5	5.7322	-451.1	2.842	
0. 2709	27.09	-43.5	45.8	4.6838	-456.1	4.263	
0.7697	76.97	-60.2	61.1	1.4797	-455.6	5.684	
0. 5571	55.71	-35.5	37.1	2.8450	-456.2	7.104	

الجدول.8.تأثير درجة الحرارة على المثبطات (1B) في الوسط الحامضي الشاهد "2"

T°C	التركيز المثبط (10^{-5} M)	E_{corr}vs SCE (mV)	i_{cor} ($mA.Cm^{-2}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	bc ($mVdec^{-1}$)	R (%)	θ
20	الشاهد"2"	-449.4	2.7408	89.8	-95.1	//	//
	2.853	-435.4	0.3134	53.5	-70.4	88.57	0.8857
	4.280	-439.9	0.2852	59.6	-57.7	89.59	0. 8959
	5.706	-444.3	0.1151	24.8	-25.9	95.80	0.9580
	7.133	- 449.7	0.0767	21.9	-21.6	97.20	0.9720
25	الشاهد"2"	-449.1	2.5971	53.0	-54.3	//	//
	2,853	-465.5	0.2363	50.1	-53.7	90,90	0. 9090
	4,280	-464.6	0.4026	79.7	-95.6	84.50	0.8450
	5,706	-463.8	0.1912	48.8	-61.1	92.64	0.9264
	7,133	-472.8	0.2068	83.0	-91.4	92.04	0.9204
30	الشاهد"2"	- 429.6	2.7772	58.7	-57.6	//	//
	2.853	-448.8	1.0388	65.3	-82.9	62.60	0.6260
	4.280	-446.2	0.4921	69.8	-79.1	82.28	0.8228
	5.706	-448.0	0.2985	38.8	-40.5	89.25	0.8925
	7.133	-456.6	0.2504	37.5	-39.2	90.98	0.9098
40	الشاهد"2"	-419,3	5,1000	87,4	-88,9	//	//
	2,853	-430,1	2,6275	101,0	-85,1	48,48	0, 4848
	4,280	-446,8	2,0067	79,4	-87,4	60,65	0, 6065
	5,706	- 480,2	1,3632	67,3	-66,2	73,27	0, 7327
	7,133	-451,5	0,2205	16,3	-14,7	95,68	0, 9568
50	الشاهد"2"	-415.1	6.4242	72.8	-70.7	//	//
	2.853	-447.7	4.7675	53.5	-49.9	25.79	0. 2579
	4.280	-442.0	4.3054	74.5	-69.2	32.98	0. 3298
	5.706	-447.3	1.6555	38.9	-38.9	74.23	0.7423
	7.133	-455.3	1.4930	34.7	-32.9	76.76	0. 7676

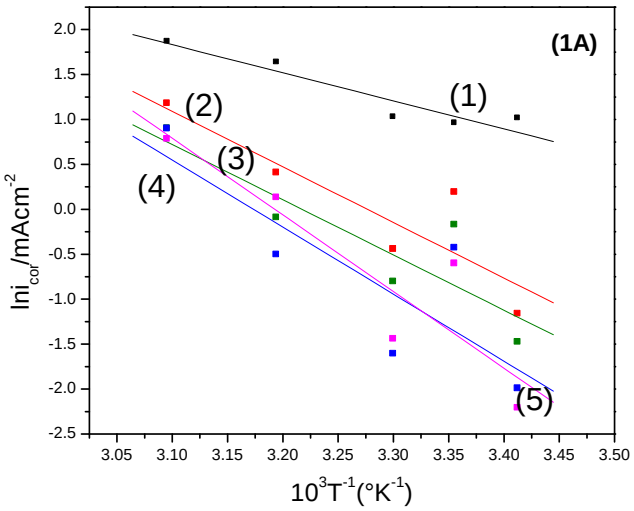
الجدول.9. تأثير درجة الحرارة على المثبط (2B) في الوسط الحامضي الشاهد"2"

T°C	التركيز (10^{-5} M)	E_{corr}vs SCE(mV)	i_{cor} ($mA.Cm^{-2}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	bc ($mVdec^{-1}$)	R (%)	θ
20	الشاهد"2"	-449.4	2.7408	89.8	-95.1	//	//
	2.730	-437.8	0.5646	66.2	-88.4	79.40	0.7940
	4.095	-441.3	0.4204	85.0	-89.3	84.66	0.8466
	5.460	-434.3	0.2989	42.8	-41.6	89.09	0.8909
	6.825	-447.7	0.2388	46.6	-54.8	91.29	0.9129
25	الشاهد"2"	-449.1	2.5971	53.0	-54.3	//	//
	2.730	-465.2	0.6600	58.8	-59.2	74.59	0.7459
	4.095	-467.1	0.4607	46.7	-49.2	82.26	0.8226
	5.460	-472.6	0.4290	72.8	-83.2	83.48	0.8348
	6.825	-462.8	0.2780	44.4	-45.0	89.30	0. 8930
30	الشاهد"2"	-429.6	2.7772	58.7	-57.6	//	//
	2.730	-443.4	1.5873	72.5	-87.8	42.85	0. 4285
	4.095	-438.4	0.6068	63.4	-74.9	78.15	0.7815
	5.460	-457.7	0.0903	22.4	-20.5	96.75	0.9675
	6.825	-445.8	0.2755	40.9	-38.5	90.08	0.9008
40	الشاهد"2"	-419,.3	5.1000	87.4	-88.9	//	//
	2.730	-451.2	3,1891	58.6	-58.9	37.47	0.3747
	4.095	-443.4	2,8525	89.9	-98.7	44.07	0.4407
	5.,460	-443.1	1,9161	76.3	-85.6	62.43	0.6243
	6.825	-445.9	1,6949	66.1	-76.8	66.77	0.6677
50	الشاهد"2"	-415.1	6.4242	72.8	-70.7	//	//
	2.730	-448.4	4.7653	53.0	-50.3	25.82	0. 2582
	4.095	-437.8	4.1515	62.4	-58.2	35.38	0.3538
	5.460	-448.9	2.0339	39.6	-44.1	68.34	0. 6834
	6.825	-448.8	0.8700	14.3	-12.9	86.46	0.8646

الجدول. 10. تأثير درجة الحرارة على المثبط (1C) في الوسط الحامضي الشاهد"2"

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{cor} ($mA.Cm^{-2}$)	E_{corr}vs SCE (mV)	التركيز (10^{-5} M)	T°C
//	//	-95.1	89.8	2.7408	-449.4	الشاهد"2"	20
0.9454	94.54	-89.4	95.5	0.1496	-433.5	2.616	
0.9569	95.69	-91.2	89.7	0.1179	-433.4	3.924	
0.9662	96.62	-93.3	88.3	0.0924	-430.0	5.231	
0.9733	97.33	-72.2	69.1	0.0730	-411.7	6.539	
//	//	-54.3	53.0	2.5971	-449.1	الشاهد"2"	25
0.8480	84.80	89.5	59 ,3.	0.4465	465.4	2.616	
0.9109	91.09	-105.8	.88,9	0.2314	456.6	3.924	
0.9412	94.12	-99.9	.65,5	0.1527	455.8	5.231	
0.9417	94.17	-99.9	67,3.	0.1515	455.6	6.539	
//	//	-57.6	58.7	2.7772	-429.6	الشاهد"2"	**30**
0. 9036	90.36	-93.1	90.2	0.2676	-416.3	2.616	
0.9331	93.31	-82.5	74.0	0.1856	-419.2	3.924	
0.9737	97.37	-51.5	56.8	0.0730	-419.1	5.231	
0.9750	97.50	-52.1	58.9	0.0694	-419.4	6.539	
//	//	-88.9	87.4	5.1000	-419.3	الشاهد"2"	40
0. 9118	91.18	-78.2	83.6	0.4497	-423.0	2.616	
0. 9141	91.41	-91.4	85.5	0.4380	-426.1	3.924	
0.9686	96.86	-51.3	61.4	0.1601	-422.2	5.231	
0.9718	97.18	-52.5	60.9	0.1437	-421.1	6.539	
//	//	**-70.7**	**72.8**	**6.4242**	**-415.1**	الشاهد"2"	**50**
0. 6451	64.51	-80.3	104.9	2.2797	-436.4	2.616	
0. 6057	60.57	-101.8	122.8	2.5326	-426.6	3.924	
0.8854	88.54	-62.2	68.1	0.7359	-409.9	5.231	
0.9118	91.18	-70.1	66.0	0.5660	1.-391	6.539	

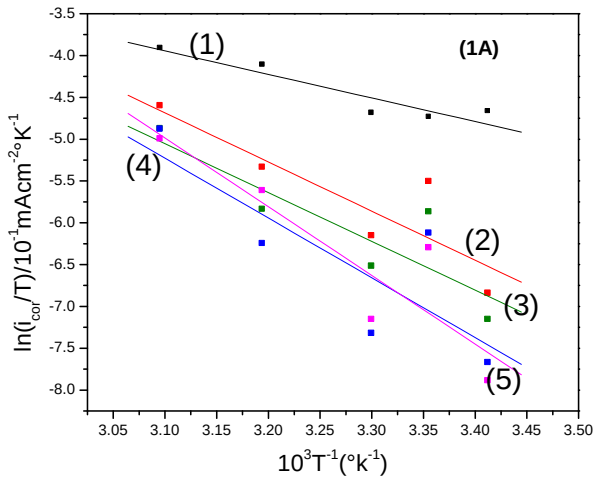
بعد تطبيق علاقة Arrhenius يمكننا من حساب طاقات التنشيط $\Delta Ha°$ ، $\Delta Sa°$ ، Ea و رسم المنحنيات التالية :



1. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1) : الشاهد"2"، (2) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M 2.972× ، (3) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M 4.458 × ، (4) :

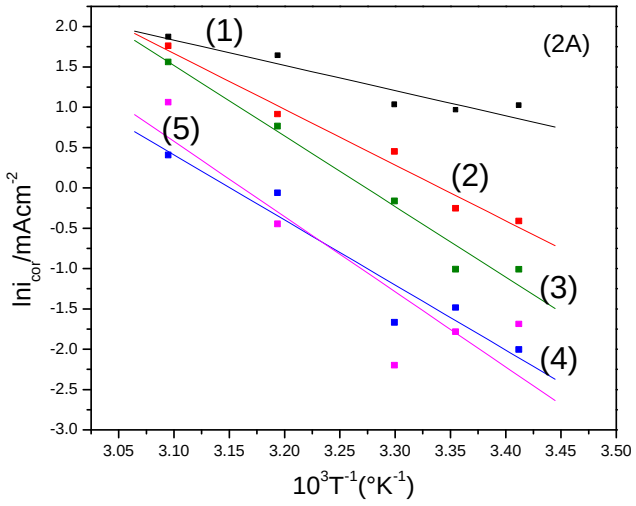
الشاهد"2"+ 10^{-5}M 5.944× ، (5) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M 7.430×



2. منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل:

(1): الشاهد"2"، (2): الشاهد"2"+ 10^{-5}M 2.972× ، (3) : الشاهد"2" + 10^{-5}M 4.458 × ،

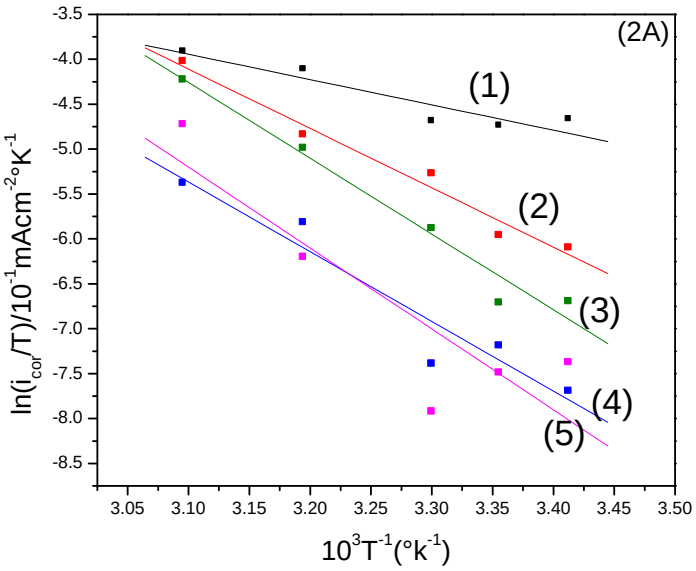
(4) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M 5.944× ، (5) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M 7.430×



3. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1): الشاهد"2"، (2): الشاهد"2" + 10^{-5}M × 2.842 ، (3) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M × 4.263 ،

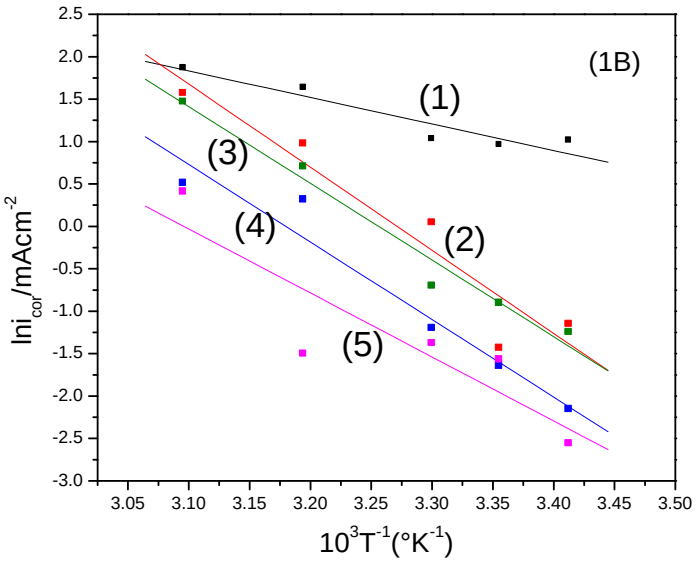
(4) : الشاهد"2" + 10^{-5}M × 5.684 ، (5) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M×7.104



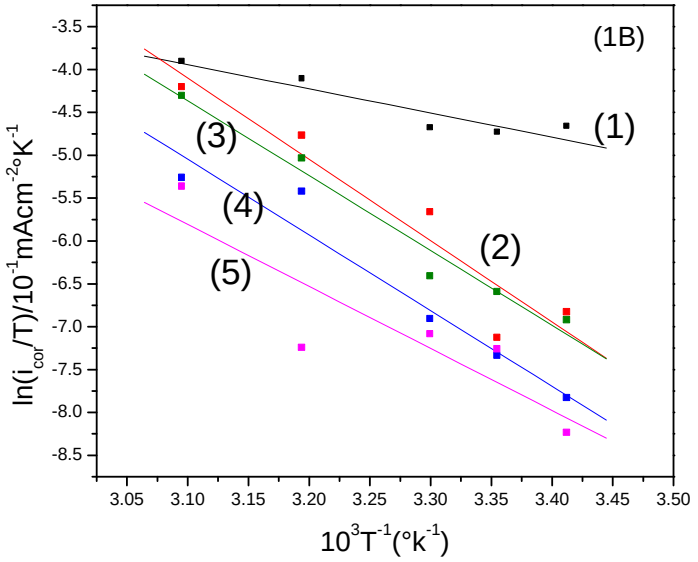
4. منحنى تغير $\ln (i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :

(1): الشاهد"2"، (2): الشاهد"2" + 10^{-5}M × 2.842 ، (3) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M × 4.263 ،

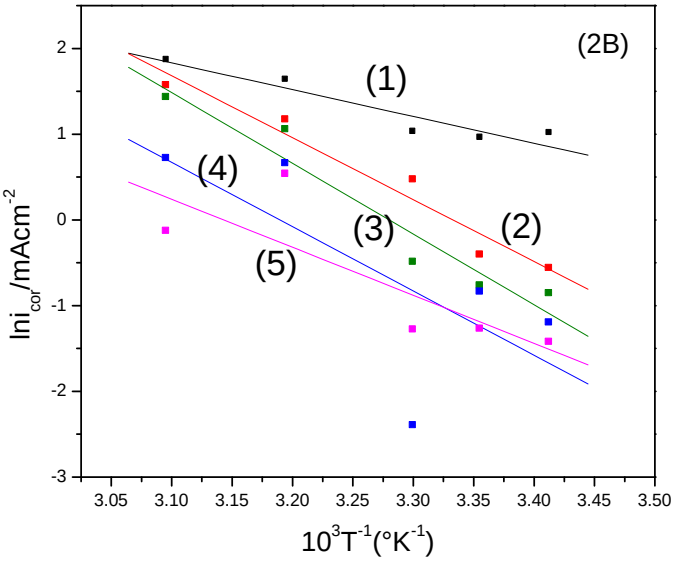
(4) : الشاهد"2" + 10^{-5}M × 5.684 ، (5) : الشاهد"2"+ 10^{-5}M×7.104



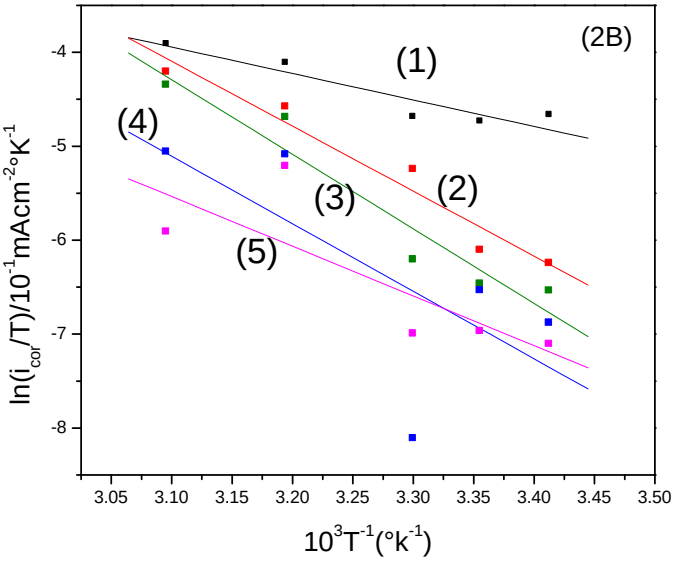
.5 منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في : (1): الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2" + 2.853×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 4.280×10^{-5} M ،(4) : الشاهد"2" + 5.706×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 7.133×10^{-5} M



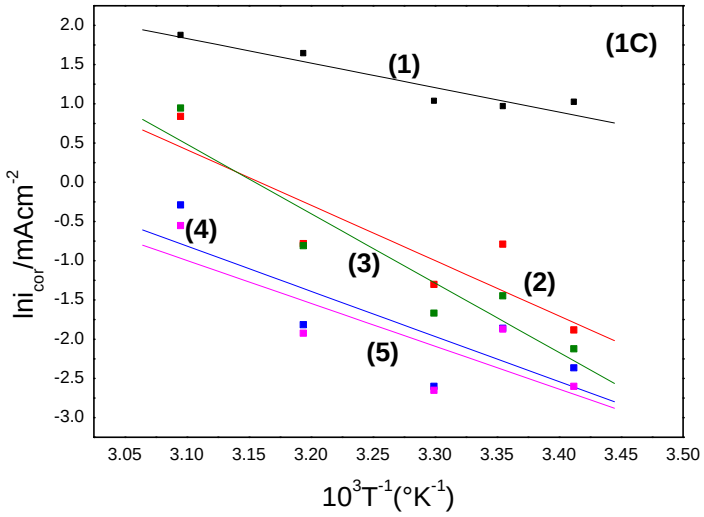
.6 منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل : (1) : الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2" + 2.853×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2" + 4.280×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2" + 5.706×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 7.133×10^{-5} M



7. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في: (1) : الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2" + 2.730×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2" + 4.095×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2" + 5.460×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2" + 6.825×10^{-5} M



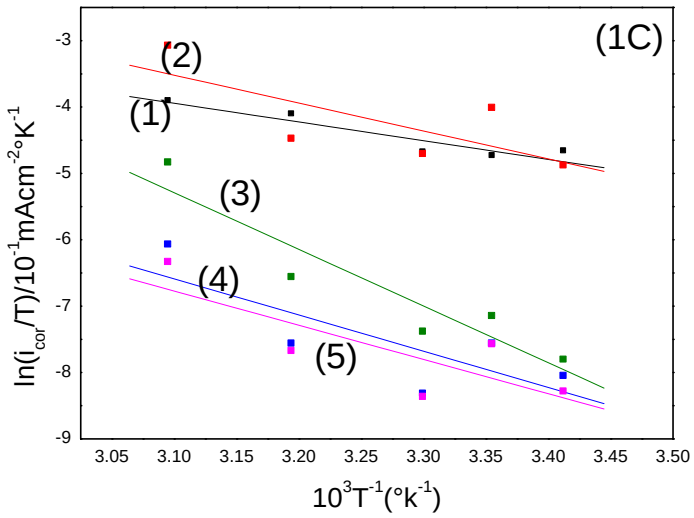
8. منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل : (1) : الشاهد"2" ، (2) : الشاهد"2" + 2.730×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2" + 4.095×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2" + 460×10^{-5} ، (5) : الشاهد"2" + 6.825×10^{-5} M ، 5.M



9. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1) : الشاهد"2"، (2): الشاهد"2" + 2.616×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 3.924×10^{-5} M ، (4)

: الشاهد"2" + 5.231×10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 6.539×10^{-5} M



10. منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل: (1): الشاهد"2" ، (2): الشاهد"2"

+ 2.616×10^{-5} M ، (3) : الشاهد"2"+ 3.924×10^{-5} M ، (4) : الشاهد"2" + $231\times$

5.10^{-5} M ، (5) : الشاهد"2"+ 6.539×10^{-5} M

الجدول.11. طاقات التنشيط ΔH°_{a} ، ΔSa° ، Ea للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" في غياب ووجود تراكيز المثبطات (1A)، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C)

ΔSa° (J.mol^{-1})	ΔHa° (J.mol^{-1})	Ea (J.mol^{-1})	تركيز المثبط (10^{-5} M)
37.332	-23.421	25.982	الشاهد"2"
		(1A)	
112.412	-48.839	51.400	2 .972
108.338	-48.515	51.076	4.458
140.764	-59.440	61.992	5.944
170.281	-68.303	70.864	7.430
		(2A)	
136.108	-54.933	57.494	2,842
181.921	-70.116	72.668	4,263
155.315	-64.512	67.064	5,648
188.988	-74.913	77.474	7,104
		(1B)	
210.357	-78.846	81.407	2.853
188.656	-72.560	75.121	4.280
185.496	-73.392	75.953	5.706
138.104	-60.138	62.699	7.133
		(2B)	
144.090	-57.469	60.022	2.730
168.784	-65.967	68.528	4.095
142.843	-59.773	62.333	5.460
90.378	-44.000	46.561	6.825
		(1C)	
79.10	-34.95	54.70	2.616
176.10	-70.99	73.55	3.924
85.72	-45.33	47.89	5.231
76.56	-42.86	45.42	6.539

- قيمة (Ea) للوسط الشاهد"2" أقل من قيمتها بزيادة تركيز وجود المثبطات وهذا لامتزاز هذه الأخيرة على سطح المعدن ، كما أنها أقل من قيمتها بزيادة درجة الحرارة وذلك لتشكل حاجز طاقوي ضعيف بين المثبط والسطح يزداد بزيادة تركيز المثبط في الوسط وهذا ما يحفز على امتزاز فيزيائي كما يتوضح من خلال نقصان فاعلية التثبيط (%) R للمثبطات الملحية (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C)بزيادة درجة الحرارة في المجال من 20°C الى 50°C . هذه النتائج موافقة لعدة أبحاث سابقة في الوسط H_2SO_4 [27-31] .
- معظم قيم (Ea) أقل من ($KJ.mol^{-1}$)80 هذا دلالة على حدوث امتزاز فيزيائي .
- قيم ($\Delta H°_a$) تتناقص في تواجد المثبطات بإشارة سالبة وهذا دلالة على أن تفاعل التآكل ناشر للحرارة [32] .
- قيم($\Delta S°_a$) تتزايد في تواجد المثبطات باشارة موجبة نتيجة وجود معقدات نشطة على السطح تميل الى التفكك بدل التشكل لتكون طبقة مستقرة على السطح [33] ، [34] .

الجدول.12. قيم معامل الارتباط (R^2) لنماذج ايزوتارم الامتزاز للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" في مختلف درجات الحرارة و مختلف تراكيز المثبطات

نموذج الامتزاز						(T°C)	المثبط
Flory Huggins	El-Alwado	Freundlish	Frumkin	Temkin	Langmuir		
R^2							
0.668	0.706	0.956	0.749	0.949	0.997	20	(1A)
0.958	0.989	0.959	0.928	0.975	0.991	25	
0.794	0.863	0.913	0.689	0.908	0.993	30	
0.107	0.289	0.360	0.327	0.340	0.953	40	
0.788	0.889	0.871	0.265	0.883	0.986	50	
0.753	0.,842	0.893	0.800	0.893	0.990	20	(2A)
0.962	0.990	0.919	0.995	0.935	0.992	25	
0.289	0.,967	0.915	0.948	0.966	0.383	30	
0.540	0.904	0.926	0.933	0.913	0.784	40	
0.926	0.750	0.859	0.973	0.710	0.632	50	
0.833	0.866	0.879	0.833	0.878	0.997	20	(1B)
0.073	0.133	0.099	0.329	0.103	0.989	25	
0.927	0.989	0.917	0.995	0.937	0.977	30	
0.295	0.781	0.968	0.861	0.921	0.716	40	
0.716	0.870	0.892	0.974	0.859	0.360	50	
0.988	0.991	0.995	0.534	0.996	0.996	20	(2B)
0.891	0.926	0.951	0.113	0.950	0.996	25	
0.003	0.727	0.834	0.835	0.847	0.256	30	
0.526	0.932	0.943	0.792	0.929	0.753	40	
0.764	0.910	0.954	0.974	0.916	0. 654	50	
0.981	0.983	0.999	0.747	0.998	1	20	(1C)
0.929	0.945	0.916	0.624	0.920	0.999	25	
0.901	0.916	0.947	0.831	0.946	0.999	30	
0.775	0.809	0.807	0.752	0.807	0.997	40	
0.302	0.754	0.693	0.933	0.714	0.719	50	

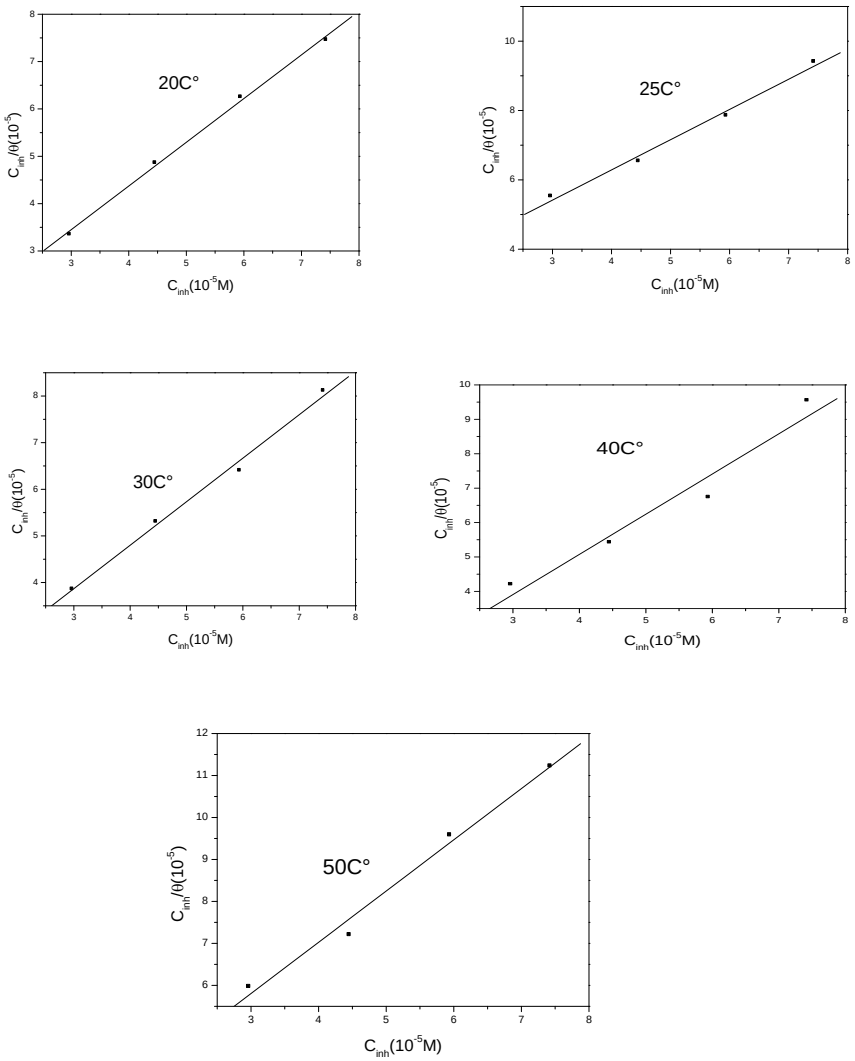
- طبيعة امتزاز المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) كانت كالتالي :

(1A)، (1C) اتبعا و حققا نموذج Langmuir .

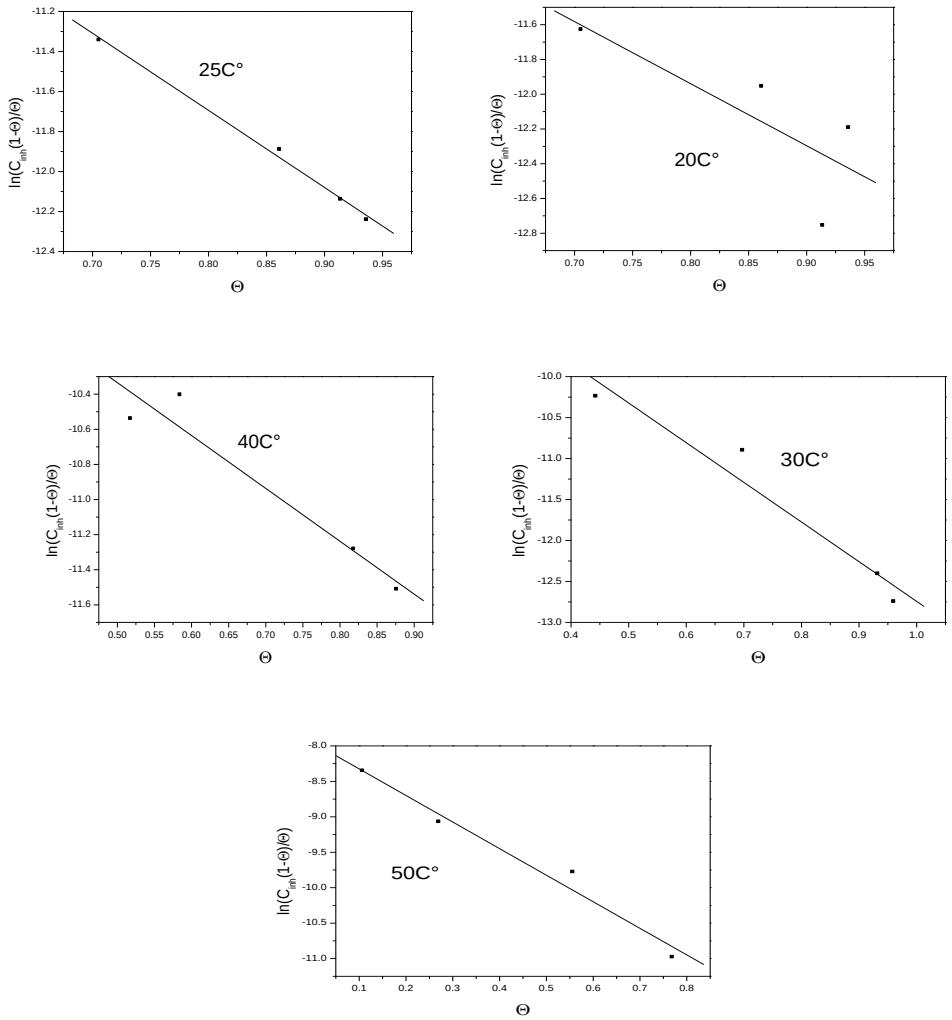
(2A) اتبع و حقق نموذج Frumkin .

(1B) اتبع و حقق نموذج Langmuir لكن عند 50°C حقق Frumkin .

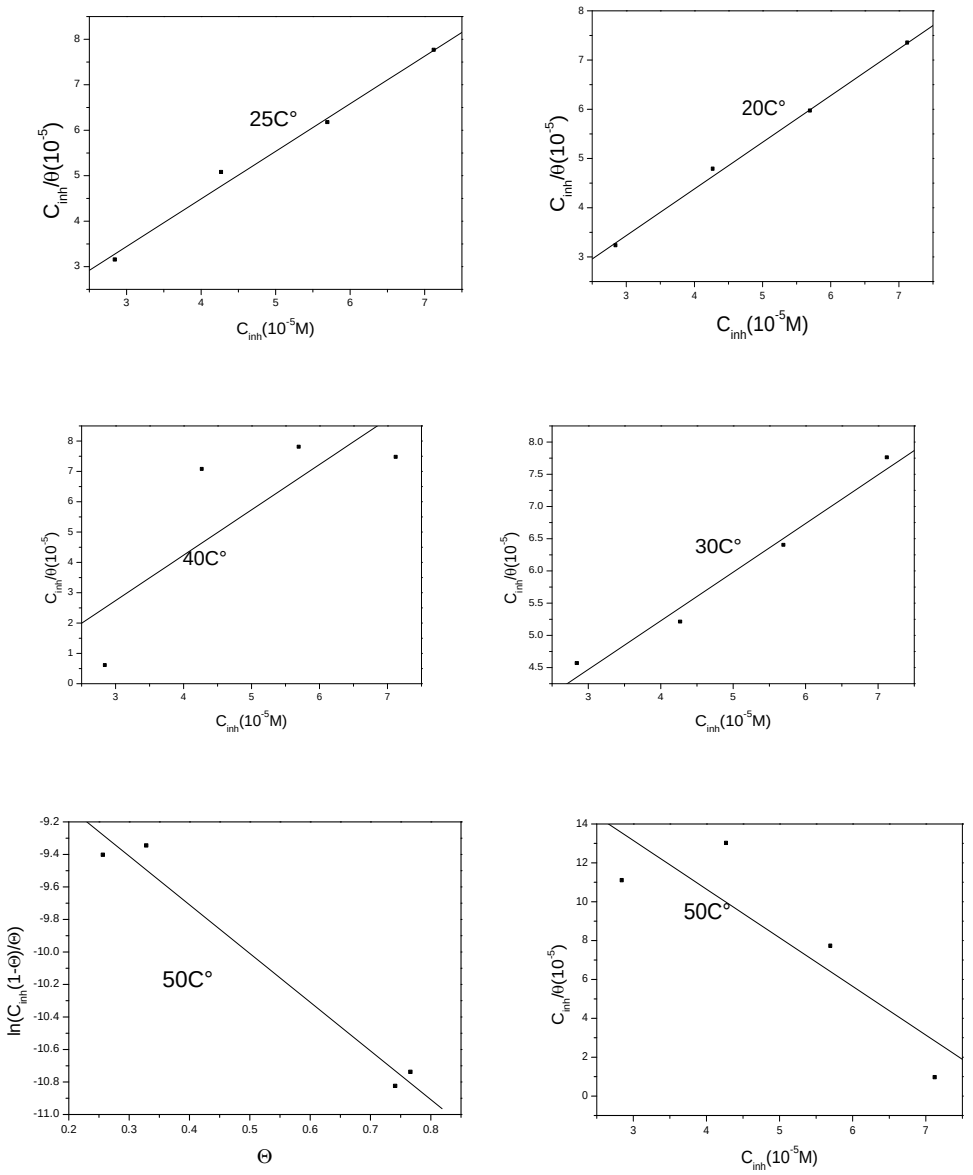
(2B) اتبع و حقق نموذج Temkin .



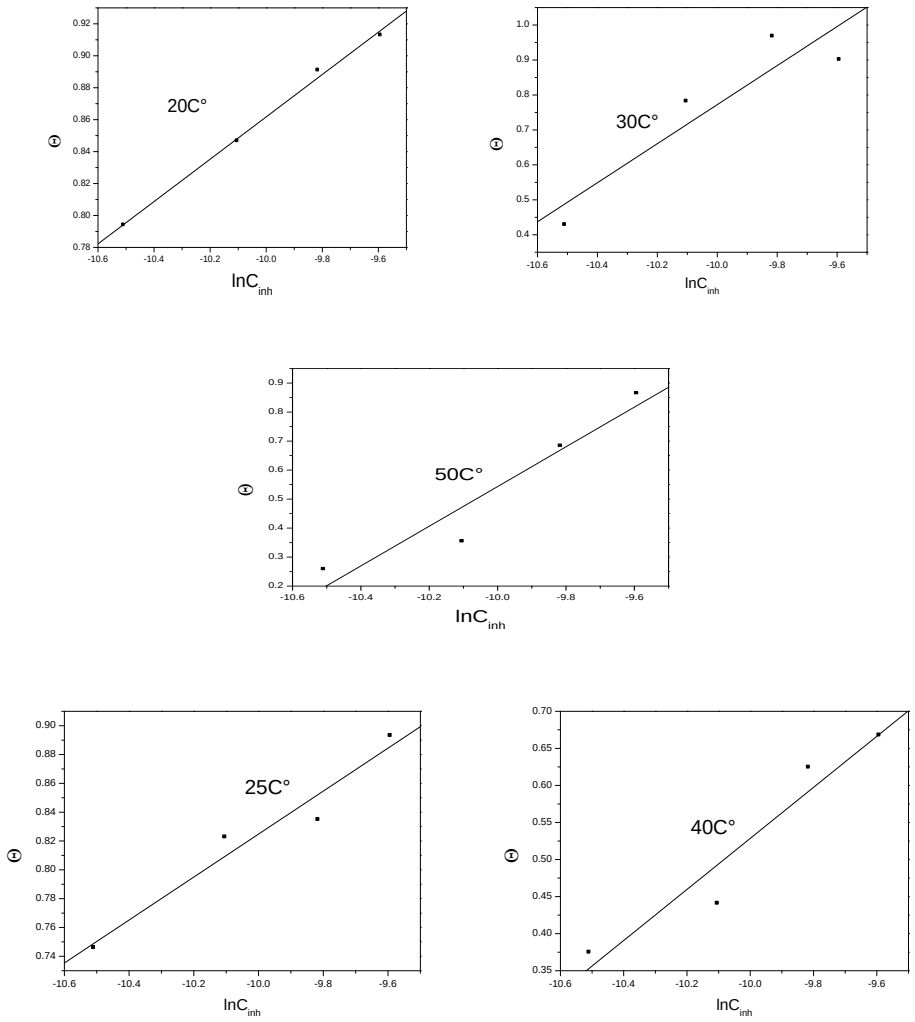
الشكل .27.ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (1A)



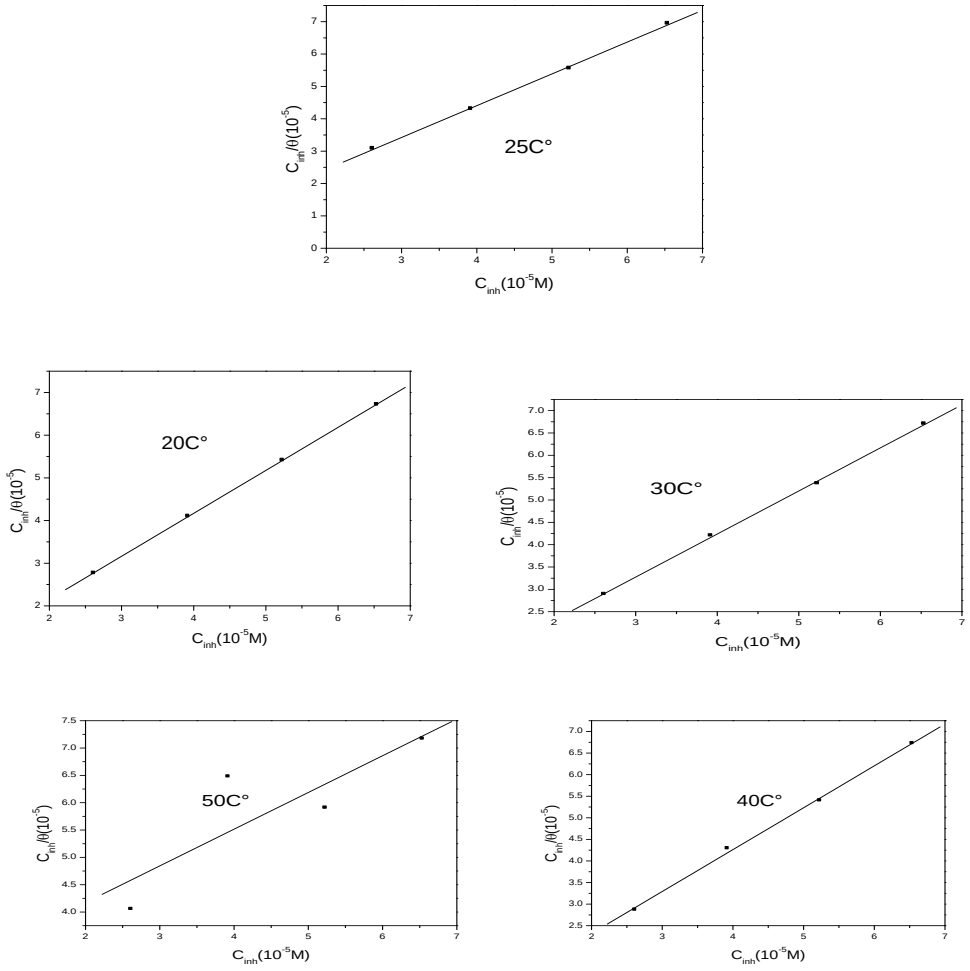
الشكل .28. ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (2A)



الشكل .29.ايزوتارم الامتزاز Langmuir و Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (1B)



الشكل .30.ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (2B)



الشكل .31.ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2 " في مختلف درجات الحرارة بتواجد المثبط (1C)

IV. 9. ايزوتارم الامتزازلمختلف درجات الحرارة :

درسنا مختلف تراكيز (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) في درجات حرارة مختلفة وبعدة نماذج امتزاز متنوعة لحساب المقادير الترموديناميكية (ΔG_{ads} ، ΔH_{ads} ، ΔS_{ads}) و بتحديد معامل الارتباط (R^2) الذي يقارب 1. ثم نختار النموذج الملائم لايزوتارم الامتزاز و نحسب قيمة ثابت الامتزاز (k_{ads}) , الذي من خلاله نحسب قيم ΔG_{ads} ، ΔH_{ads} و ΔS_{ads} كما حسبناها في الفصل السابق . فكانت النتائج في الجدول التالي :

الجدول.13. قيم K_{ads} و المقادير الترموديناميكية ΔG_{ads} ، ΔH_{ads} و ΔS_{ads} للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحا مضي الشاهد"2" في غياب ووجود تراكيز المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C)

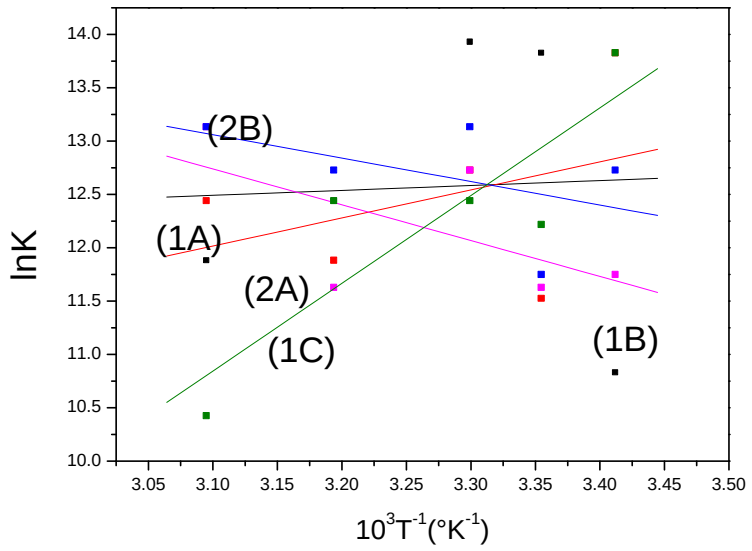
ΔS_{ads} J/mol	ΔH_{ads} J/mol	$-\Delta G_{ads}$ KJ/mol	$K_{ads}*10^3$ L/mol	R^2	T°C
		(1A)			
100.289	01.854	-38.700	142.857	0.997	20
		-35.042	25.000	0.991	25
		-39.122	100.000	0.993	30
		-42.798	250.000	0.953	40
		-39.843	50.000	0.986	50
		(2A)			
254.689	46.478	-34.366	24.114	0.800	20
		-42.695	548.624	0.995	25
		-41.622	269.728	0.948	30
		-45.411	682.262	0.933	40
		-44.501	283.274	0.973	50
		(1B)			
-88.815	-2.668	-39.520	200.000	0.997	20
		-41.460	33.333	0.989	25
		-37.376	50.000	0.977	30
		-36.225	20.000	0.716	40
		-46.010	496.912	0.974	50
		(2B)			
336.837	92.623	-15.125	0.0089	0.996	20
		-15.879	0,010	0.950	25
		-28.668	1.576	0.847	30
		-11.406	0.0014	0.929	40
		-32.303	3.0168	0.916	50
		(1C)			
-121.957	-68.378	-43.441	1000.000	1	20
		-40.194	200.000	0.999	25
		-41.431	250.000	0.999	30
		-42.798	250.000	0.997	40
		-38.754	33.333	0.719	50

سلبية ΔG_{ads} تدل على أن التفاعل تلقائي و المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) ، (1C) شكلت طبقة وحيدة على السطح [17] ، [18] .

– قيمة ΔG_{ads} محصورة بين KJ/mol (34.366- ، 46.010-) للمثبطات (1A) ، (1C) (1B) ، (2A) هذا ما يؤكد امتزازها على سطح المعدن بطريقة تميل الى الامتزاز الكيميائي [18] ، [17] ، [14] . أما للمثبط (2B) كانت محصورة بين KJ/mol(32.303- ، 11.406-) وهذا يدل على حدوث امتزاز فيزيائي [20] ، [21] .

- $(\Delta H_{ads}) > 0$ للمثبطات (1A) ، (2B) ، (2A) كانت على الترتيب 01.854 J/mol ، 46.478 J/mol و 92.623 J/mol . تدل على تفاعل امتزاز ماص للحرارة ناتج عن امتزاز كيميائي وأن المعدن يتأكسد بصعوبة [35] ، [36] . لكن سالبة للمثبطين (1B)، (1C) و هما 2.668 J/mol- ، 68 . 378 J/mol - على الترتيب اللذان يدلان على تفاعل امتزاز ناشر للحرارة ناتج عن أحد أنواع الامتزاز الفيزيائي أو الكيميائي أو المختلط [37] ، [25] .

- $(\Delta S_{ads}) > 0$ للمثبطات (1A) ، (2A) ، (2B) هي 100.289 J/mol ، 254.689 J/mol و 336.837 J/mol على الترتيب . ناتجة عن وجود معقدات نشطة على السطح تميل الى التفكيك [35] و زيادة جزيئات الماء في المحلول [38] . وسالبة للمثبطين المتبقيين نتيجة تشكل معقدات مثل معقد مع الحديد أو جزيئات المثبط الموجودة في المحلول [39] ، [25] .



11. منحنى Van 't Hoff(للشاهد "2"+ تراكيز المثبطات (1A) ، (2A) ، (1B)، (2B)، (1C))

10.IV.تأثير الفعل المتنافس للهالوجينات :

لكل مثبط عضوي فعل تثبيطي ، لكن وجد أن زيادة أحد الهالوجينات تزيد من فعاليته التثبيطية . حيث عرف أن للهالوجينات امتزاز كبير على سطح المعادن خاصة في الأوساط الحامضية . وحسب دراسات سابقة **[44-40]** . فان اليود أحسن الهالوجينات امتزازا على سطح المعدن وترتبت حسب الترتيب التالي $I^- > Br^- > Cl^-$ لهذا حاولنا من خلال دراستنا إضافة KI للأقل تركيز من مثبطاتنا المدروسة لمعرفة مدى تأثير أيون اليود على فاعلية تثبيط هذه المركبات فكانت النتائج كالتالي :

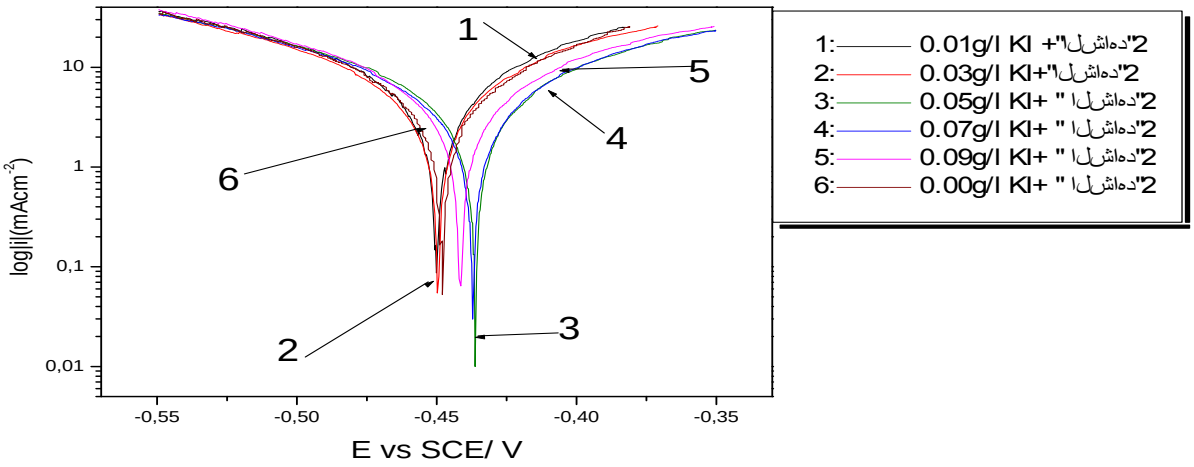
IV. 1.10. تأثير تركيز KI:

- الشكل31 يجمع منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في الوسط الحامضي الشاهد"2" في وجود وغياب تراكيز المركب KI التي تتغير من 0.01g /l الى 0.09 /l عند درجة حرارة 25 °C . قيم شدة تيار التآكل (i_{cor}) ، كمون التآكل (E_{corr}) ، معاملات Tafel الكاتودية والأنودية (b_a و b_c) ، مردود التثبيط
- (%) R لمختلف تركيز KI في الوسط الحامضي الشاهد"2" وضحت من خلال الجدول 13. و من خلاله يمكننا استنتاج :
- اضافة KI تنقص من شدة كثافة تيار التآكل بتأثير على تفاعل الأكسدة مقارنة بتفاعل الارجاع للهيدروجين الذي يلاحظ من خلال توازي منحنيات الاستقطاب الكاتودية .
- انزياح كمون التآكل في الجهة الأنودية بالنسبة لكمون الوسط .
- نقصان شدة كثافة التيار و انزياح االكمون بزيادة تركيز KI في الاتجاه الموجب، دلالة على امتزاز الأيون I^- على سطح الالكترود **[44,4]** .

الجدول 14. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	E_{corr}vs SCE(mV)	i_{cor} (mA/Cm^2)		التركيزKI (g/L)
//	//	-54.3	53.0	-449.1	2.5971	الوسط	0.00
0. 1764	17.64	-40.7	39.7	-451.2	2.1394		0.01
0.2255	22.55	-43.6	40.0	-449.9	2.0118		0.03

0. 4230	42.30	-37.6	37.6	-437.3	1.4987	الحامضي الشاهد"2"	0.05
0. 5685	56.85	-28.8	29.1	-438.2	1.1210		0.07
0. 8857	67.97	-17.7	20.0	-442.8	0.8318		0.09



الشكل .32. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI

IV. 2.10. تأثير فعل التنافس للمثبط 3- مثيل ثيو-4- فنيل-،21-ثنائي ثيو ليليوم بوجود KI:

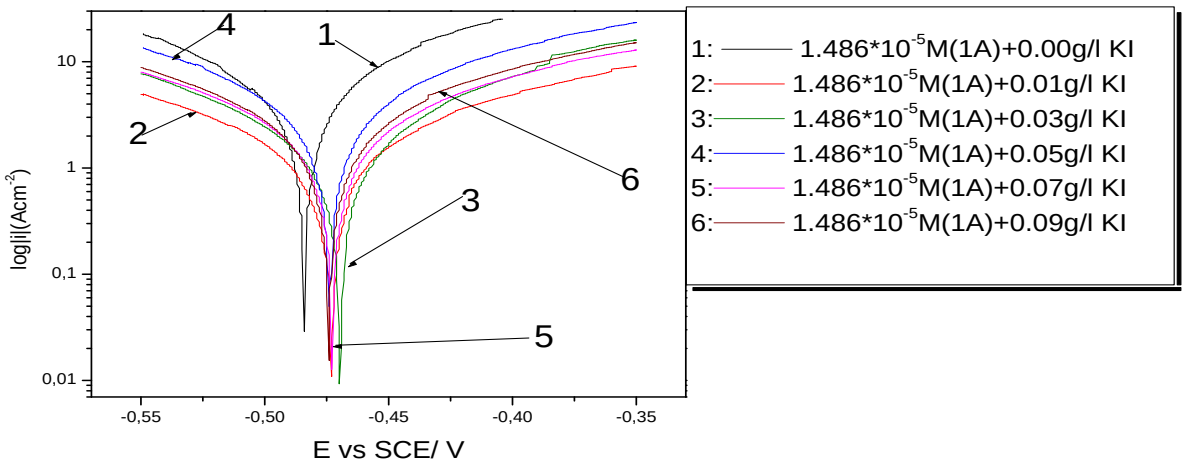
منحنيات الاستقطاب بتواجد 1.486×10^{-5} M من **3-مثيل ثيو-4 - فنيل-2,1-ثنائي ثيو ليليوم** (1A) ومختلف تراكيز **KI** في الوسط الحامضي الشاهد"2" عند 25 °C الموضحة في الشكل 32 . قيم شدة تيار التآكل (i_{cor}) ، كمون التآكل (E_{corr}) ، معاملات Tafel الكاتودية والأنودية (b_c و b_a) ، مردود التثبيط R (%) للتركيز 1.486×10^{-5}M من المثبط **3- مثيل ثيو-4 - فنيل-2,1-ثنائي ثيو ليليوم** (1A) ومختلف تراكيز **KI** في الوسط الحامضي الشاهد"2" دونت في الجدول 14.

بناء على النتائج المتحصل عليها :

- تيار التآكل للمثبط (1A) في غياب **KI** كان mA/cm^2 **1.6371** بعد اضافة تراكيز هذا الأخير تناقص الى أقل قيمة mA/cm^2 **0.2183** .
- أقصى قيمة للتيار في وجود مختلف تراكيز **KI** و المثبط (1A) هي mA/cm^2 **0.7340**
- انزياح الكمون في وجود مختلف تراكيز **KI** الى الجهة الأنودية .

المثبط	تركيز المثبط (10^{-5} M)	تركيزKI (g/l)	i_{cor} (mA/cm^2)	E_{cor} (mV)	ba ($mVdec^{-1}$)	bc ($mVdec^{-1}$)	R (%)	θ
الوسط الحامضي الشاهد"2"	0.00	0.00	2.5971	-449.1	54.3	-53.0	//	//
(1A)	الوسط الحامضي الشاهد"2" + 1.486	0.00	1.6371	-485.2	36.3	-38.0	36.96	0. 3696
		0.01	0.7340	-474.1	70.4	-73.4	71.74	0. 7174
		0.03	0.4835	-470.7	36.7	-37.9	81.39	0.8139
		0.05	0.4464	-475.2	18.2	-16.3	82.81	0. 8281
		0.07	0.2424	-473.9	16.5	-16.0	90.67	0. 9067
		0.09	0.2183	-475.3	13.9	-12.0	91.60	0. 9160

الجدول . 15. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لتركيز المثبط (1A)لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C



الشكل . 33 . منحنى استقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI + 10^{-5} M × 1.486 من المثبط (1A)

IV. 3.10. تأثير فعل التنافس للمثبط 3- مثيل ثيو-4 - فنيل-2,1-ثنائي ثيو ليليوم بوجود KI:

منحنيات الاستقطاب بتواجد 1.421×10^{-5} M من **3- مثيل ثيو-4 - فنيل-2,1-ثنائي ثيو ليليوم** (2A) ومختلف تراكيز المركب **KI** في لوسط الحامضي الشاهد"2" عند 25 °C الموضحة في المنحنى 33 . قيم شدة تيار التآكل (i_{cor}) ، كمون التآكل (E_{corr}) ، معاملات Tafel الكاتودية والأنودية (b_c و b_a) ، مردود التثبيط R(%) للتركيز 1.421×10^{-5} M من المثبط **3- مثيل ثيو-4 - فنيل-2,1-ثنائي ثيو ليليوم** (2A) ومختلف تراكيز **KI** في الوسط الحامضي الشاهد"2" دونت في الجدول 15.

بناء على النتائج المتحصل عليها :

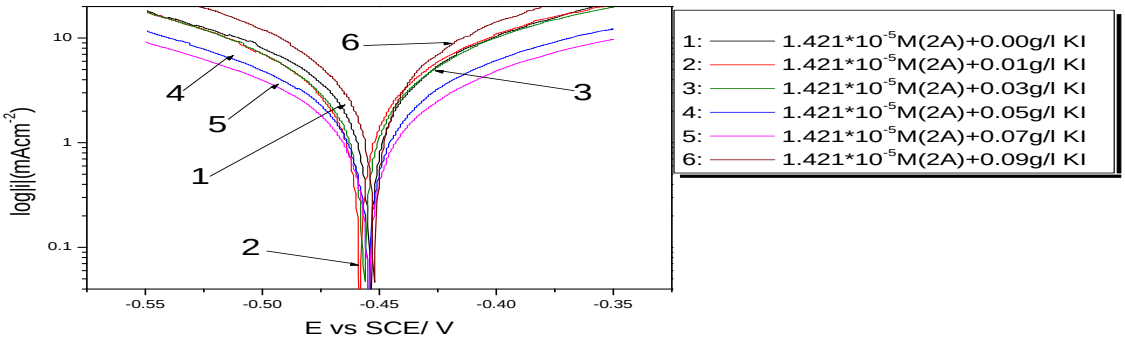
تيار التآكل للمثبط (2A) في غياب **KI** كان **0.9836** mA/cm² بعد اضافة مختلف تراكيز **KI** تناقص الى أقل قيمة **0.4924** mA/cm² .

أقصى قيمة للتيار في وجود مختلف تراكيز **KI** و المثبط (2A) هي **1.0647** mA/cm²

انزياح الكمون في وجود مختلف تراكيز **KI** الى الجهة الأنودية و الكاتودية أي أنه مختلط .

المثبط	تركيز المثبط (10^{-5} M)	تركيز KI (g/L)	i_{cor} (mA/cm²)	E_{cor} (mV)	ba (mVdec⁻¹)	bc (mVdec⁻¹)	R (%)	θ
الوسط الحامضي الشاهد"2"	**0.00**	0.00	2.5971	-449.1	54.3	-53.0	//	//
(2A)	**الوسط الحامضي الشاهد"2" +1.421**	0.00	0.9836	-455.1	33.7	-33.4	62.15	0. 6215
		0.01	1.0647	-459.6	40.1	-05.04	59.02	0. 5902
		0.03	0.9160	-457.9	35.4	-04.97	64.71	0. 6471
		0.05	0.4997	-456.1	30.8	-06.58	80.50	0.8050
		0.07	0.4924	-454.9	36.1	-11.15	81.04	0. 8104
		0.09	0.8822	-452.5	22.7	-04.13	60.03	0. 6003

الجدول. 16. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لتركيز المثبط (2A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C



الشكل .34. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI + 10^{-5} M × 1.421 من المثبط (2A)

4.10.IV. تأثير فعل التنافس للمثبط 3- مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1- ثنائي ثيوليليوم بوجود KI:

منحنيات الاستقطاب بتواجد 1.427×10^{-5} M من **3- مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1 -ثنائي ثيوليليوم** (1B) ومختلف تراكيز المركب **KI** في الوسط الحامضي الشاهد"2" عند 25 °C الموضحة في الشكل 34 . قيم شدة تيار التآكل (i_{cor}) ، كمون التآكل (E_{corr}) ، معاملات Tafel الكاتودية والأنودية (b_c و b_a) ، مردود التثبيط R (%) للتركيز 1.427×10^{-5} M من المثبط **3-مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1- ثنائي ثيوليليوم** (1B) ومختلف تراكيز **KI** في الوسط الحامضي الشاهد"2" دونت في الجدول 16.

بناء على النتائج المتحصل عليها :

تيار التآكل للمثبط (1B) كان **0.3452** mA/cm^2 في غياب **KI** لكن بعد اضافته تناقص الى أقل قيمة **0.2516** mA/cm^2 .

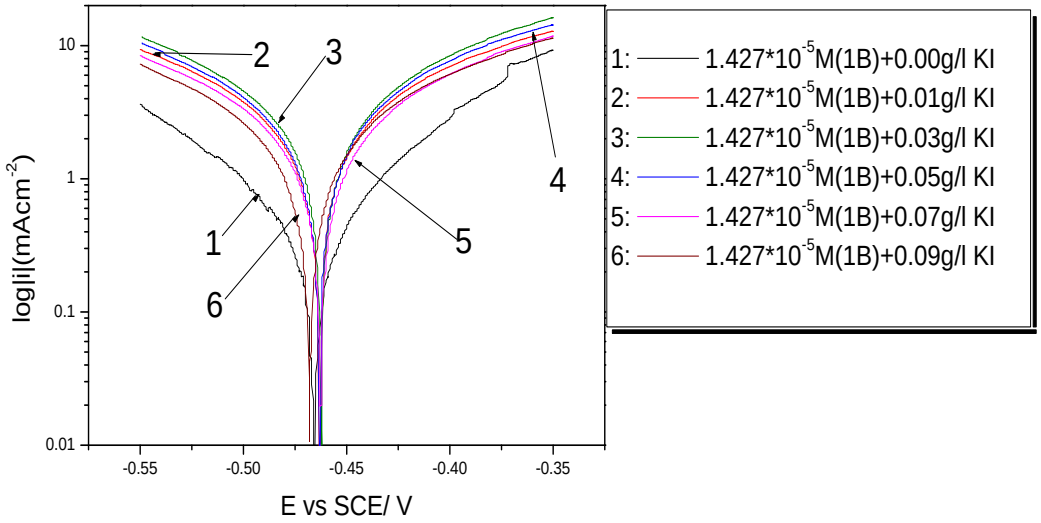
أقصى قيمة للتيار في وجود مختلف تراكيز **KI** و المثبط (1B) هي **1.6634** mA/cm^2

انزياح الكمون في وجود مختلف تراكيز **KI** الى الجهة الأنودية .

اضافة KI تنقص من شدة كثافة تيار التآكل بتأثير على تفاعل الأكسدة و تفاعل الارجاع للهيدروجين الذي يلاحظ من خلال توازي منحنيات الاستقطاب الكاتودية .

الجدول .17. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لتركيز المثبط (1B) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C

المثبط	تركيز المثبط (10^{-5} M)	KI تركيز (g/L)	i_{cor} (mA/Cm^2)	E_{cor} (mV)	ba (mVdec^{-1})	bc mVdec^{-1}	R (%)	θ
الوسط الحامضي الشاهد"2"	**0.00**	**0.00**	**2.5971**	**-449.1**	**54.3**	**-53.0**	//	//
(1B)	**الوسط الحامضي الشاهد"2" 1.427+**	**0.00**	**0.3452**	**-466.7**	**68.3**	**-78.6**	86.71	0. 8671
		0.01	1.1634	-464.5	67.9	-69.7	55.20	0. 5520
		0.03	0.9419	-463.7	47.7	-46.9	63. 73	0. 6373
		0.05	0.8720	-464.4	48.3	-49.5	66.43	0. 6643
		0.07	0.4746	-463.7	33.3	-32.7	81.73	0. 8173
		0.09	**0.2516**	**-469.1**	**19.7**	**-19.8**	**90.31**	**0. 9031**



الشكل . 35. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI + 10^{-5}M ×1.427 من المثبط (1B)

IV. 5.10. تأثير فعل التنافس للمثبط 3-مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1- ثنائي ثيوليليوم بوجود KI:

منحنيات الاستقطاب بتواجد 1.365×10^{-5} M من 3-**مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1 – ثنائي ثيوليليوم** (2B) ومختلف تراكيز المركب **KI** في الوسط الحامضي الشاهد"2" عند 25 °C الموضحة في الشكل 35 . قيم شدة تيار التآكل (i_{cor}) ، كمون التآكل (E_{corr}) ، معاملات Tafel الكاتودية والأنودية (b_c و b_a) ، مردود التثبيط (R (% للتركيز 1.365×10^{-5} M من المثبط **3-مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1 –ثنائي ثيوليليوم** (2B) ومختلف تراكيز **KI** في الوسط الحامضي الشاهد"2" دونت في الجدول 17.

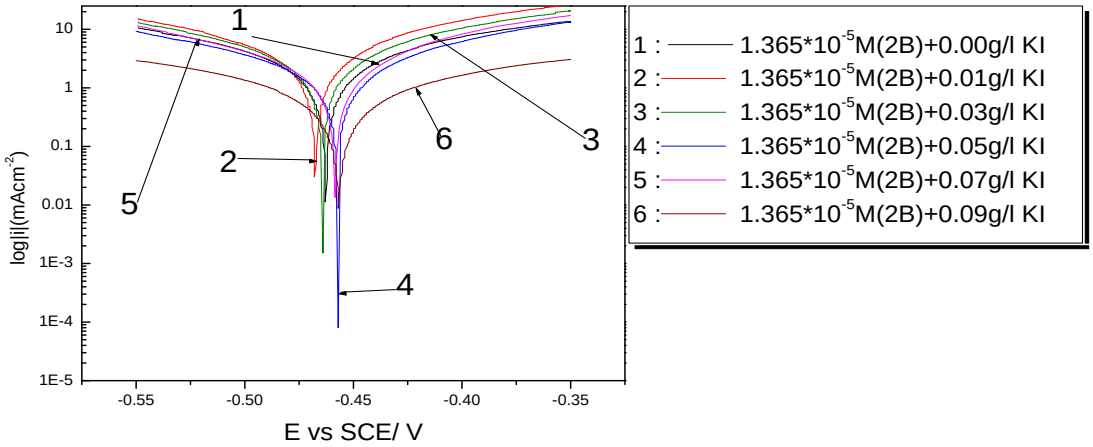
بناء على النتائج المتحصل عليها :

- تيار المثبط (2B) في غياب **KI** كان **0.8994** mA/cm^2 بعد اضافة **KI** تناقص الى أقل قيمة **0.1810** mA/cm^2 .
- أقصى قيمة للتيار في وجود مختلف تراكيز **KI** و المثبط (2B) هي **1.3568** mA/cm^2
- انزياح الكمون في وجود مختلف تراكي ز **KI** الى الجهة الأنودية والكاتودية .
- اضافة KI تنقص من شدة كثافة تيار التآكل بتأثير على تفاعل الأكسدة وتفاعل الارجاع للهيدروجين الذي يلاحظ من خلال توازي منحنيات الاستقطاب الكاتودية .

المثبط	تركيز المثبط (10^{-5} M)	KI تركيز (g/l)	i_{cor} (mA/Cm^2)	E_{cor} (mV)	ba (mVdec^{-1})	bc (mVdec^{-1})	R (%)	θ
الوسط الحامضي الشاهد"2"	**0,00**	**0.00**	**2.5971**	**-449.1**	**54.3**	**-53.0**	//	//
(2B)	**الوسط الحامضي الشاهد"2" 1.365+**	0.00	**0.8994**	**-463.9**	**49.9**	**-48.5**	65.37	0. 6537
		0.01	1.3568	-468.6	46.6	-06. 14	47.76	0. 4776
		0.03	1.2367	-465.8	52.7	-05.01	52.40	0.5240
		0.05	1.0095	-458.6	64.2	-11.67	61.13	0. 6113
		0.07	0.6783	-459.7	37.6	-08.69	73.88	0. 7388

		0.,09	0.1810	-457.7	40. 2	-34.31	93.03	0. 9303

الجدول . 18. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لتركيز المثبط (2B) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط الحامضي الشاهد"2" + مختلف تراكيز KI مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C



الشكل . 36. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربونيX52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" لمختلف تراكيز المركب KI + 1.365×10^{-5}M من المثبط(2B)

من خلال نتائج الجداول السابقة لاضافة المركب KI لتراكيز المثبطات المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون (2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي الشاهد"2" مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25 °C. لوحظ أن اليود امتز بقوة على سطح الالكترود إضافة الى تواجد KI أدى الى نقصان شدة تيار التآكل و زيادة الفاعلية التثبيطية لكل مثبط . هذا ما يدل على حدوث فعل التنافس بين الأ يون I^- والمثبطات خاصة أنها تحمل اشارة موجبة ساعد تها على التجاذب الأيوني **[46,44]** .

6.10. IV . تحديد معامل التنافس:

معامل التناف S_θلمختلف تراكيز المثبطات في الوسط الحامضي الشاهد"2"

حدد بناءا على علاقة Hackerman و Aramaki : **[47]**

حيث : S_θ معامل التنافس

$$(1-P_{1+2}) /(1- P'_{1+2}) = S_\theta \text{.....}(6)$$

$$(P_1+ P_2)-(P_1 P_2) =P_{1+2} \text{.....}(7)$$

الوسط الشاهد"2" +:معدل تثبيط المثبط المضاف اليهP_1

الوسط الشاهد"2" +: معدل تثبيط الأيون المضافP_2

الوسط الشاهد"2" + : معدل تثبيط المركب مع الأيون المضافP'_{1+2}

دونت في الجدول18 . كل القيم كانت أقل من .2A .1B .2B(1A) لكل المثبطات S_θقيم الواحد ودلالة على امتزاز المثبط و الأيون على مراكز فعالة مختلفة على سطح الالكترود **[48,24,25]**

الجدول . 19. قيم S_θ للمثبطات (2B. 1B. 2A. 1A)

المثبط	تركيز المثبط (10^{-5} M)	تركيزKI (g/L)	P_1	P_2	P_{1+2}	P'_{1+2}	S_θ
(1A)	الوسط الحامضي الشاهد"2" + 1.486	0.01	0. 7174	0.3696	0.8218	0.1764	0.6304
		0.03	0. 8139	0.3696	0.8826	0. 2255	0.1514
		0.05	0. 8281	0. 3696	0. 8916	0.4230	0.1878
		0.07	0. 9067	0.3696	0.9411	0. 5685	0.1363
		0.09	0. 9160	0. 3696	0.9470	0. 8857	0.4632
(1B)	الوسط الحامضي الشاهد"2" +1.427	0.01	0. 7174	0.8671	0.9624	0. 5520	0.0838
		0.03	0.8139	0. 8671	0.97526	0. 6373	0.0681
		0.05	0.8281	0. 8671	0.9771	0. 6643	0.0680
		0.07	0.9067	0. 8671	0.9876	0. 8173	0.0678
		0.09	0. 9160	0. 8671	0.9888	0.9031	0.1152
	الوسط	0.01	0.7174	0. 6215	0.8930	0.5902	0.2610
		0.03	0. 8139	0. 6215	0.9295	0.6471	0. 1996

(2A)	الحامضي الشاهد"2" 1.421+	0.05	0.8281	0. 6215	0.9349	0.8050	0.3336
		0.07	0.9067	0.6215	0.9646	0.8104	0.1862
		0.09	0. 9160	0. 6215	0.9682	0. 6003	0.0796
(2B)	الوسط الحامضي الشاهد"2" 1.365+	0.01	0.7174	0. 6537	0.9021	0.4776	0.1873
		0.03	0.8139	0. 6537	0.9355	0. 5240	0.1353
		0.05	0. 8281	0.6537	0.9404	0.6113	0.1531
		0.07	0.9067	0. 6537	0.9676	0. 7388	0.1236
		0.09	0.9160	0. 6537	0.9709	0. 9303	0.4173

11.IV . دراسة العلاقة الكمية (بنيةالجزئ – فعالية التآكل) للمركبات ثنائي ثيول ثيون و مشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" و الشاهد "2")

تعتمد هذه الطريقة عموما على عدد كبير من المتغيرات تجتمع تحت اسم QSAR . تاريخيا هذه التقنية اخترعت وطورت بفضل كيميائيين للإجابة عن السؤال البسيط : «ما هو الجزئ الفعال القادم الذي يجب تحضيره ؟ » .

تحليل العلاقات بين البنية والفاعلية بدأت منذ أكثر من مائة سنة بمبادرة من Crum-Brown في سنة 1868**[49]** . ثم نشرت أبحاث هانش Hansch في هذا المجال عام 1960.**[50]** و منذ ذلك الوقت اهتم الكيميائيون بإيجاد علاقة رياضية تربط بين مختلف الخصائص الفيزيوكيميائية والفاعلية حيث تستخدم النتائج المحصل عليها للتوجه نحو تصنيع مركب كيمائي ذو فعالية كبيرة وكذلك البيولوجيين الذي يأخذون معلومات بنيوية و وظائفية حول البروتينات الهدف .

في هذا الجزء نكتب المبادئ و الوسائل الإحصائية المستعملة في QSAR ، طرق المصادقة على هذه النماذج و ملائمة هذه الطرق لدراسة الخصائص المثبطة للتآكل.

تطبيق هذه التقنية في التحليل الكمي لعلاقة بنية – فعالية لسلسلة من المركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاتها من الأملاح لتوضيح قدرتها على التثبيط و تصور مركبات جديدة فعالة.

11.IV .1. المبدأ :

مبدأ طريقة QSAR كما تدل هذه الكلمة وذلك بوضع علاقة رياضية تربط بصفة كمية الخصائص الجزيئية و الالكترونية التي تسمى (مواصفات) مع (نشاطية بيولوجية ، سمية خصائص فيزيوكميائية...الخ) لأجل سلسلة من المركبات الكيميائية المتشابهة، و يكون الشكل العام للنموذج كما يلي:

(8)..... نشاطية = تا (مواصفات)

ان ارتباط تغيرات الفاعلية البيولوجية لبعض الجزيئات مع خصائصها البنيوية يسمح لنا بتعيين قيم الخصائص التي ترافق فعالية أعظمية و هكذا نتوقع فعالية الجزيئات التي لم تصنع بعد.

مصداقية نموذج QSAR تعتمد على اختيار الخصائص.

يوجد العديد من أقسام المواصفات الجزيئية النظرية مثل المواصفات البنيوية، الطاقوية، الالكترونية ، الفراغية و الهيدروفوبية .

الموا صفات الجزيئية الأكثر دراسة التي يمكن أن ترتبط بخصائص المركبات ثنائي ثيول ثيون و التي حسبت ببرنامج hyerchem 8 هي :

EHOMO : طاقة الأربتال الجزيئي الأعلى المشغول الموضح باللون الآخضر .

ELUMO طاقة الأربتال الجزيئي الأدنى الفارغ الموضح باللون الوردي .

μ: عزم ثنائي القطب للجزئ

C_{inh} : تركيز المثبط

الأوكسيجين :الأحمر

اليود : باللون الأحمر

الكبريت : باللون الأصفر

الكاربون : باللون الأخضر

الهيدروجين : باللون الرمادي

في هذه الدراسة أدخلنا نتائج تجريبية تحصلنا عليها في تقدير الخصائص المثبطة لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 والتي أشرنا لها بـ : R (%) (مردود التثبيط) انطلاقا من نتائج الطريقة الالكتروكيميائية الأولى (Tafel) و Rt من نتائج مطيافية الممانعة حيث الوسط الأكال هو محلول حمض الكبريتيك .

11.IV .2. وسائل المصادقة على النماذج :

المصادقة على النماذج هي مرحلة أخرى حساسة جدا ، و لتجنب الأخطاء أثناء المصادقة نطرح السؤال : «هل النموذج قوي؟ كم هي قدرته للتوقع ؟ » :

لتحديد جودة النموذج اختبارات احصائية مختلفة نوظفها من بينها :

- معامل الارتباط الخطي R^2 الذي يقدر جزء التباين الموضح بالنموذج كلما كان R^2 قريب من 1 (حالة مثالية) كلما كانت النتائج المتوقعة أو الملاحظة مرتبطة .
- معامل فيشر F يستعمل لقياس مستوى المعني الإحصائي للنموذج و يعتمد على قياس مدى اقتراب التباين الداخلي من التباين الخارجي أو مدى ابتعاده و تقاس هذه الناحية بالنسبة للتباينية أو النسبة الفائية من خلال العلاقة الموالية : **طريقة حساب نسبة F [51]**

$$\text{نسبة } F = \frac{\text{التباين الكبير}}{\text{التباين الصغير}} \quad \text{.....} (9)$$

حساب التباين بين المجموعات

$$\text{التباين بين المجموعات} = \frac{\text{مجموع المربعات بين المجموعات}}{\text{درجة حرية التباين بين المجموعات}} \quad \text{.....} (10)$$

(11)..... درجة حرية التباين بين المجموعات = عدد المجموعات – 1

حساب التباين داخل المجموعات

$$\text{التباين داخل المجموعات} = \frac{\text{مجموع المربعات داخل المجموعات}}{\text{درجة حرية التباين داخل المجموعات}} \quad \text{.....} (12)$$

(13).....درجة حرية التباين داخل المجموعات = عدد أفراد جميع المجموعات – عدد المجموعات

11.IV .3. وسائل تحليل المعطيات :

استعملنا نموذج التراجع الخطي متعدد المتغيرات (MLR) في دراسة العلاقة الكمية بنية الجزئ – فعالية تثبيط التآكل عن طريق برنامج إحصائي Origin Pro 8.0 للمركبات ثنائي ثيول ثيون و مشتقاتها الملحية فتحصلنا على النموذج التالي :

- **نتائج طريقة (Tafel) :**

$$R\ \% = 135 - 47.42229\ ELUMO + 16.08601\ EHOMO - 4.99925\ \mu - 72363.619495C_{inh} \ldots(13)\quad (R^2 = 0.998)\quad F = 933.044$$

نلاحظ وجود ارتباط جيد بين المردود التجريبي و مختلف المتغيرات مع معامل ارتباط خطي ($R^2 = 0.998$) و $F = 933.044$ التي تدل على أن النموذج ذا دلالة إحصائية .

في جدول فيشر و لأجل دقة 5 % نشير للقيمة $F_{حرجة}$ بدلالة درجة حرية النموذج و درجة حرية المتبقى (الجدول موجود في المحلق) ,

من النموذج الناتج من ارتباطات فعالية مضادة للتآكل (Tafel) وجدنا $F_{ملاحظة} = 933.044$

انطلاقا من جدول فيشر و لأجل درجة الحرية للنموذج $n_1 = 4$ و درجة الحرية المتبقى $n_2 = 3$ فان $F_{حرجة}$ تساوي 9,1 و منه نجد $F_{حرجة} < F_{ملاحظة}$

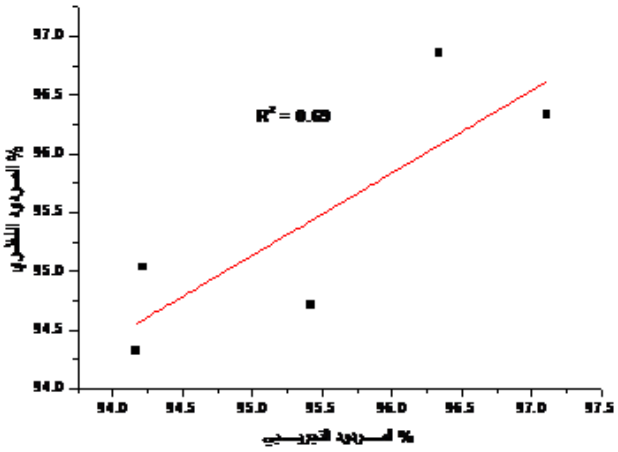
كذلك مردود التثبيط يرتبط ارتباطا وثيقا بتركيز المثبط حيث معامله 72363.61949 – (المعادلة 13) والعلاقة بينهما عكسية.

الجدول . 20. المردود التجريبي و النظري و المعاملات الكيميائية الكوانتية للمركبات ثنائي ثيول ثيون و مشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" + الشاهد "2")

	تركيز المثبط	LUMO	HOMO	μ	R % النظري	R % التجريبي
(A)	1.1886E-4	-2.665	-8.938	3.387	92.05626	96.65
(B)	1.1142E-4	-2.64	-8.91	3.581	90.89601	84.92
(C)	7.523E-5	-2.601	-8.856	5.736	81.8122	82.15
(1A)	1.189E-4	-3.972	-9.105	14.4	96.5971	94.22
(1B)	1.1412E-4	-4.022	-9.03	15.46	95.24672	97.11
(2A)	8.525E-5	-2.378	-8.626	1.401	95.80889	95.42
(2B)	8.19E-5	-2.356	-8.605	1.706	93.82422	96.34
(1C)	6.539E-5	-2.39	-8.242	3.141	95.34664	94.17

الجدول . 21. الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (Tafel)

	μ	EHOMO	ELUMO	تركيزالمثبط
μ	1	-0.97006	0.987	0.54788
EHOMO	-0.97006	1	-0.97117	-0.4211
E LUMO	0.987	-0.97117	1	0.61913
تركيزالمثبط	0.54788	-0.4211	0.61913	1



الشكل .37 . منحنى تغير المردود التجريبي و المردود النظري المحسوب بطريقة MLR للمركبات ثنائي ثيول ثيون و مشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" + الشاهد "2")

جزيئات ثنائي ثيول ثيون و أملاحها لديها كثافة الكترونية عالية حول ذرات الكبريت و الأوكسجين مما يؤدي إلى طاقات تفاعل عالية مع السطوح المعدنية ، فقدرة التثبيط تتغير خطيا مع قيم العزم ثنائي القطب المحسوب بطريقة PM3 حيث أملاح السلفات (1A ، 1B) لها عزم ثنائي القطب كبير (15.46 Deby ، 14.56 Deby) على الترتيب و بالتالي أعطت مردود عالي في حدود 97% بالنسبة (1B) أخيرا بالنسبة لطاقة LUMO فإنها ترتبط عكسيا مع مردود التثبيط و منه يمككنا القول أن هذه الجزيئات كلما كانت لها كهروسالبية قليلة أعطت قدرة تثبيطية جيدة .

- **نتائج طريقة مطيافية الممانعة :**

باستعمال طريقة النموذج المتعدد المتغيرات الخطي نحصل على المعادلة التالية:

$$1/Rt = -1.3 + 0.0247ELUMO -0.17942EHOMO + 0.00224\mu -1868.11906 C_{in} ..(14)$$

$(R^2= 0.96)$ $F= 23.94$

نلاحظ وجود ارتباط جيد بين المردود التجريبي مختلف المتغيرات مع معامل ارتباط خطي $(R^2= 0.96)$ و $F =23.94$ التي تدل على أن النموذج ذا دلالة إحصائية .

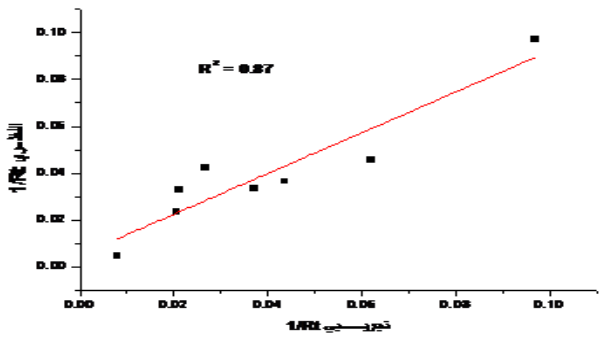
انطلاقا من جدول فيشر فان $F_{حرجة}$ تساوي 9,1 فنجد $F_{حرجة}$ < $F_{ملاحظة}$ و منه فالنموذج المحصل عليه مقبول.

الجدول . 22. قيم 1/ Rt التجريبية و النظرية و المعاملات الكيميائية الكوانتية للمركبات ثنائي ثيول ثيون و مشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" + الشاهد "2")

1/Rt التجريبي	1/Rt النظري	μ	HOMO	LUMO	تركيز المثبط	
0.0205	0.0234	3.387	-8.938	-2.665	1.1886E-4	**(A)**
0.037	0.03333	3.581	-8.91	-2.64	1.1142E-4	**(B)**
0.097	0.09704	5.736	-8.856	-2.601	7.523E-5	**(C)**
0.0619	0.04569	14.4	-9.105	-3.972	1.189E-4	**(1A)**
0.0266	0.0423	15.46	-9.03	-4.022	1.1412E-4	**(1B)**
0.0212	0.03284	1.401	-8.626	-2.378	8.525E-5	**(2A)**
0.0436	0.03656	1.706	-8.605	-2.356	8.19E-5	**(2B)**
0.008	0.00465	3.141	-8.242	-2.39	6.539E-5	**(1C)**

الجدول . 23. الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (نتائج مطيافية الممانعة)

	μ	EHOMO	ELUMO	تركيزالمثبط
μ	1	-0.97006	0.987	0.54788
EHOMO	-0.97006	1	-0.97117	-0.4211
E LUMO	0.987	-0.97117	1	0.61913
تركيزالمثبط	0.54788	-0.4211	0.61913	1



الشكل .38 . منحنى تغير قيم 1/ Rt التجريبية و النظرية المحسوب بطريقة MLR للمركبات ثنائي ثيول ثيون و مشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد"1" و الشاهد "2")

نلاحظ في هذه الدراسة أن الفعالية التثبيطية مرتبطة بطاقة HOMO للجزئي و التي تشير إلى الخاصية المانحة للالكترونات بفضل ذرات الكبريت و الكيميائي مما يسمح بامتزاز كيميائي قوي على السطوح المعدنية . كما أن مردود التثبيط يرتبط عكسيا بتركيز المثبط حيث معامله -1868.11906 (انظر المعادلة 14).

12.IV . دراسة العلاقة الكمية (بنيةالجزئ – فعالية التآكل) لمشتقاتها من الأملاح في الوسط(الشاهد "2")

- **نتائج طريقة (Tafel):**

باستعمال طريقة النموذج المتعدد المتغيرات الخطي نحصل على المعادلة التالية:

$$R\ \% = 47.01253\ ELUMO - 23.35877\ EHOMO + 4.98822\ \mu - 23088.88567 C_{inh} \quad ....(15)$$

$(R^2 = 0.999)$ $F = 5532.17132$

نلاحظ وجود ارتباط جيد بين المردود التجريبي مختلف المتغيرات مع معامل ارتباط خطي ($R^2 = 0.96$) و $F = 23.94$ التي تدل على أن النموذج ذا دلالة إحصائية .

كذلك مردود التثبيط يرتبط ارتباطا وثيقا بتركيز المثبط حيث معامله −23088.88567 (المعادلة 15) و العلاقة بينهما عكسية . فكانت النتائج التالية:

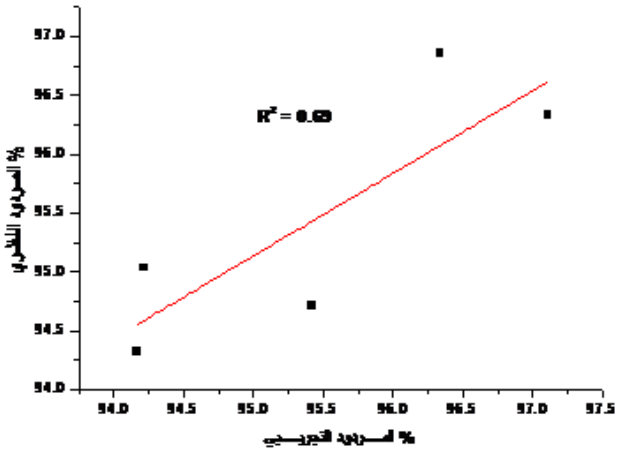
الجدول . 24. المردود التجريبي و النظري و المعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")

المثبط	تركيز المثبط	LUMO	HOMO	μ	R % النظري	R % التجريبي
(1A)	1.189E-4	-3.972	-9.105	14.4	95.033	94.22
(1B)	1.1412E-4	-4.022	-9.03	15.46	96.32835	97.11
(1C)	6.539E-5	-2.39	-8.242	3.141	94.32129	94.17
(2A)	8.525E-5	-2.378	-8.626	1.401	94.71716	95.42
(2B)	8.19E-5	-2.356	-8.605	1.706	96.85966	96.34

الجدول . 25. الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (Tafel)

	μ	EHOMO	ELUMO	التركيز
μ	1	-0.99899	0.99865	0.87921
EHOMO	-0.99899	1	-0.99694	-0.8644
E LUMO	0.99865	-0.99694	1	0.90074
التركيز	0.87921	-0.86441	0.90074	1

لا يوجد ترابط جيد بين المردود التجريبي والنظري و مختلف المتغيرات حسب طريقة **(Tafel)** حيث وصل معامل الارتباط الخطي (R^2= 0. 69) حسب المنحنى الموالي :



الشكل .39 . منحنى تغير المردود التجريبي و المردود النظري المحسوب بطريقة MLR لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")

- **نتائج طريقة مطيافية الممانعة :**

باستعمال طريقة النموذج المتعدد المتغيرات الخطي نحصل على المعادلة التالية:

$$1/Rt=-65-10.96379ELUMO-6.80886EHOMO-1.03576\mu-215033.32896C_{inh} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(16)$$

(R^2= 0.999) F= 277.028

ترابط جيد بين المردود التجريبي والنظري و مختلف المتغيرات حسب طريقة **(مطيافية الممانعة)** حيث وصل معامل الارتباط الخطي (R^2= 0. 999) حسب الجدول الموالي :

الجدول. 26. قيم 1/ Rt التجريبية و النظرية و المعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")

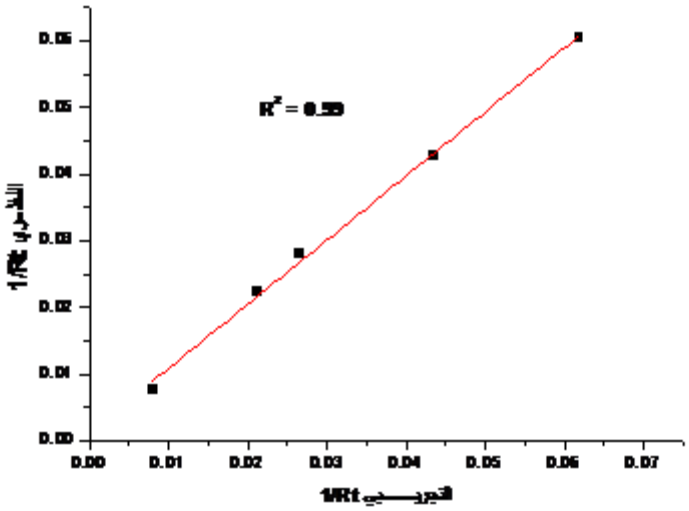
المثبط	التركيز	LUMO	HOMO	μ	1/Rt النظري	1/Rt التجريبي
(1A)	1.189E-4	−3.972	−9.105	14.4	0.06048	0.0619
(1B)	1.1412E-4	−4.022	−9.03	15.46	0.02796	0.0266
(1C)	6.539E-5	−2.39	−8.242	3.141	0.00774	0.008
(2A)	8.525E-5	−2.378	−8.626	1.401	0.02243	0.0212
(2B)	8.19E-5	−2.356	−8.605	1.706	0.04269	0.0436

الجدول .27.الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية والتركيز للاملاح حسب (نتائج مطيافية الممانعة)

	μ	EHOMO	ELUMO	التركيز
μ	1	-0.99899	0.99865	0.87921
EHOMO	-0.99899	1	-0.99694	-0.8644
E LUMO	0.99865	-0.99694	1	0.90074
التركيز	0.87921	-0.86441	0.90074	1

كذلك مردود التثبيط يرتبط ارتباطا وثيقا بتركيز المثبط حيث معامله -215033.32896 (المعادلة 16) و العلاقة بينهما طردية.

جزيئات الأملاح لديها كثافة الكترونية عالية حول ذرات الكبريت و الأوكسيجين مما تؤدي إلى طاقات تفاعل عالية مع السطوح المعدنية ، فقدرة التثبيط تتغير خطيا مع قيم العزم ثنائي القطب المحسوب بطريقة PM3 حيث أملاح السلفات (1B,1A) لها عزم ثنائي القطب كبير (14.4 Deby، 15.46Deby) على الترتيب و بالتالي أعطت مردود عالي في حدود% 97 بالنسبة (1B) .

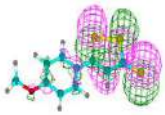
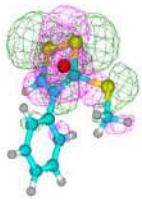
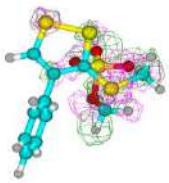
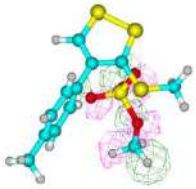
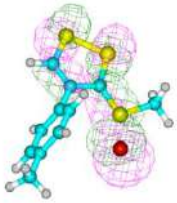


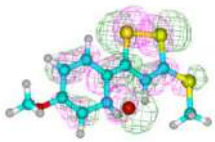
الشكل .40 . منحنى تغير قيم 1/ Rt التجريبية و النظرية المحسوب بطريقة MLR لمشتقاتها من الأملاح في الوسط (الشاهد "2")

12.IV . 1. تأثير الخصائص البنيوية على القدرة التثبيط:

من خلال هذه الدراسة نلاحظ أن الفعالية التثبيطية مرتبطة بطاقة HOMO للجزئ و التي تشير إلى الخاصية المانحة للالكترونات بفضل ذرات الكبريت و الأوكسيجين .و هذا ما يؤكده توزيع الكثافة الالكترونية LUMO و HOMO في برنامج hyperchem التي تتوضع بشدة على ذرات الكبريت في حلقة الثنائي ثيول ثيون و الأيون المرافق خاصة في أملاح السلفات و تكون موزعة جزئيا على كامل الجزئ كما يتجسد في الجدول الموالي حيث أن هذا التوزيع يسمح بامتزاز كيميائي قوي للأربتالات المانحة للمحط d للمعدن .

الجدول .28. الأربتالات الطاقوية للمثبطات [(A) ، (B) ، (C) ، (1A) ، (1C) ، (2B) ، (1B) ، (2A)]

HOMO وLUMO توزيع الكثافة الالكترونية	
[A]	[B]
 [C]	
 [2A]	 [1A]
 [1B]	 [2B]



[1C]

13.IV . الخلاصة:

تعتبر المركبات ((**1A**) ، (**2A**) ، (**1B**) ، (**2B**) ، (**1C**)) مثبطات جيدة وفعالة في الوسط 20% H_2SO_4 حيث فاق أعلى معدل التثبيط % 95 و معامل الارتباط لايزوتارم الامتزاز Langmuir $R^2 = 0.98$ كما كانت قيمة $\Delta G_{ad\ s}$ محصورة بين KJ/mol (-35.75 ، -40.74) . ولا تتأثر فعاليتها في المجال الحراري من 20°C الى 50°C ، هذا ما حفزنا على اضافة الهالوجين I^- لأقل قيمة تركيز للمركبات الأربعة الأولى لتحسين وزيادة فعالية التثبيط . الذي أعطى نتائج جيدة بفعل التنافس الذي وقع بين I^- و الأملاح . ولتدعيم دراستنا لجانا الى الربط بين الفعالية التثبيطية و البنية الجزيئية للمركبات بالنمذجة الجزيئية عن طريق QSAR ، التي أثبتت التوافق الكبير بين المردود التجريبي و النظري للدراسة .

المراجع بالعربية:

[29] إ. س. منصور، هندسة التآكل، دار الراتب الجامعية، بيروت، (1980)، ص 91–230.

[51] م. محمد القصاص، مبادئ الاحصاء و القياس الاجتماعي، أستاذ علم الاجتماع المساعد كلية الاداب جامعة المنصورة، (2007) ص 216–222.

المراجع باللاتينية :

[1] Bottcher B. et Luttringhaus A.; *Ann. Chem.* **557** pp 89 (1947).
[2] Thirumalaikumar M. et Jegannathan S.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **29(1)** pp 4-6 (2011).
[3] Loto R. T., Loto C. A., Popoola A. P. I. et Ranyaoa M.; *International Journal of Physical Sciences* **7(14)** pp 2139-2140 (2012).
[4] Benali O., Benmehdi H., Hasnaoui O., Selles C. et Salghi R.; *J. Mater Environ. Sci.* **4(1)** pp 129-130 (2013).
[5] Momoh–Yahaya H., Eddy N. O. et Oguzie E. E., *J. Mater. Environ. Sci.* **5(1)** pp 240-242 (2014).
[6] Xometl O., Likhanova N. V., Nava N., Prieto A. C., Lijanova I. V., Escobedo-Morales A. et Lopez-Aguilar C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 743 (2013).
[7] Tantawy N.; *The Annals Of University "Dunarea de Jos" Of Galati* **8** pp 114-116 (2005).
[8] Zaafarany I.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **27(5)** pp 634-640 (2009).
[9] Lebrini M., Traisnela M., Lagrenée M., Mernaric B. et Bentiss F.; *Corrosion Science* **50** pp 475 (2008).
[10] Ji1 G., Shukla Su. K., Ebenso E. E. et Prakash R.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 10881-10884 (2013).
[11] Ahamad I., Prasad R. et Quraishi M. A.; *Corrosion Science* **52** pp 1474-1475 (2010).
[12] Lebrini M., Bentiss F., Chihib N. E., Jama Ch., Hornez J. P. et Lagrenée M.; *Corrosion Science* **50** pp 2915-2916 (2008).
[13] Mohammed A. A. et Khaled K. F.; *Corrosion Science* **52** pp 1200-1201 (2010).
[14] Lebrini M., Traisnel M., Lagrenée M., Mernaric B. et Bentiss F.; *Corrosion Science* **50** pp 475-477 (2008).
[15] Tuken T., Yazici B. et Erbil M.; *Turk. J. Chem* **26** pp 736-737 (2002).
[16] Quaishi M. A., Kumar Yadav D. et Ahamad I.; *The Open Corrosion Journal* **2** pp 59 (2009).
[17] Morakchi K., Hamel A., Zazoua A. et Kherrat R.; *Revue des Energies Renouvelables* **11** pp 358-359 (2008).
[18] Poornima T., Jagannatha N. et Nityananda Shetty A.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **28(3)** pp 183-185 (2010).
[19] Olusola J. O., Oluseyi A. K., Kehinde O. O., Olayinka A O. et Oluwatosin J. M.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **27(5)** pp 593-595 (2009).
[20] Saratha R., Priya S. V. et Thillagavathy P.; *Coden Ecjhao E-Journal of Chemistry* **6(3)** pp 790-792 (2009).
[21] Larabi L., Benali O. et Harek L.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **24** pp 342 (2006).

[22] Patel N. S., Jauhariand S., Mehta G. N., Al-Deyab S. S., Warad I. et Hammouti B.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 2641-2650 (2013).
[23] Abd-El-Nabey B. A., Abdel-Gaber A. M., Khamis E., Morgaan I. A. et Ali N. M.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 1317-1320 (2013).
[24] Antrpove L. I.; *Zhurn. Fiz. Khim*. **37** pp 965 (1963).
[25] Ansari F. A. et Quraishi M. A.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **28(5)** pp 328-329 (2010).
[26] Antonyjevic M. M. et Petrovic M. B.; *Int. J. Electrochem. Sci*. **8** pp 10 (2013).
[27] Lrabia L., Benali O. et Harek Y.; *Materials Letters* **61** pp 3288-3290 (2007).
[28] Benali O., Larabi L., Mekelleche S. M., Harek Y.; *J. Mater. Sci.* **41** pp 7070-7071 (2006).
[30] Lrabia L. et Harek Y.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **22** pp 241-243 (2004).
[31] Tang L. , Mu Gu. et Liu Gu.; *Corrosion Science* **45** pp 2255-2260 (2003).
[32] Refaey S. A. M., Taha F. et Abd El-malak A.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **1** pp 27-88 (2006).
[33] Sheejav. N. et Subhashini S.; *Chemical Science Transactions* **3(1**) pp 138 (2014).
[34] El-Kashlan H. M.; American *Journal of Applied Sciences* **5 (4)** pp 350-351 (2008).
[35] Shukla S. K**.**, Singh A**.** K**.** et Quraishi M. A.; Int. *J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3385 (2012).
[36] Bouklah M., Hammouti B.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **24** pp 462-466 (2006).
[37] Singh A**.** K**.** et Quraishi M. A.; *J. Corrosion Science* **52** pp 1529–1535 (2010).
[38] Fakrudeen S. P., Lokesh H. B, Ananda Murthy H. C. et Raju B. V.; *IOSR Journal Of Applied Chemistry* **2** pp 46 (2012)**.**
[39] Khadom A. A., Yaro A. S., Al Taie A. S. et Kadum A. A. H.; *J. Portugaliae Electrochimica Acta* **27(6)** pp 699-712 (2009).
[40] Umoren S. A., Solomon M. M., Udosoro I. I. et Udoh A. P.; *Cellulose* **17** pp 635–648 (2010)**.**
[41] Obot I**.** B.; *J. Portugaliae Electrochimica Acta* **27(5)** pp 539-553 (2009).
[42] Begum A., Harikrishna S., Khan I**.** et Veena K.; *E-Journal of Chemistry* **5** pp 776-777 (2008)**.**
[43] Khan S**.** et Quraishi M. A.; *The Arabian Journal for Science and Engineering* **35** pp 71-82 (2010).
[44] Parameswari K., Rekha S. et Kayalvizhy Ch.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **28(3)** pp 198-199 (2010).
[45] Larabi L., Harek Y., Traisnel M. et Mansri A.; *Journal of Applied Electrochemistry* **34** pp 835-836 (2004)**.**
[46] Ebenso E. E., Ahlemu H., Umoren S. A. et Obot I. B.; *Int. J. Electrochem. Sci*. **3** pp 1335-1336 (2008).
[47] Elewady G. Y., El-Said I. A. et Fouda A. S.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **3** pp 182-183 (2008).
[48] Armaki K. et Hackerman N.; *J. Electrochem. Sci.* **116** pp 568 (1969).
[49] Crum Brown A. et Fraser T.R.; *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* pp. 221-241 (1868).

[50] Hansch C et Fujita. T.; the *Journal of the American Chemical Society*, **86** 1616–1626 (1964) .

الفصل الخامس :

الفاعلية التثبيطية لمجموعة الأملاح المرافقة

1, 2 – ثنائي ثيو ليليوم في الوسط الحامضي HCl

V. دراسة الفاعلية التثبيطية لمجموعة الأملاح المرافقة 2,1-ثنائي ثيو ليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أو سلفات المثيل($CH_3SO_4^-$) المستبدلة في الوضعية 4 في الوسط الحامضي HCl

تطرقنا في هذا الفصل إلى محاولة التعرف على تغيير طبيعة الوسط الأكال على فعالية وسلوك تثبيط المثبطات السابقة.

من بين المواد المعدنية المستعملة في أجهزة ومنشآت النفط وقنوات نقل البترول والغاز، الفولاذ الكاربوني الذي له أهمية كبيرة. وهذا راجع إلى خصائصه الميكانيكية الجيدة، وإلى تكلفته المنخفضة مقارنة بالسبائك الأخرى. لكن رغم ذلك فانه يحدث تلف في أجهزة ومنشآت النفط التي تشمل أجهزة الإنتاج، بتأثير التآكل الناتج عن الوسط المحيط به. ومن بين طرق المقاومة للتآكل التثبيط وهو عبارة عن التقليل من سرعة تآكل المعدن، بإضافة كميات قليلة من مركبات كيميائية تقلل من سرعة التآكل.

في هذه الدراسة تم تحديد فاعلية تثبيط المثبطات سابقة الذكر والتحضير: (1A)، (2 A)، (1B) (2B)، (C1). على تآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl من خلال دراسة تجريبية تعتمد على نفس الطرق والأجهزة المستعملة، و الدراسة الحركية و الترموديناميكية المنجزة في الفصل الثالث و الرابع .

1.V. المحلول : هو عبارة عن وسط حامضي محضر من الحمض HCl التجاري بدرجة نقاوة (37%) وكثافة 1 . 19 g/ml و الماء المقطر، أما مجال تراكيز المثبطات المختارة للدراسة فكانت من 10^{-5} M الى 1.308×10^{-5} M 7.430×10^{-5} بناءا على استقرار و ذوا بانية المركبات في الوسط الأكال HCl 1M المستعمل في الدراسة.

2.V.الدراسة الوزنية :

بعد القيام بالتجارب حسبت قيم سرعة التآكل والفاعلية التثبيطية لمختلف تراكيز المثبطات بطريقة الفقدان في الوزن من أجل تآكل الفولاذ الكاربوني في حمض HCl 1M في درجة حرارة المخبر، التي نوضحها في الجدول التالي :

الجدول . 1 . سرعة التآكل و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B . 1B. 2A . 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M عند 25°C

R (%)	سرعة التآكل $(mg.cm^{-2}.h^{-1})$	التركيز $(10^{-5}\ M)$	المثبطات
/////	3.71 0	0	HCl 1M
34.93 84.55 93.33 95.78 97.02	2.414 0.573 0.247 0.157 0.110	1.486 2.972 4.458 5.944 7.4300	(1A)
18.30 68.91 64.70 89.41 95.92	3.031 1.153 1.309 0.393 0.151	1.421 2.842 4.263 5.684 7.104	(2A)
28.31 58.06 77.07 88.73 87.69	2.66 1.556 0.851 0.418 0.457	1.427 2.853 4.280 5.706 7.133	(1B)
68,17 73,69 85,16 92,48 93,36	1.181 0.976 0.551 0.279 0.246	1,365 2,730 4,095 5,460 6,825	(2B)
74.90 83.73 95.63 98.15 98.53	0.9311 0.6036 0.1620 0.0683 0.0544	1.308 2.616 3.924 5.231 6.539	(1C)

نفس الملاحظة بالنسبة لكل المركبات، كلما زاد التركيز قلت سرعة التآكل و زادت فاعلية التثبيط وكلما نقصت قيمة سرعة التآكل تزداد بالمقابل فاعلية التثبيط كما نجد أن فاعلية تثبيط (1A) أكثر

من (1B) حيث بلغت قيمة فاعليته % 97 ، ونجد أن فاعلية تثبيط (2B) أكثر من (2A) حيث بلغت قيمة فاعليته % 93 ، أما فاعلية تثبيط (1C) فقد بلغت % 98. معناه المركبات (1A ، 1C، 1B، 2A ، 2B) مثبطات لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M عند 25°C

3.V.الدراسةالالكتروكيميائية :

1.3.V. دراسة منحنيات الاستقطاب:

رسمت منحنيات الاستقطاب بسرعة مسح قدرت بـ: 30mv/min، وفي مجال للكمون من (600mV - إلى 430mV -) ، مدة رسم كمون الاستقرار نصف ساعة .

نتائج تجربة تآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط HCl بوجود و بدون إضافة المثبطات من أجل مختلف التراكيز ، ممثلة في منحنى الاستقطاب و منحنى Tafel ، قيم كثافة تيار التآكل (icor)، كمون التآكل (Ecorr) ، فاعلية التثبيط (%) R ومعامل الفاعلية γ (%) دونت في الجدول .2. والمنحنيات الموضحة في الأ شكال (1– 5) :

❖ بناء على النتائج المتحصل عليها كان مايلي :

- تتناسب شدة كثافة تيار تآكل i_{cor} عكسيا مع زيادة تركيز المثبطات وهذا لتحلل المعدن و انطلاق الهيدرجين [1].

- زيادة فاعلية تثبيط (%) R بزيادة تركيز المركبات الملحية المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون (1A)، (1C)، (2B) ، (1B) ، (2A) وذلك بامتزازها على سطح المعدن وتشكيل شريط حامي [2] ، [3].

- التغير في سرعة التآكل و قيمة الكمون Ecorr عن قيمته للوسط الشاهد ناتج عن التدرج الامتزاز التعويضي على السطح لجزيئات الماء بجزيئات المثبط [4].

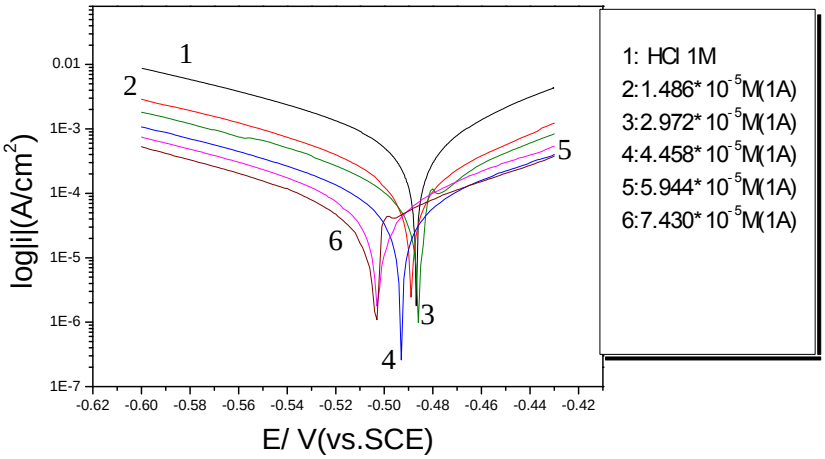
- توازي منحنيات الاستقطاب للجهة الكاتودية معناه أن ارجاع الهدروجين لم يتأثر بوجود المثبطات كما أن التفاعل مراقب بالتفاعل النشط [5].

- تغيير bc كان طفيفا و ba كان ملحوظا و ذلك لتآثير الأكسدة بوجود المثبطات أكثر من تفاعل ارجاع الهيدروجين [6] .

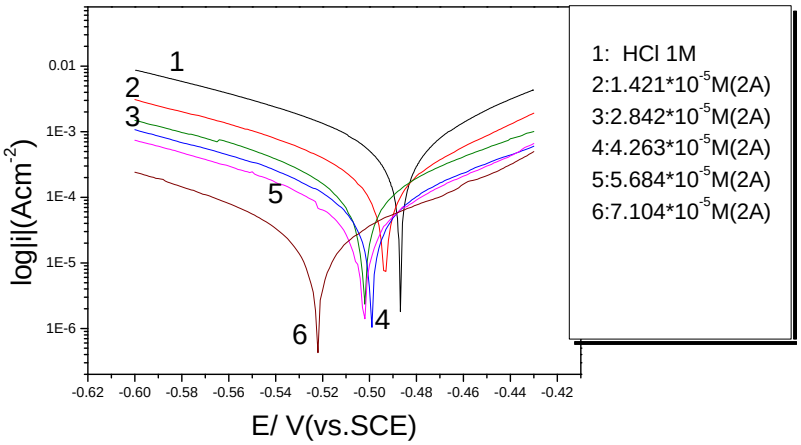
- انزياح كمون التآكل لمختلف تراكيز المثبطات في الجهة الكاتودية بالنسبة لكمون الشاهد .

- فاعلية التثبيط R (%) وصلت أقصاها الى 96.62 % بتواجد المثبط (2A) و 96.62% 95.44 % بتواجد المثبطين (2B) و (1C) على الترتيب.

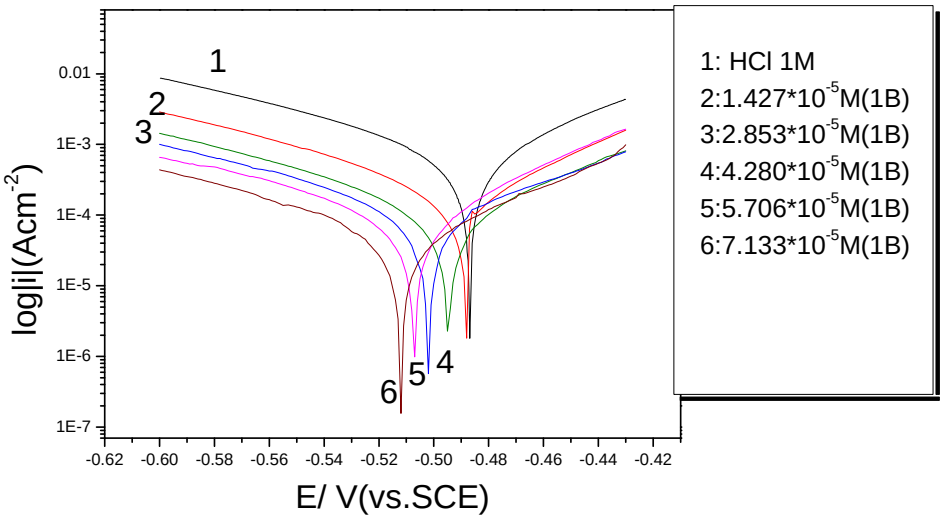
- الفاعلية التثبيطية R (%) و معامل التثبيط γ (%) تتناسب طرديا مع زيادة تركيز المثبطات في الوسط .



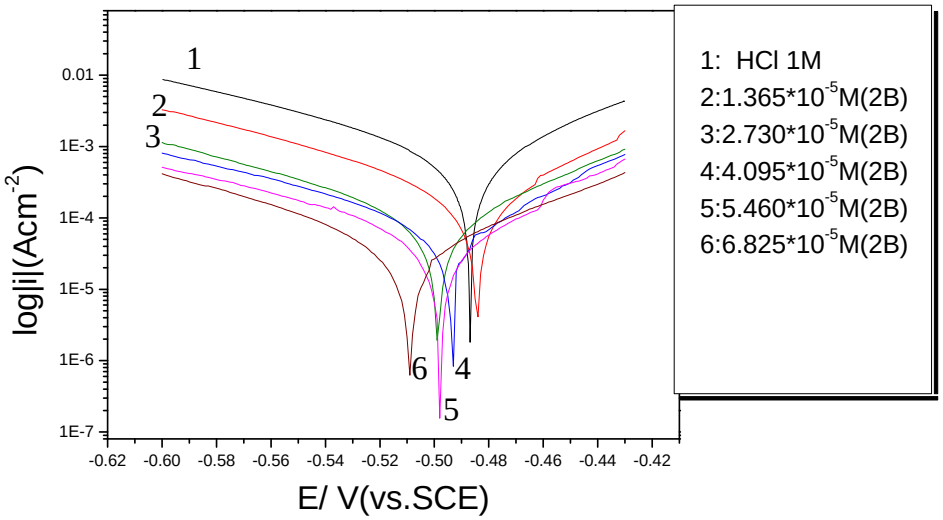
الشكل.1. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1A)



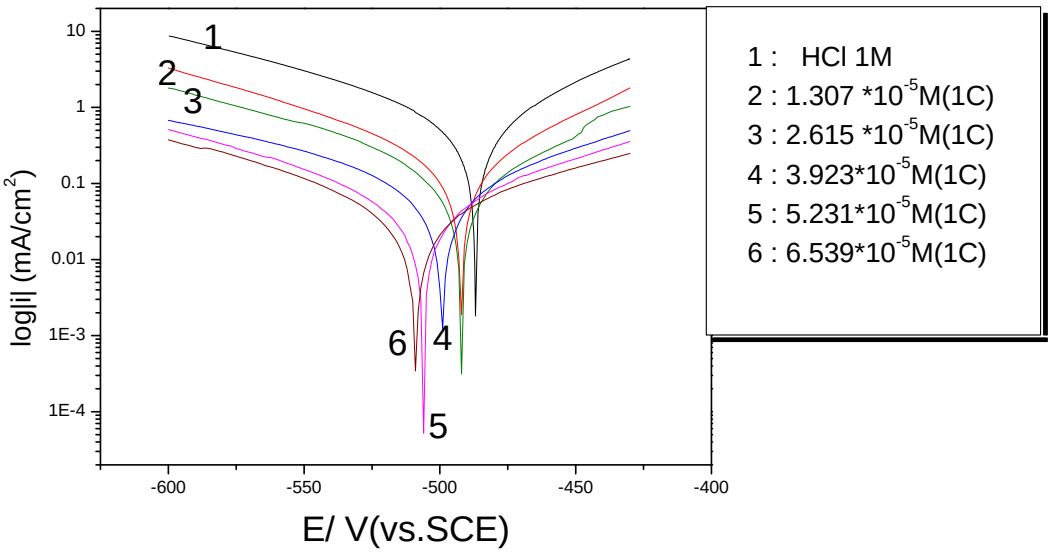
الشكل.2. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (2A)



الشكل.3. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1B)



الشكل.4. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (2B)



الشكل.5. منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1C)

الجدول.2. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط لمختلف تراكيز الأملاح (1C. 2B. 1B. 2A.1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M مستنتجة من منحنيات الاستقطاب عند 25°C

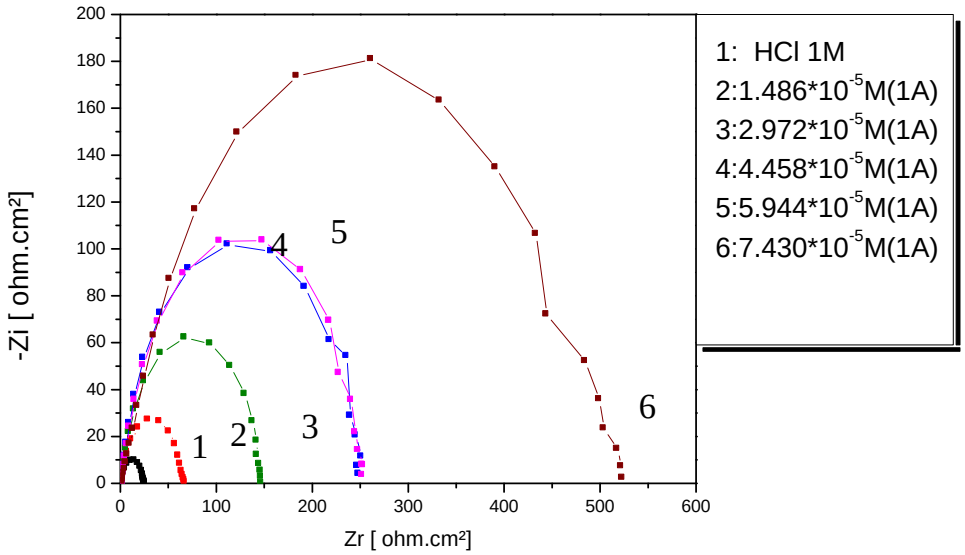
γ (i_{cor}/i_{inh})	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{cor} (mA/cm^2)	E_{corr} vsSCE (mV)	التركيز (10^{-5} M)	المثبطات
///	///	- 84.5	63.9	0.568	-488.2	0	HCl 1M
2.7980	64.23	-89.7	75.7	0.203	-491.9	1.486	(1A)
6.5437	84.75	-65.6	53.5	0.0868	-490.6	2.972	
7.2448	86.21	-88.3	89.9	0.0784	-495.9	4.458	
8.6191	88.41	-85.7	79.8	0.0659	-505.7	5.944	
4.7758	91.91	-83.1	85.7	0.0460	-508.8	7.4300	
2.2949	56.51	-90.8	71.5	0.2475	-496.6	1.421	(2A)
4.2419	76.46	-80.3	81.8	0.1339	-505.3	2.842	
5.7489	82.64	-93.4	90.2	0.0988	-502.2	4.263	
7.6653	86.96	-94.7	76.9	0.0741	-505.7	5.684	
26.7924	96.26	-65.3	75.6	0.0212	-525.1	7.104	
2.5783	61.29	-95.5	69.8	0.2203	-492.9	1.427	(1B)
5.2398	80.94	-88.1	73.8	0.1084	-497.8	2.853	
6.2693	84.07	-85.0	81.8	0.0906	-505.1	4.280	
8.2080	87.83	-80.6	54.1	0.0692	-510.4	5.706	
11.1372	91.04	-94.1	74.6	0.0510	-515.0	7.133	
2.7268	63.39	-91.6	87.8	0.2083	-487.4	1.365	(2B)
6.4399	84.50	-85.9	68.4	0.0882	-501.8	2.730	
10.7372	90.70	-58.3	59.1	0.0529	-502.2	4.095	
11.6632	91.29	-93.3	60.2	0.0487	-500.9	5.460	
22.4505	95.55	-60.6	61.2	0.0253	-512.4	6.825	
2.8994	65. 51	-116.7	85.6	0.1959	-502.2	1.308	(1C)
5.0850	80.33	-127.5	107.4	0.1117	-509.1	2.616	
13.8536	92.78	-76.3	76.6	0.0410	-511.8	3.924	
16.4161	93.90	-78.1	86.4	0.0346	-508.6	5.231	
21.9305	95.44	-78.2	83.2	0.0259	-495.2	6.539	

2.3.V. دراسة منحنيات Nyquist :

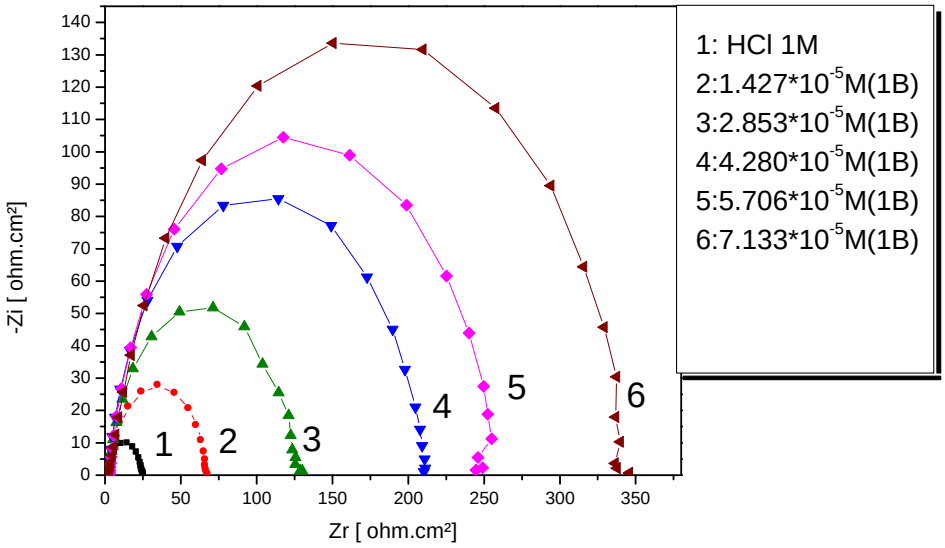
قياسات الممانعة الإلكتروكيميائية تكون فعالة بفضل نظام إلكتروكيميائي المتكون من جهاز 301 PGZ المتصل بجهاز الحاسوب المزود ببرنامج Voltamaster 4 . العينة المدروسة هي عبارة على شكل فولاذ أسطواني ذا مساحة دائرية 1 cm2 (الفولاذ الكاربوني X52) نستعملها كالكترود للعمل وكل الكمونات يتم قياسها بالنسبة الى الكترود مرجعي (ECS) . قياسات الممانعة تكون معتمدة بعد نصف ساعة من الغمس في وسط HCl 1M حيث شدة السعة الجيبية مطبقة بكمون قدره 10mV من قمة إلى قمة ، والمجال كان بتردد 20 mHz الى 100 KHz.

طريقة الممانعة الالكتروكيميائية طريقة حساسة جدا وهي تظهر أبسط المراحل الجزيئية ، و تفاصلها الدقيقة تسمح بمعرفة نوع عملية الامتزاز للمركب من خلال تشكل فيلم و ثابت العزل الكهربائي في الطبقة المضاعفة، و تبين الخصائص الكيميائية والالكتروكيميائية. نتائج هذه التجارب يمكن توضيحها في الجدول.3 . و بناءا على نتائج الجدول والمنحنيات من (6 –10) يتبين ما يلي :

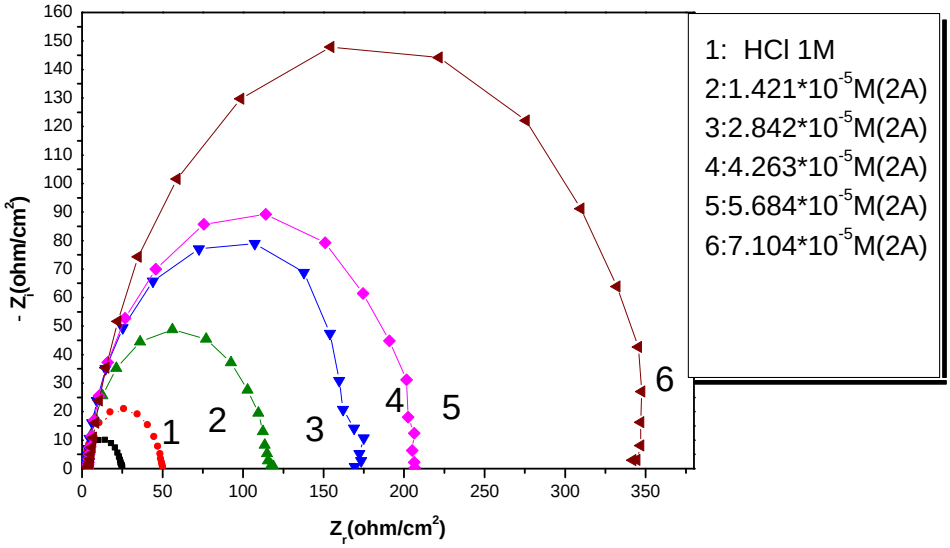
- تغير منحنى Nyquits باضافة المثبطات (1C.2B. 1B. 2A. 1A) و زيادة مساحة أنصاف الدوائر الغيرميثالية نتيجة خضوع السطح الى التواترات المبعثرة لعدم مجانسته نتيجة تحلل المعدن [7]، [5] .
- وجود أنصاف دوائر واحدة معناها أن ظاهرة الانتقال الشحني هي المسؤولة على تحلل المعدن ثم يليها مرحلة انتقال المادة التي تشكل حاجز على سطح المعدن [3].
- النقصان التدريجي في أنصاف أقطار الدوائر و سعة الطبقة المضاعفة مع زيادة تركيز المثبطات في الوسط وذلك لامتزاز المثبطات على السطح وتشكيل معقدات [1]، [8]، [9]
- زيادة Rt نتيجة لامتزاز المثبطات وشغلهم معظم المراكز الفعالة [10]، [11] .
- في منطقة التواترات المنخفضة في الوسط HCl 1M يلاحظ التحريض على امتزاز
- Cl^-_{ads} ، H^+_{ads} على سطح الالكترود [3] .
- فاعلية التثبيط (%) R وصلت الى أقصى قيمة عند 94.66 % بتواجد المثبط (1A) و $22.014\ \mu Fcm^{-2}$ (C_{dl}) و 97.92 % بتواجد المثبط (1C) و $23.327\mu Fcm^{-2}$ (C_{dl})



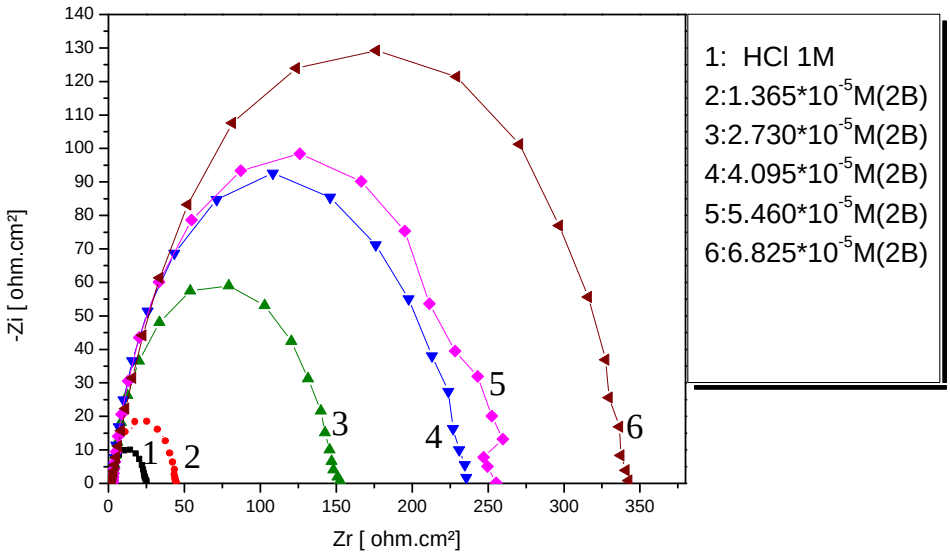
الشكل.6. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1A)



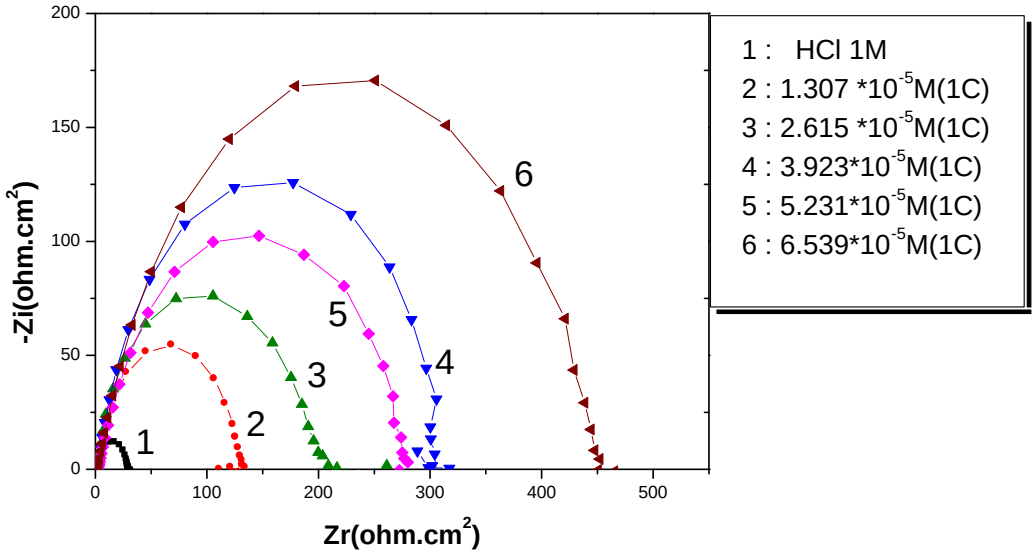
الشكل.7. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1B)



الشكل.8. منحنىNyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (2A)



الشكل.9. منحنى Nyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (2B)



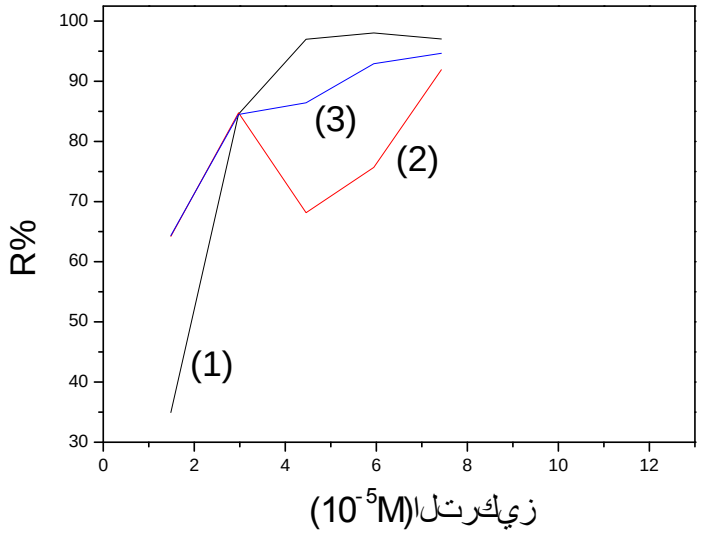
الشكل.10. منحنىNyquits للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي HCl 1M لمختلف تراكيز المثبط (1C)

الجدول .3. المقادير الألكتروكيميائية و فعالية التثبيط المحسوبة انطلاقا من Rt لمختلف تراكيز الأملاح (1C.2B. 1B. 2A. 1A) لتآكل الفولاذ الكاربوني في الوسط HCl 1M مستنتجة من منحنيات مطيافية الممانعة الألكتروكيميائية عند 25° C

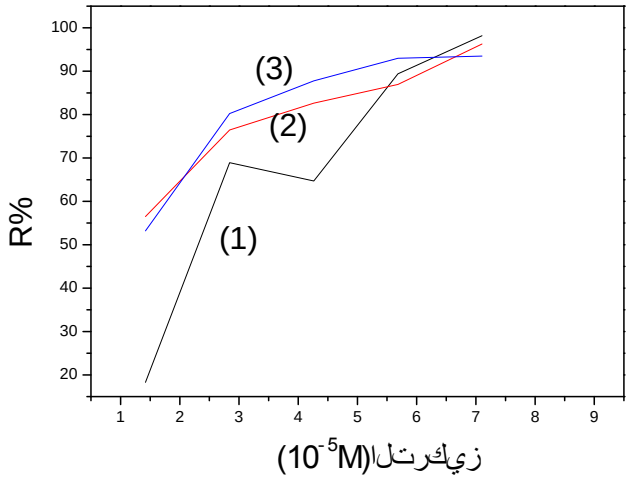
R (%)	C_{dl} μF cm^{-2})(	Rt (Ω cm^2)	التركيز (10^{-5} M)	المثبطات
///	412.844	9.643	0	HCl 1M
64.34	147.201	27.044	1.486	(1A)
84.48	102.501	62.140	2.972	
90.53	62.539	101.847	4.458	
90.68	61.516	103.541	5.944	
94.66	22.014	180.830	7.4300	
53.21	193.72	20.608	1.421	(2A)
80.25	130.449	48.827	2.842	
87.79	127.420	78.979	4.263	
89.19	71.393	89.217	5.684	
93.48	26.91	147.933	7.104	
65.06	144.245	27.598	1.427	(1 B)
81.38	122.987	51.789	2.853	
88.73	74.445	85.557	4.280	
90.77	38.089	104.514	5.706	
92.79	18.817	133.702	7.133	
46.89	219.236	18.158	1.365	(2 B)
83.67	107.861	59.052	2.730	
89.59	42.953	92.679	4.095	
90.20	40.439	98.442	5.460	
92.54	30.799	129.253	6.825	
92.25	116.986	129.10	1.308	(1C)
95.5	53.1368	193.40	2.616	
96.95	50.6010	316.70	3.924	
96.63	38.8390	286.50	5.231	
97.92	23.3276	464.20	6.539	

4.V . تأثير التركيز :

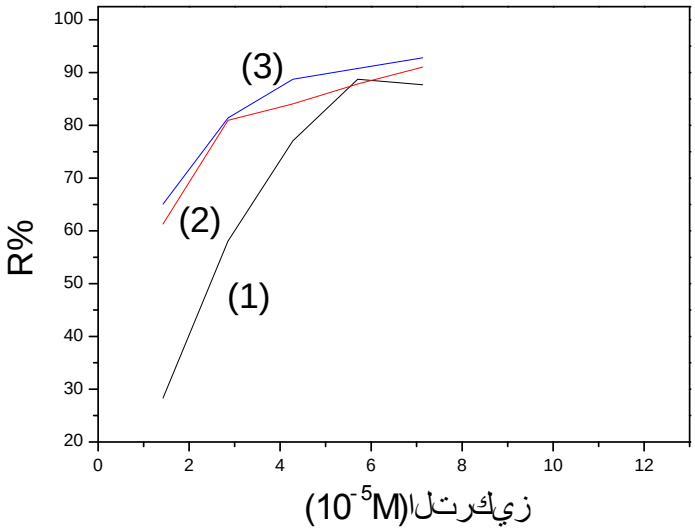
تغير فعالية تثبيط (1A)، (1C) ، (2B) ، (1B) ، (2A) بدلالة التركيز في HCl 1M تتمثل في الأشكال التالية :



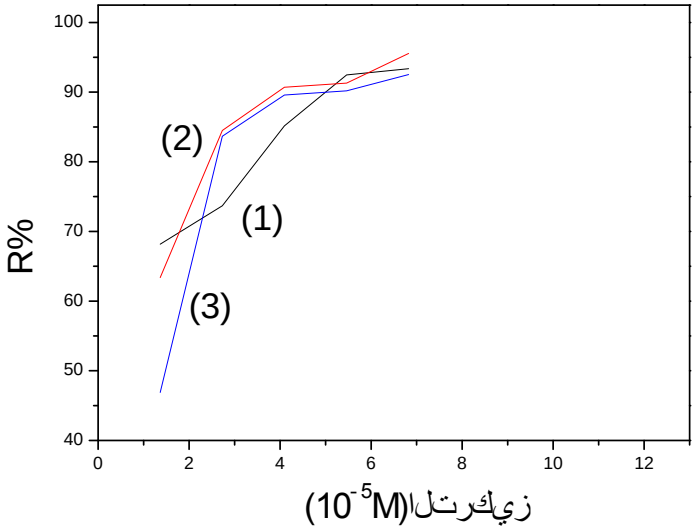
الشكل.11. تغير فعالية تثبيط المركب (1A) بدلالة التركيز في HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



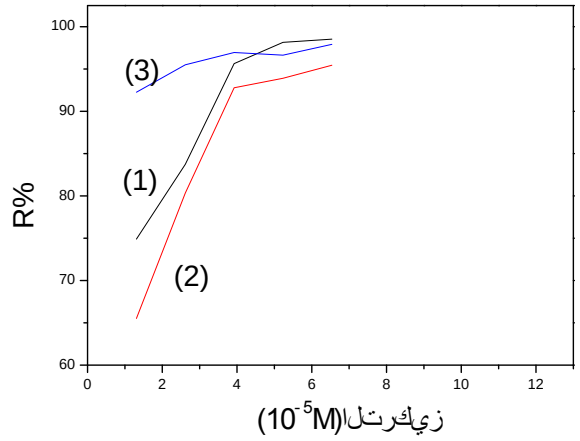
الشكل.12. تغير فعالية تثبيط المركب (2A) بدلالة التركيز في HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



الشكل.13. تغير فعالية تثبيط المركب (1B) بدلالة التركيز في HCl 1M (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



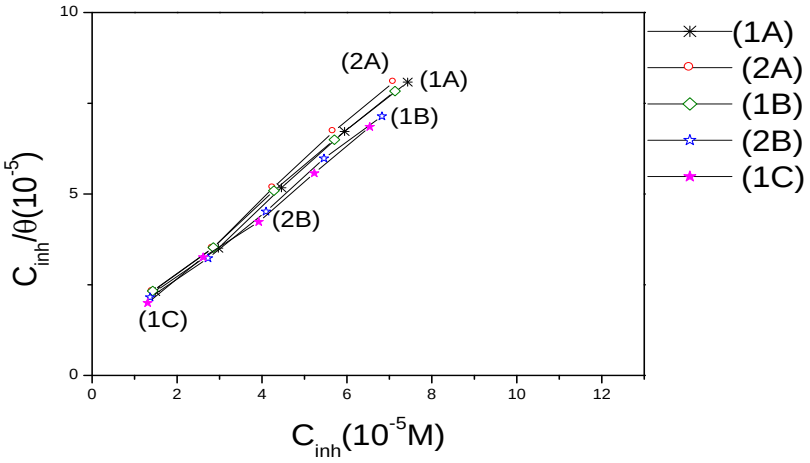
الشكل.14. تغير فعالية تثبيط المركب (2B) بدلالة التركيز في HCl 1M: (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة



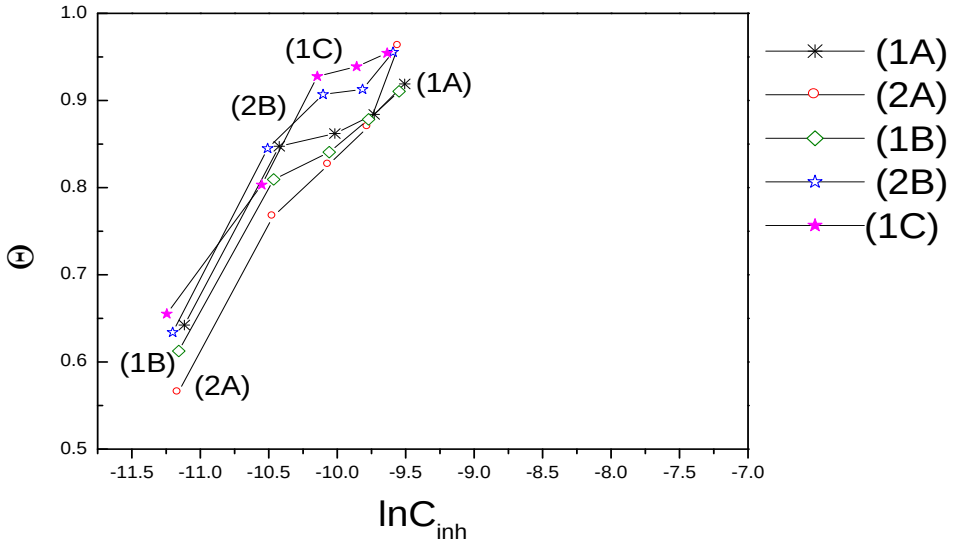
الشكل.15. تغير فعالية تثبيط المركب (1C) بدلالة التركيز في HCl 1M : (1) فقدان الوزن ، (2) منحنيات الاستقطاب و (3) مطيافية الممانعة

5.V . ايزوتارم الامتزاز :

لأي معدن أو صلب عدد معين من المراكز الفعالة على سطحه والذي ينتج عنه المقدار θ الذي يمثل المراكز المعطاة بالجزيئات عن طريق الامتزاز، و هذا المقدار يمثل نسبة التغطية $0 \leq \theta \leq 1$ ، وهي تتعلق بمختلف تراكيز المثبط عند T C° ، وللربط بين تركيز المثبط $C_{(inh)}$ و نسبة التغطية θ نلجأ الى دراسة عدة نماذج من الامتزاز Frumkin ، Freundlish، El-Alwado ، Langmuir و Temkinفكانت المنحنيات التالية :

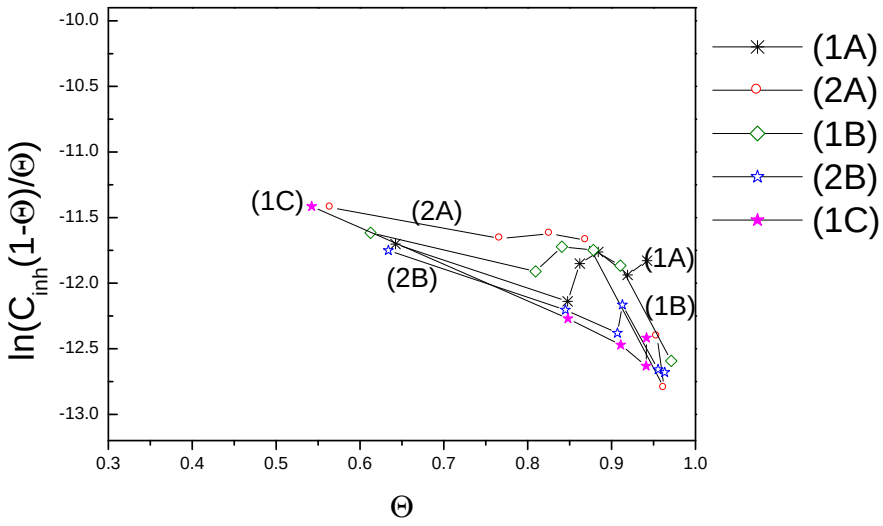


الشكل.16. ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A) ، (2A) ، (1B)، (2B)، (1C)



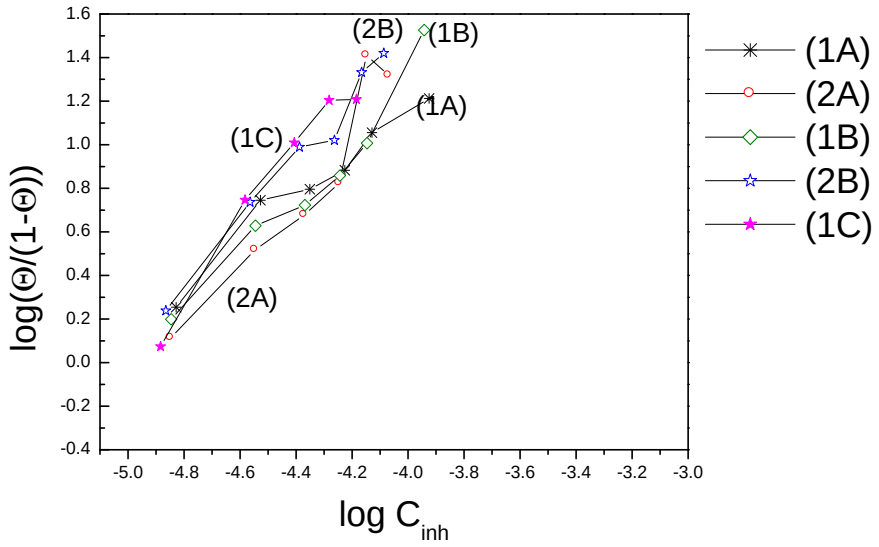
الشكل.17. ايزوتارم الامتزاز Temkin للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M

للمثبطات (1A) ، (2A) ، (1B)، (2B) ،(1C)



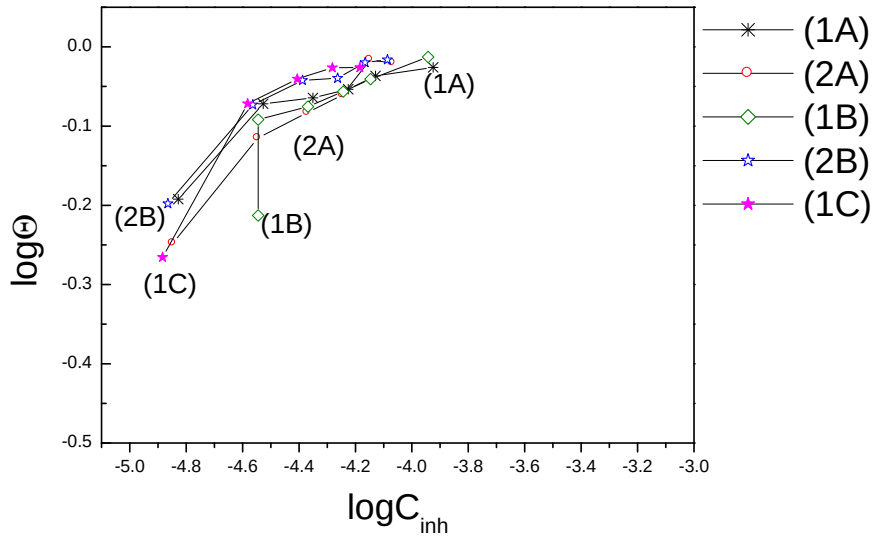
الشكل.18. ايزوتارم الامتزاز Frumkin للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات

(1A) ، (2A) ، (1B)، (2B) ،(1C)



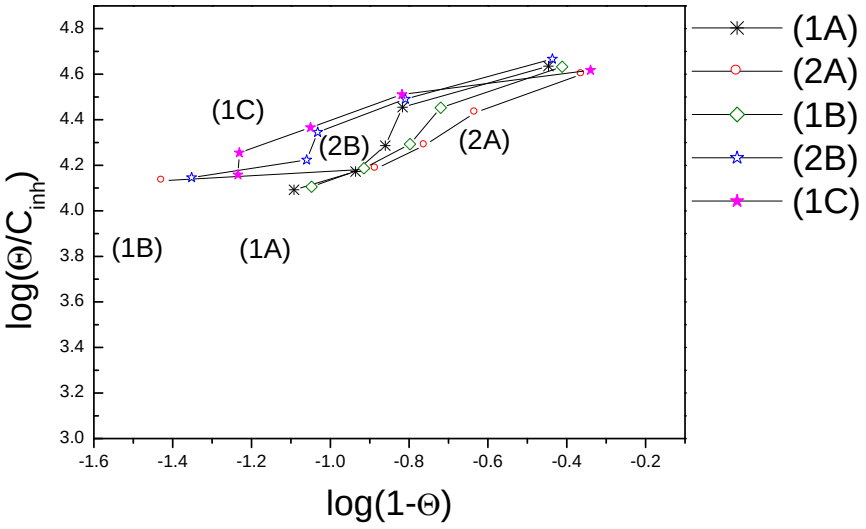
الشكل.19. ايزوتارم الامتزاز El-Alwado للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات

(1A) ، (2A) ، (1B)، (2B)، (1C)



الشكل.20. ايزوتارم الامتزاز Freundlish للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات

(1A)، (2A)، (1B)، (2B)، (1C)



الشكل.21. ايزوتارم الامتزاز Flory Huggins للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M للمثبطات (1A) ، (2A) ، (1B)، (2B)، (1C)

من أجل معرفة طبيعة النموذج المتبع في الامتزاز قمنا بحساب معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز

الجدول .4. معامل الارتباط R^2 لكل امتزاز للمثبطات (1A) ، (2A) ، (1B)، (2B) ، (1C) لدراسة سرعة التآكل الفولاذ الكاربوني في HCl 1M

المثبط	R^2 لنموذج الامتزاز					
ايزوتارم الامتزاز	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlish	El-Alwado	Flory Huggins
(1A)	0 .997	0.888	0.231	0 .869	0 .941	0.904
(2A)	0.993	0.977	0.554	0 .966	0.869	0.807
(1B)	0.998	0.941	0.452	0 .872	0.979	0.964
(2B)	0.997	0.926	0.290	0 .904	0.970	0.949
(1C)	0.997	0.954	0.860	0 .946	0.966	0.945

نسبة التغطية θ تحسب انطلاقا من نسبة التثبيط (%) R و المنحني هو دالة خطية يدل أن المثبطات امتزت و حققت نموذج Langmuir .

بعد اختيار النموذج المناسب قمنا بحساب قيم ثابت الامتزاز K_{ads} الذي يستعمل في العلاقات التالية لحساب ΔG_{ads} طاقة الحرة للامتزاز و K_L معامل هندسي يوصف خصائص الامتزاز [12] ، [13] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{ads}/RT)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

حيث: قيمة 55 .5 هي عبارة عن التركيز المولاري لجزيئات الماء في المحلول

$$K_L = \frac{1}{1+K_{ads}Cinb} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

حيث: مقبول... $0 < K_L < 1$, $K_L > 1$ غير مقبول, غيرعكوس $K_L = 0$,... , خطي $K_L =$

النتائج دونت في الجدول الموالي :

الجدول. 5. معامل الارتباط R^2، K_L ، K_{ads} لامتزاز للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)، (2B)، (1C) لدراسة سرعة التآكل الفولاذ الكاربوني في HCl 1M

المثبطات	التركيز (10^{-5} M)	R^2	$K_{ads} \times 10^5$ L/mol	K_L	$-\Delta G_{ads}$ KJ/mol
(1A)	1.486 2.972 4.458 5.944 7.430	0.997	1.43	0.320 0.190 0.135 0.105 0.086	39.36
(2A)	1.421 2.842 4.263 5.684 7.104	0.993	1.00	0.413 0.260 0.190 0.149 0.123 0.104	38.47
(1B)	1 .427 2.853 4.280 5. 706 7.133	0.998	1.11	0.386 0.239 0.173 0.136 0.112	38.73
(2B)	1 .365 2.730 4.095 5. 460 6.825	0.997	1.25	0.369 0.266 0.163 0.127 0.104	39.03
(1C)	1 .308 2.616 3.924 5. 231 6.231	0.997	1.25	0.379 0.234 0.169 0.132 0.109	39.03

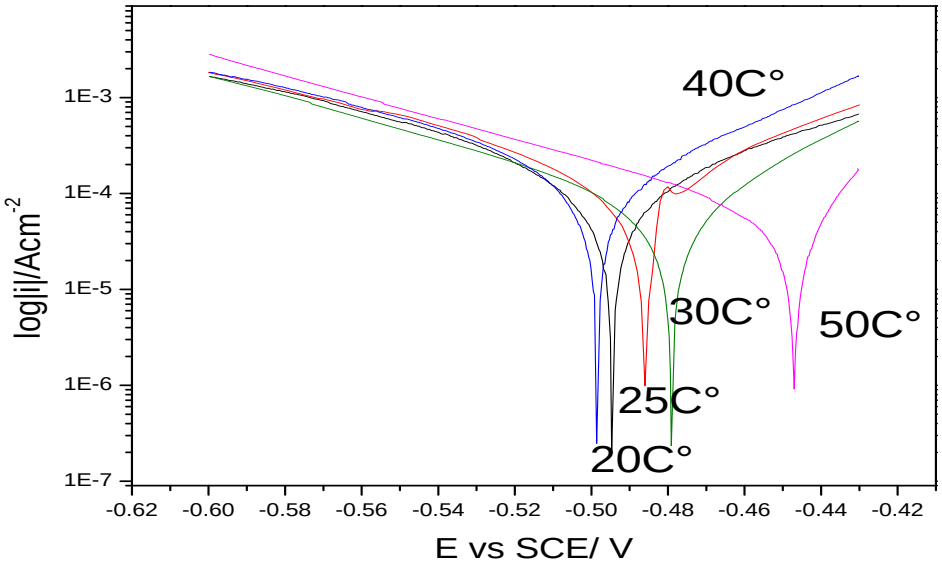
- قيم R^2 للمثبطات (1A)، (2A)، (1B) ، (2B) ، (1C) تقارب 1 واتباعها في الامتزاز نموذج Langmuir دلالة على تشكل طبقة وحيدة على سطح المعدن و حجزها معظم المراكز الفعالة [14] .
- قيم $Kads \leq 100\ M^{-1}$ وترتفع بزيادة تركيز المثبطات معناه تشكل طبقة قوية امتزت على السطح [15] .

- قيم $0 < K_L < 1$ محصورة بين 0 و 1 معناه كل النماذج حققت الامتزاز [16]، [17] .
- قيمة ΔG_{ads} محصورة بين KJ/mol (-38.47 ، -39.03) على حسب الآبحاث السابقة [18] . حدث امتزاز تلقائي للمثبطات (1A)،(2A)، (1B) ، (2B) على سطح المعدن تباين بين الكميائي و الفيزيائي، لكن يغلب عليه الامتزاز الكيميائي ناتج عن البنية الفراغية و حجم الجزئ والامتزاز القوي للأيون المرافق (I^-) الذي ينشأ شريط حامي وتغطية جيدة للسطح أضف الى سلبية السطح بامتزاز Cl^- الذي يحفز على امتزاز الكاتيون [3] ، [14] [19] .

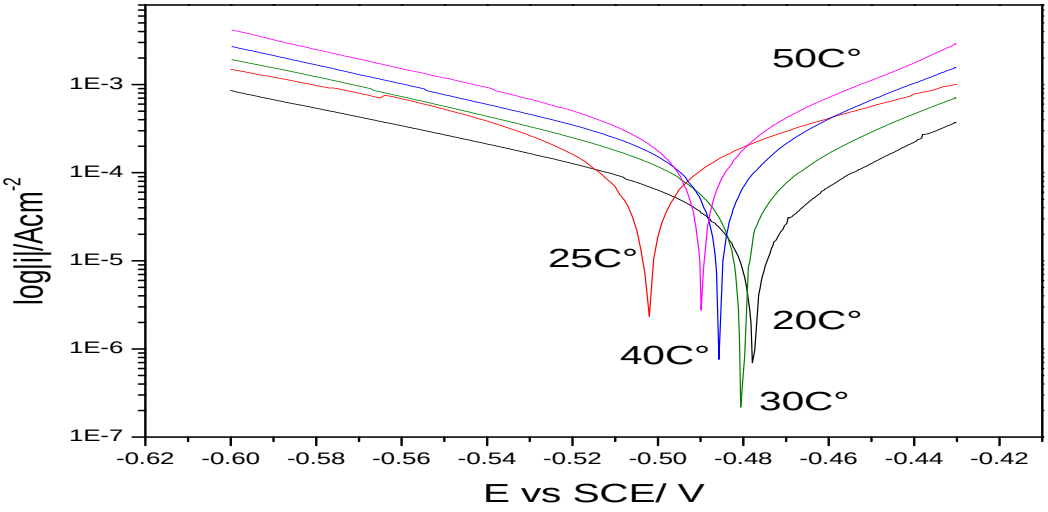
6.V.تأثير درجة الحرارة :

درجة الحرارة هي أحد العوامل المؤثرة على سرعة التآكل ، ولقد ارتأينا في هذه الدراسة معرفة ما مدى تأثيرها على سرعة تآكل الفولاذ المدروس سابقا بعد تغيير الوسط المدروس الى HCl 1M .

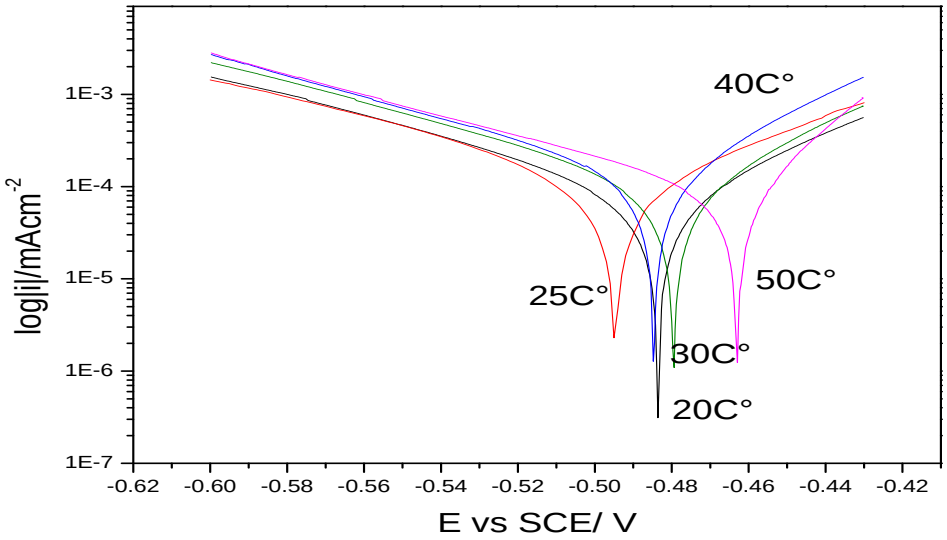
رسمنا منحنيات الاستقطاب في مجال حراري من 20°C الى 50°C بوجود وبعدم وجود المثبطات (1A)،(2A)، (1B) ، (2B) . كما هو موضح في صور المنحنيات الموالية التي تبين تأثير درجة الحرارة على منحنيات الأنودية و الكاتودية لتآكل الفولاذ في الوسط الحامضي HCl 1M للتراكيز 2.972 $\times 10^{-5}$ M ، 2.842 $\times 10^{-5}$ M ، 2.852 $\times 10^{-5}$ M و 2.730 $\times 10^{-5}$ M للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)، (2B) ، (1C) على الترتيب .



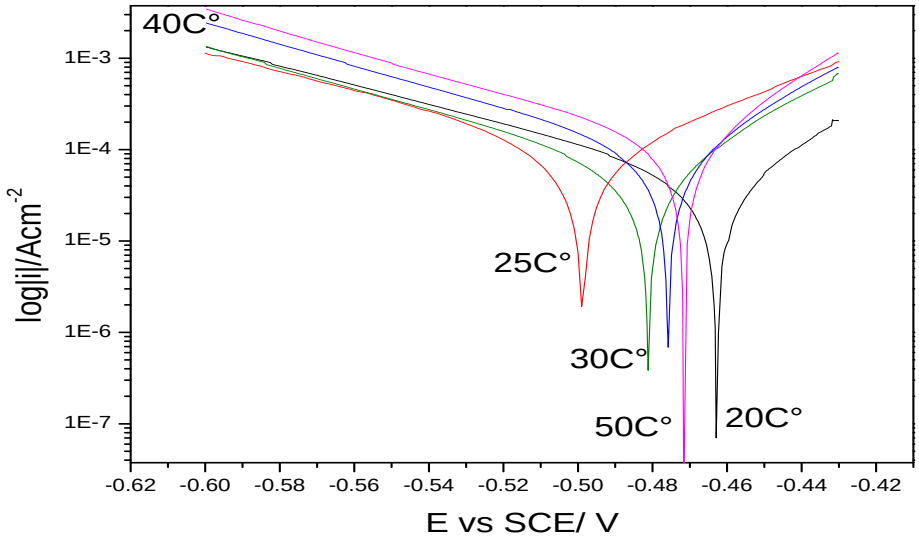
الشكل.22. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ الكاربوني في HCl 1M للتركيز 2.972×10^{-5} M من المثبط (1A)



الشكل .23. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في HCl 1M للتركيز 2.842×10^{-5} M من المثبط (2A)



الشكل.24. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في HCl 1M للتركيز 2.852×10^{-5} M من المثبط (1B)



الشكل.25. تأثير درجة الحرارة على منحنيات الاستقطاب الأنودية و الكاتودية للفولاذ في HCl 1M للتركيز 2.730×10^{-5} M من المثبط (2B)

من المنحنيات (22–25) يمكننا أن نلاحظ:

– شدة كثافة التيار تتزايد في المجال الحراري 20°C الى 50°C مع بلوغ أقصى قيمة عند 50°C كما نلاحظ توازي منحنيات الجهة الكاتودية و هذا دلالة على أن ارجاع الهيدروجين مراقب من التفاعل النشط .

– كمون التآكل للفولاذ (E_{corr}) ينزاح الى الجهة الكاتودية مع زيادة درجة الحرارة من 20°C الى 50°C في الوسط الحامضي HCl 1M بوجود و بعدم وجود المثبطات .

– زيادة فاعلية التثبيط R (%) بزيادة تركيز المركبات الملحية المرافقة للمركبات ثنائي ثيول ثيون (1A) ، (2A) ، (1B) ، (2B) بزيادة درجة الحرارة في المجال من 20°C الى 50°C.

– المثبطات أكثر فاعلية في ارتفاع درجة الحرارة [15].

قيم شدة كثافة التيار (i_{cor})، كمون التآكل للفولاذ (E_{corr})، نسبة التغطية (θ) و معدل تثبيط R (%) للمثبطات (1A)، (2A)، (1B) ، (2B) دونت في الجداول الآتية :

الجدول.6. تأثير درجة الحرارة على المثبط (1A) في الوسط الحامضي HCl 1M

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	icor ($mA.cm^{-2}$)	Ecorr vs SCE(mV)	التركيز المثبط (10^{-5} M)	T°C
//	//	-79.8	62.6	0.304	-491.1	HCl 1M	20
0. 5643	56.43	-60.7	62.0	0.132	-486.3	1.486	
0. 6202	62.02	-78.6	84.8	0.115	-495.8	2.972	
0. 8500	85.00	-65.9	54.7	0.045	-484.3	4.458	
0. 9280	92.80	-47.7	37.4	0.021	-490.4	5.944	
0.9662	96.62	-55.3	45.2	0.010	-487.2	7.430	
//	//	-84.5	63.9	0.568	-488.2	HCl 1M	25
0.6421	64.21	-89.7	75.5	0.203	-491.9	1.486	
0. 8473	84.73	-65.6	53.5	0.086	-490.6	2.972	
0. 8621	86.21	-88.3	89.9	0.078	-495.9	4.458	
0. 8840	88.40	-85.7	79.8	0.065	-505.7	5.944	
0. 9190	91.90	-83.1	85.7	0.046	-508.8	7.430	
//	//	-99.7	88.1	0.728	-487.8	HCl 1M	30
0.9002	90.02	-46.5	34.7	0.072	-468.9	1.486	
0. 9234	92.34	-69.9	48.4	0.055	-480.4	2.972	
0. 9120	91.20	-57.5	61.8	0.061	-503.7	4.458	
0.9336	93.36	-37.7	39.6	0.048	-506.2	5.944	
0. 9344	93.44	-54.3	57.5	0.047	-510.1	7.430	
//	///	-68.3	53.6	0.838	-476.2	HCl 1M	40
0. 8023	80.23	-57.0	50.8	0.165	-481.9	1,486	
0.9423	94.24	-26.5	30.5	0.046	-500.1	2,972	
0.9843	98.43	41.5-	32.3	0.013	-460.0	4,458	
0.9945	99.45	-36.0	34.3	0.045	-479.4	5,944	
0.9990	99.90	-39.8	19.9	0.009	-481.6	7,430	
//	///	48.8-	42.6	1.250	-468.8	HCl 1M	50
0. 9192	91.92	-67.2	28.7	0.101	-474.4	1.486	
0.9868	98.68	-21.3	14.5	0.016	-448.0	2.972	
0.9931	99.31	-46.2	16.5	0.0086	-461.0	4.458	
0.9935	99.35	-58.8	13.3	0.0081	-474.6	5.944	
0.9969	**99.69**	**-22.7**	**16.5**	**0.0037**	**-492.0**	**7.430**	

الجدول . 7. تأثير درجة الحرارة على المثبط (2A) في الوسط الحامضي HCl 1M

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{cor} mA/cm^2	E_{corr}vs SCE (mV)	التركيز المثبط (10^{-5} M)	T°C
///	///	-79.8	62.6	0.304	-491.1	HCl 1M	20
0.8546	85.46	-65.8	35.1	0.044	-479.6	1.421	
0.9138	91.38	-57.8	40.7	0.026	-478.8	2.842	
0.9245	92.45	-64.3	47.5	0.023	-486.8	4.263	
0.9110	91.10	-63.7	53.1	0.026	-498.6	5.684	
0.9357	93.57	-45.5	41.2	0.019	-509.1	7.104	
///	///	-84.5	63.9	0.568	-488.2	HCl 1M	25
0.5656	56.56	-90.8	71.5	0.247	-496.6	1.421	
0.7670	76.70	-80.3	81.3	0.133	-505.3	2.842	
0.9071	90.71	-58.3	59.1	0.052	-502.2	4.263	
0.8697	86.97	- 94.7	76.9	0.074	- 505.7	5.684	
0.9667	96.27	-65.3	75.6	0.021	-525.1	7.104	
///	///	-99.7	88.1	0.727	-487.8	HCl 1M	30
0, 8439	84.39	-63.6	43.7	0.114	-477.4	1.421	
0, 9045	90.45	-70.2	49.8	0.069	-482.0	2.842	
0, 9169	91.69	-77.8	50.2	0.060	-484.8	4.263	
0,9566	95.66	-74.2	46.9	0.031	-497.5	5.684	
0,9757	97.57	-44.2	37.4	0.017	-505.7	7.104	
///	///	-68.3	53.6	0.838	-476.2	HCl 1M	40
0.7580	75.80	-71.4	37.3	0.202	-477.9	1.421	
0.8353	83.53	-84.1	52.4	0.138	-486.9	2.842	
0.8697	86.97	-94.2	62.1	0.109	-495.8	4.263	
0.9457	94.57	-78.4	39.0	0.045	-490.2	5.684	
0.9722	97.22	-44.0	29.8	0.023	-0.304	7.104	
///	///	-48.8	42.6	1.250	-468.8	HCl 1M	50
0.8050	80.50	-52.5	31.5	0.243	-488.6	1.421	
0.8603	86.03	-69.9	48.9	0.174	-490.8	2.842	
0.9652	96.52	-72.0	25.8	0.043	-480.5	4.263	
0.9674	96.74	-58.0	37.1	0.040	-490.2	5.684	
0.9727	97.27	-64.8	34.5	0.034	-507.7	7.104	

الجدول.8. تأثير درجة الحرارة على المثبط (1B) في الوسط الحامضي HCl 1M

θ	R (%)	bc (mVdec^{-1})	ba (mVdec^{-1})	i_{cor} mA/cm^2	E_{corr}vs SCE(mV)	التركيز المثبط (10^{-5} M)	T°C
////	////	-79.8	62.6	0.304	-491.1	HCl 1M	20
0.7002	70.02	-63.7	49.6	0.091	-485.2	1.427	
0.7508	75.08	-83.7	61.8	0.075	-485.0	2.853	
0.8769	87.69	-60.3	47.9	0.037	-487.9	4.280	
0.8991	89.91	-63.5	53.1	0.030	-494.1	5.706	
0.9179	91.79	-47.3	42.6	0.025	-504.0	7.133	
////	////	-84.5	63.9	0.568	-488.2	HCl 1M	25
0.6126	61.26	-95.5	69.8	0.220	-492.9	1.427	
0.8093	80.93	-88.1	73.8	0.108	-497.8	2.853	
0.8406	84.06	-85.0	81.8	0.090	-505.1	4.280	
0.8783	87.83	-80.6	54.1	0.069	-510.4	5.706	
0.9103	91.03	-94.1	74.6	0.051	-515.0	7.133	
////	////	-99.7	88.1	0.727	-487.8	HCl 1M	30
0.6827	86.27	-52.0	35.3	0.099	-469.9	1.427	
0.8972	89.72	-69.6	48.6	0.074	-480.7	2.853	
0.9543	95.43	-71.2	44.0	0.033	-485.8	4.280	
0.9671	96.71	-54.5	42.4	0.023	-493.3	5.706	
0.9738	97.38	-41.8	33.6	0.019	-492.2	7.133	
////	////	-683	53.6	0.838	-476.2	HCl 1M	40
0.7127	71.27	-74.3	74.3	0.240	-482.4	1.427	
0.7717	77.17	-72.8	45.7	0.105	-485.9	2.853	
0.8697	86.97	-72.7	45.6	0.078	-492.5	4.280	
0.9765	97.65	-67.4	31.3	0.019	-498.3	5.706	
0.9771	97.71	-62.5	25.7	0.019	-509.5	7.133	
////	////	-48.4	42.6	1.250	-468.8	HCl 1M	50
0.8970	89.70	-48.6	24.0	0.133	-464.0	1.427	
0.9548	95.48	-57.9	26.6	0.067	-464.3	2.853	
0.9606	96.06	-72.7	34.0	0.049	-483.7	4.280	
0.9760	97.60	-62.5	22.1	0.029	-495.7	5.706	
0.9797	97.97	-59.0	16.5	0.025	-503.2	7.133	

الجدول.9. تأثير درجة الحرارة على المثبط (2B) في الوسط الحامضي HCl 1M

θ	R (%)	bc ($mVdec^{-1}$)	ba ($mVdec^{-1}$)	i_{cor} mA/cm^2	E_{corr}vs SCE(mV)	التركيز المثبط (10^{-5} M)	T°C
////	////	-79.8	62.6	0.304	-491.1	HCl 1M	20
8258.0	82.58	-56.4	40.9	0.053	-472.6	365.1	
9179.0	91.79	-52.1	35.4	0.025	-464.1	730.2	
9109. 0	91.09	-58.6	43.4	0.027	-479.9	095.4	
9272.0	92.72	-55.0	41.4	0.022	-481.5	460.5	
9573.0	95.73	-34.5	33.6	0.013	-497.8	6.825	
////	////	-84.5	63.9	0.568	-488.2	HCl 1M	25
6345.0	63.45	-91.6	67.8	0.208	-487.4	365.1	
8449.0	84.49	-85.9	68.4	0.088	-501.8	730.2	
8745. 0	87.45	-94.2	61.7	0.071	-497.2	095.4	
9142. 0	91.42	- 93.3	60.2	0.048	-500.9	460.5	
9554. 0	95.54	-60.6	61.2	0.025	-512.4	6.825	
////	////	-99.7	88.1	0.727	-487.8	HCl 1M	30
8720.0	87.20	-55.1	39.6	0.093	-472.9	365.1	
9302.0	93.02	-78.0	46.9	0.050	-482.4	730.2	
9602.0	96.02	-75.2	47.1	0.028	-488.7	095.4	
9750.0	97.50	-78.2	43.2	0.018	-495.6	460.5	
9758. 0	97.58	-60.9	42.2	0.015	-489.4	6.825	
////	////	-68.3	53.6	0.838	-476.2	HCl 1M	40
8606.0	86.06	-51.2	34.6	0.116	-469.8	365.1	
9230.0	92.30	-75.8	41.3	0.064	-477.2	730.2	
9378. 0	93.78	-80.6	43.9	0.052	-481.9	095.4	
9597.0	95.97	-76.7	39.1	0.033	-480.5	460.5	
9758. 0	97.58	-75.6	21.8	0.020	-493.2	6.825	
////	////	-48.4	42.6	1.250	-468.8	HCl 1M	50
9002.0	90.02	-64.8	22.3	0.124	-462.1	365.1	
9309.0	93.09	-77.5	36.8	0.086	-473.0	730.2	
9691.0	96.91	-77.7	33.1	0.038	-472.0	095.4	
9812.0	98.12	-46.5	23.3	0.023	-484.7	460.5	
9886.0	98.86	-60.2	20.2	0.014	-489.2	6.825	

للتأكد من السلوك التثبيطي وتفاعل المركبات في الوسط الشاهد و طبيعة الطبقة المتشكلة على السطح، ومع عدم توفير المجهر الالكتروني (MEB). لجأنا الى استعمال مجهر ضوئي من نوع Zeiss ، ملاحظاتنا تمت قبل و بعد كل تجربة تقريبا في وجود و غياب المثبطات . فلوحظ عند أول استعمال تشكل طبقة وحيدة على السطح تدل على حدوث تأكل منتظم و كانت بقية الصور ممتلة كالتالي

قبل	25°C	20°C	30°C	40°C	50°C

الصور. 1.صور المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة في HCl 1M

من خلال صور المجهر الضوئي التي كانت بتكبير 20 الف مرة نلاحظ أن تأثير الحمض على الفولاذ الكاربوني X52 كان واضحا حيث تأثر السطح كلما زادت درجة الحرارة .

يتم الترابط بين سرعة التآكل و درجة الحرارة وفق علاقة Arrhenius التالية [6] :

$$icor = K exp\left(\frac{-Ea}{R}\right) \quad .....(6)$$

أما أنتروبي و أنتالبي التنشيط حسبتا انطلاقا من العلاقة المكافئة Arrhenius التالية:

$$icor = \frac{RT}{hN} \exp\left(\frac{\Delta S°_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H°_a}{RT}\right) \quad ... ...(7)$$

حيث :

R : ثابت الغازات

h: ثابت بلانك

N: عدد أفوقادرو

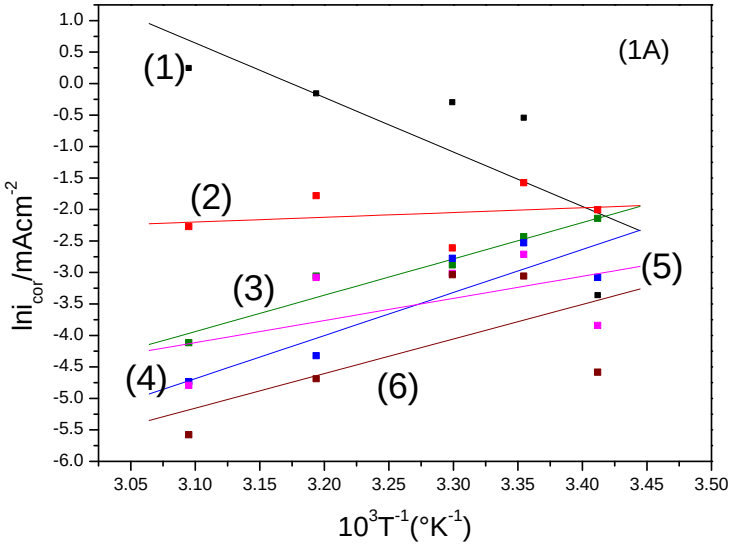
$\Delta H°_a$: أنتالبية التنشيط

$\Delta S°_a$: أنتروبي التنشيط

- قيمة (Ea) HCl 1M أكبر من قيمتها بزيادة تركيز وجود المثبطات وهذا لامتزاز هذه الأخيرة على سطح المعدن، كما أنها أكبر من قيمتها بزيادة درجة الحرارة وذلك لتشكل حاجز طاقوي قوي بين المثبط والسطح يزداد بزيادة تركيز المثبط في الوسط وهذا ما يحفز على امتزاز كيميائي كما يتوضح

من خلال زيادة فاعلية التثبيط (%) R للمثبطات الملحية (1A) ، (2A) ، (2B) ، (1B) ، بزيادة درجة الحرارة في المجال من 20°C الى 50°C . هذه نتائج موافقة لعدة أبحاث سابقة في الوسط HCl [21] .

- قيم $(\Delta H°_a)$ تتزايد في تواجد المثبطات باشارة موجبة للمثبط (1A) وهذا دلالة على أن تفاعل التآكل ماص للحرارة و تأكسد المعدن بطئ و باشارة سالبة للتراكيز الثلاثة الأولى للمثبطين (2B) ، (1B) و المثبط (2A) أي التفاعل ناشر للحرارة [22] .
- قيم $(\Delta S°_a)$ سالبة في تواجد المثبطات نتيجة وجود معقدات نشطة على السطح تميل الى التشكل بدل التفكك لتكون طبقة مستقرة [23] ، [21] . في غياب ووجود تراكيز المثبطات (1A) (2A) ، (1C) ، (1B) و (2B)

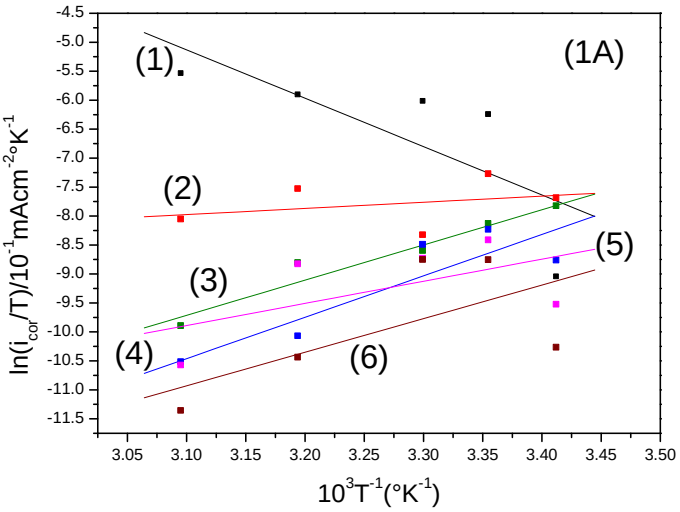


. 1. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1) : HCl 1M ، (2): 1.486×10^{-5} M + HCl 1M ، (3) : 972×10^{-5} + HCl 1M

2 .M ، (4) : 4.458×10^{-5} M + HCl 1M ، (5) : 5.944×10^{-5} M+ HCl 1M ،

(6) 7.430×10^{-5} M+ HCl 1M

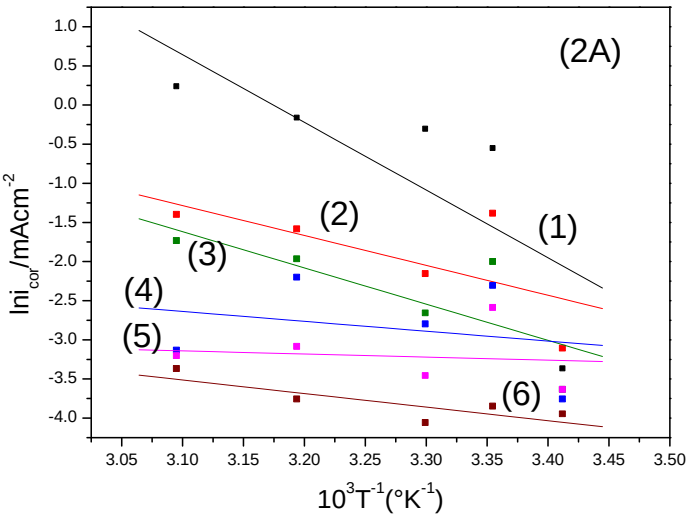


. 2.منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :

(1) : HCl 1M ، (2): HCl 1M + 1.486×10^{-5} M ، (3) : HCl 1M + 972×10^{-5}

2.M ، (4) : HCl 1M + 4.458×10^{-5} M ، (5) : HCl 1M + 5.944×10^{-5} M ،

(6) HCl 1M + 7.430×10^{-5} M

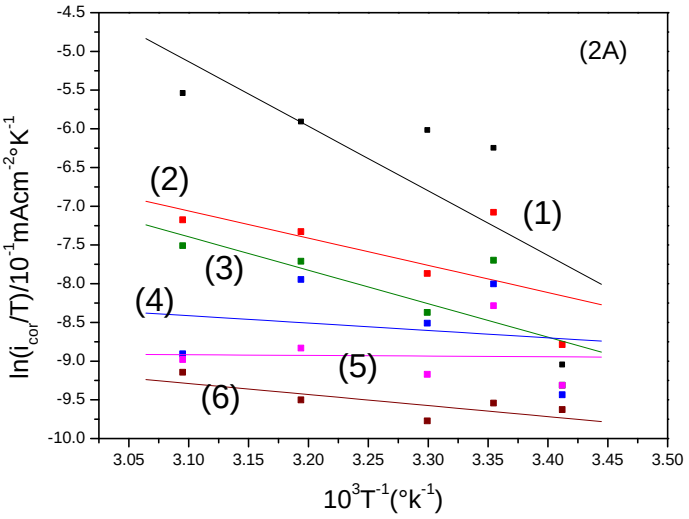


. 3. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1): HCl 1M ، (2): HCl 1M + 1.421×10^{-5} M ، (3) : HCl 1M + 842×10^{-5}

2.M ، (4) : HCl 1M + 4.263×10^{-5} M ، (5) : HCl 1M + 5.684×10^{-5} M ،

(6): HCl 1M + 7.104×10^{-5}M

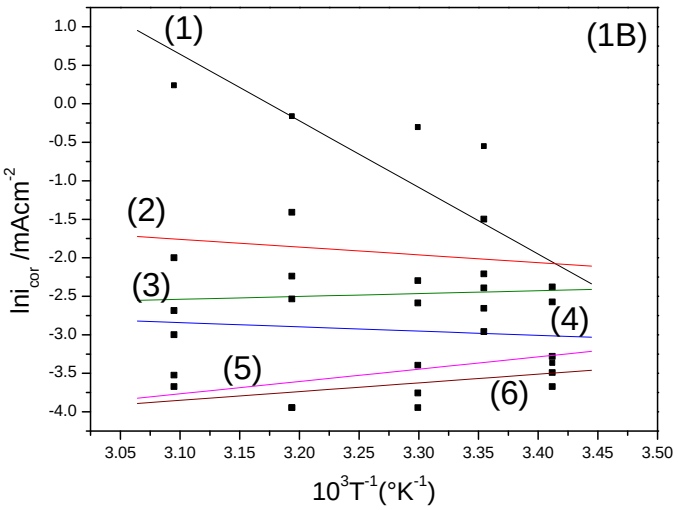


. 4. منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل:

(1): HCl 1M ، (2): 1.421×10^{-5} M+ HCl 1M ، (3): 842×10^{-5} + HCl 1M

، (4): 4.263×10^{-5} M + HCl 1M ، (5): 5.684×10^{-5} M+ HCl 1M ، 2.M

(6): 7.104×10^{-5} M+ HCl 1M

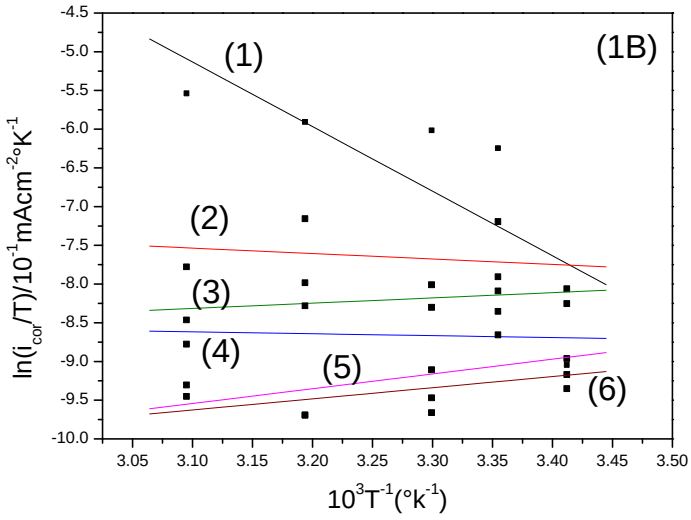


. 5. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1): HCl 1M، (2): 1.427×10^{-5} M+ HCl 1M ، (3): 853×10^{-5} + HCl 1M

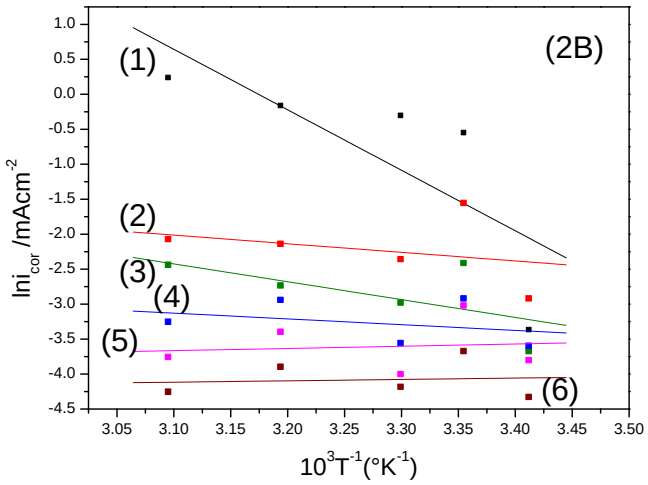
، (4): 4.280×10^{-5} M + HCl 1M ، (5): 5.706×10^{-5} M+ HCl 1M ، 2.M

(6): 7.133×10^{-5} M+ HCl 1M



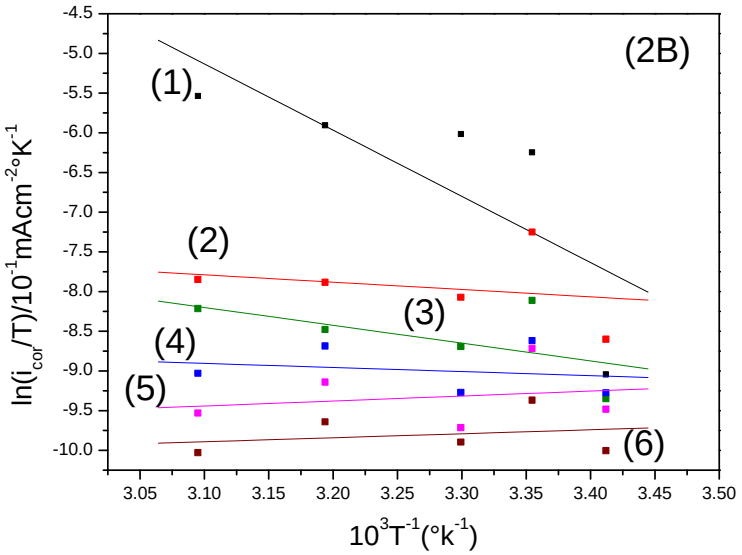
6. منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل :

(1) : HCl 1M ، (2): 1.427×10^{-5} M+ HCl 1M ، (3) : 853×10^{-5} + HCl 1M ، (4) : 4.280×10^{-5} M + HCl 1M ، 2.M ، (5) : 5.706×10^{-5} M+ HCl 1M ، (6) : 7.133×10^{-5} M+ HCl 1M



7. منحنى Arrhenius المحسوب انطلاقا من كثافة تيار التآكل في :

(1) : HCl 1M ، (2): 1.365×10^{-5} M+ HCl 1M ، (3) : 2.730×10^{-5} M+ HCl 1M ، (4) : 4.095×10^{-5} M + HCl 1M ، (5) : 5.460×10^{-5} M+ HCl 1M ، (6) : 6.825×10^{-5} M+ HCl 1M



8.منحنى تغير $\ln(i_{cor}/T)$ بدلالة مقلوب الحرارة من أجل:

(1) : HCl 1M ، (2): 1.365×10^{-5} M+ HCl 1M ، (3) : 730×10^{-5} + HCl 1M

2.M ، (4) : 4.095×10^{-5} M + HCl 1M ، (5) : 5.460×10^{-5} M+ HCl 1M ،

(6) : 6.825×10^{-5}M+ HCl 1M

الجدول .14. طاقات التنشيط $\Delta H°_a$، $\Delta Sa°$ Ea للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط HCl 1M

$(\Delta S°_a)$ (J.mol-1)	$\Delta H°_a$ (J.mol-1)	Ea (J.mol-1)	تركيز المثبط (10^{-5} M)
-25.275	-69.351	71.903	HCl 1M
		(1A)	
-291.173	8.830	269. -6	1.486
-434.848	50.94	933.-47	2.972
-468.605	59.390	-56.829	4.458
-378.841	31.761	-29.200	5.944
-437.226	48.207	-45.646	430.7
		(2A)	
-165.791	-29.200	31.753	1.421
-147.748	-35.902	38.454	2.842
-242.916	-7.923	10.484	4.263
-269.389	-0.723	3.284	5.684
-238.044	-11.839	14.400	7.104
		(1B)	
-242.035	-5.836	8.389	1.427
-284.189	-5.653	-3.092	2.853
-262.821	-2.037	4.597	4.280
-326.011	15.855	-13.303	5.706
-314.620	11.956	-9.395	7.133
		(2B)	
-238.459	-7. 674	10.235	1.365
-207.862	-18.657	21.210	2.730
-258.248	- 4.281	6.834	4.095
-292.171	5.196	- 2.644	5.460
-292.670	4.173	- 1.613	6.825

(1A) ، (2B) ، (1B) ، (2A) اتبعت و حققت نموذج Langmuir

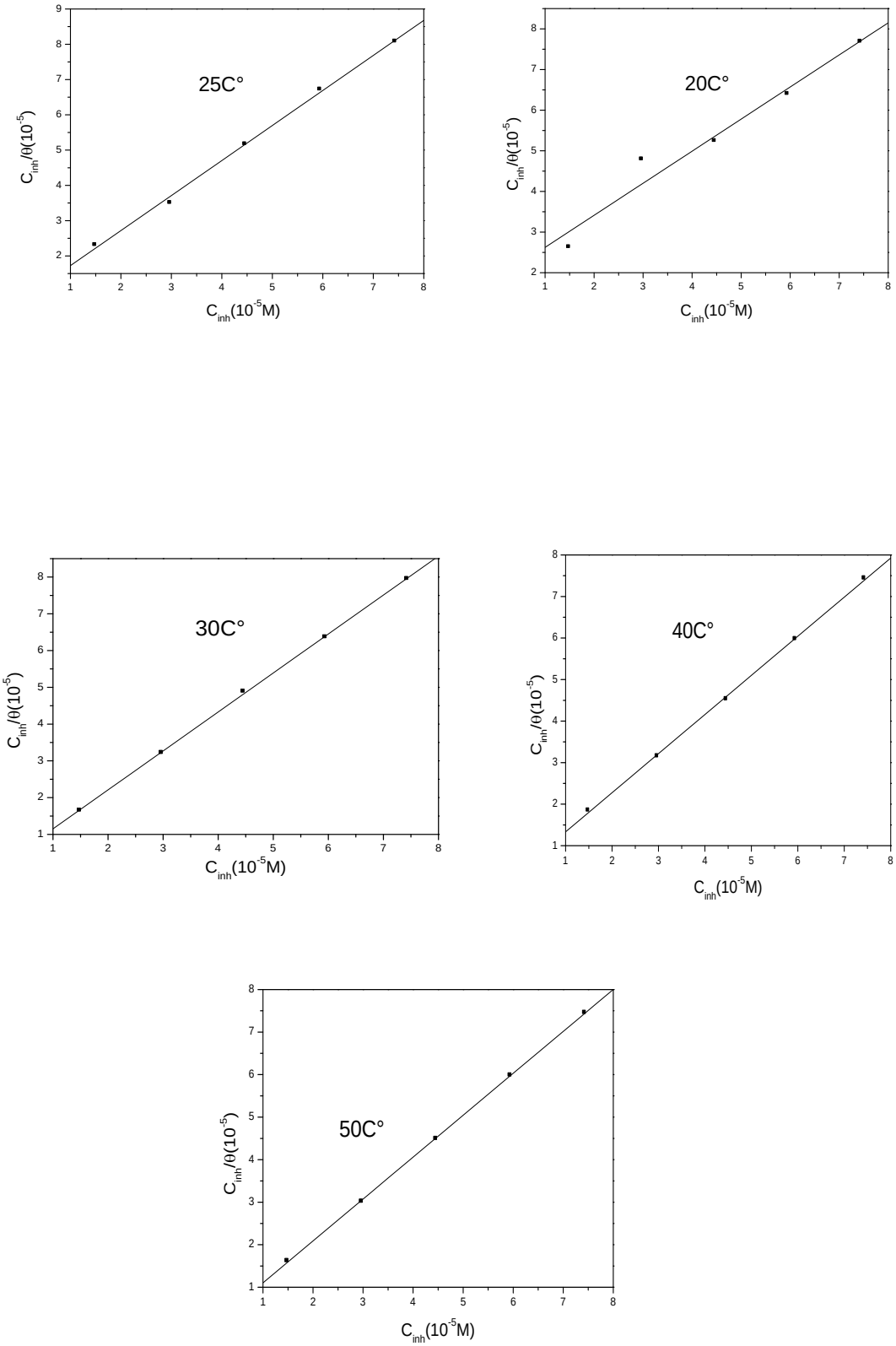
7.V. ايزوتارم الامتزاز لمختلف درجات الحرارة :

درسنا مختلف تراكيز (1A) ، (2B) ، (1B) ، (2A) في درجات حرارة مختلفة وبعدة نماذج امتزاز متنوعة لحساب قيمة ثابت الامتزاز k_{ads} و المقادير الترموديناميكية (ΔG_{ads}، ΔH_{ads}، ΔS_{ads} .

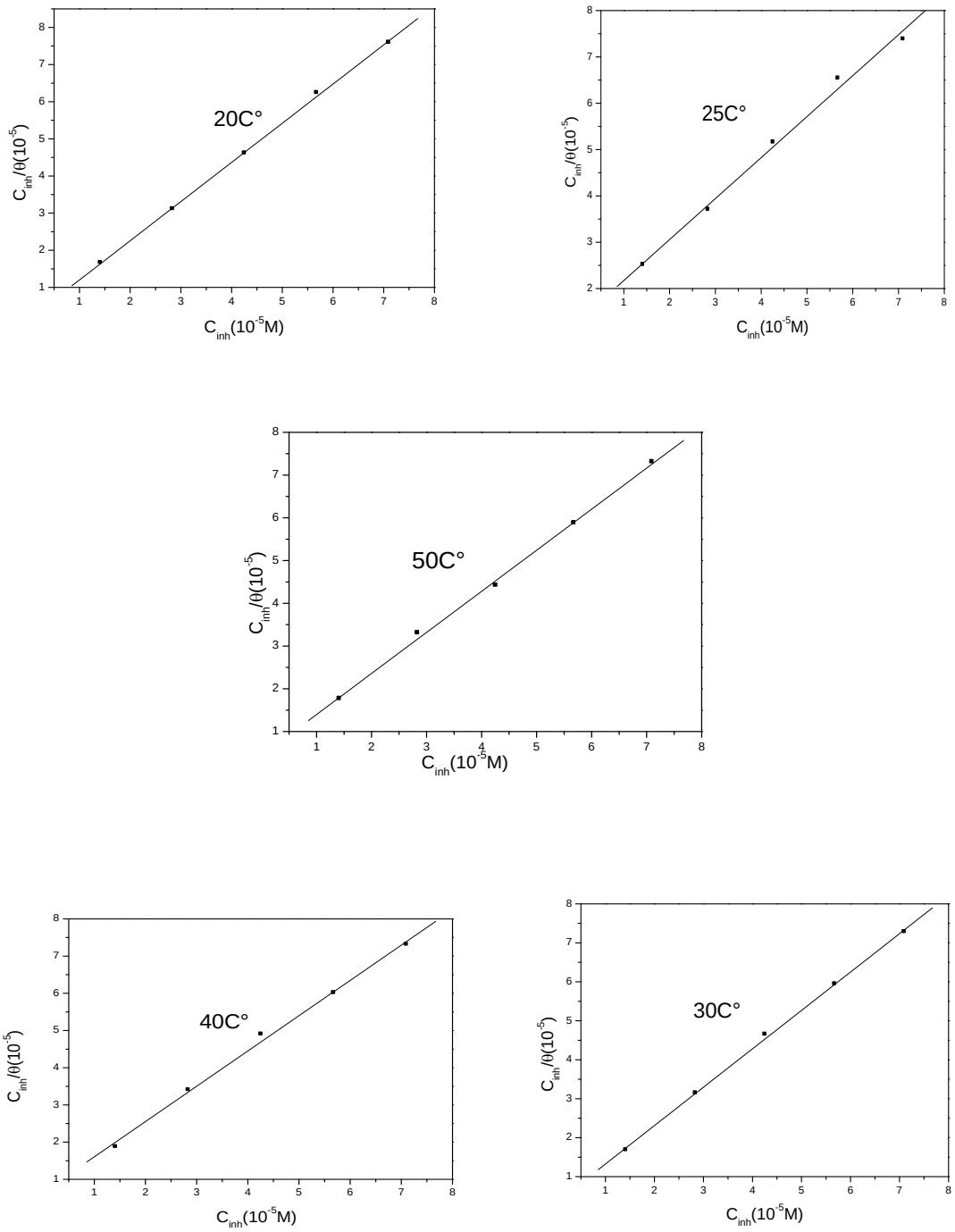
)بتحديد معامل الارتباط (R^2) الذي يقارب 1 بناءا على النموذج الملائم و المقبول للايزوتارم الامتزاز.

الجدول .15 . قيم معامل الارتباط (R^2) لنماذج ايزوتارم الامتزاز للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة للمثبطات (1A)، (2A) ، (2B) ، (1B)

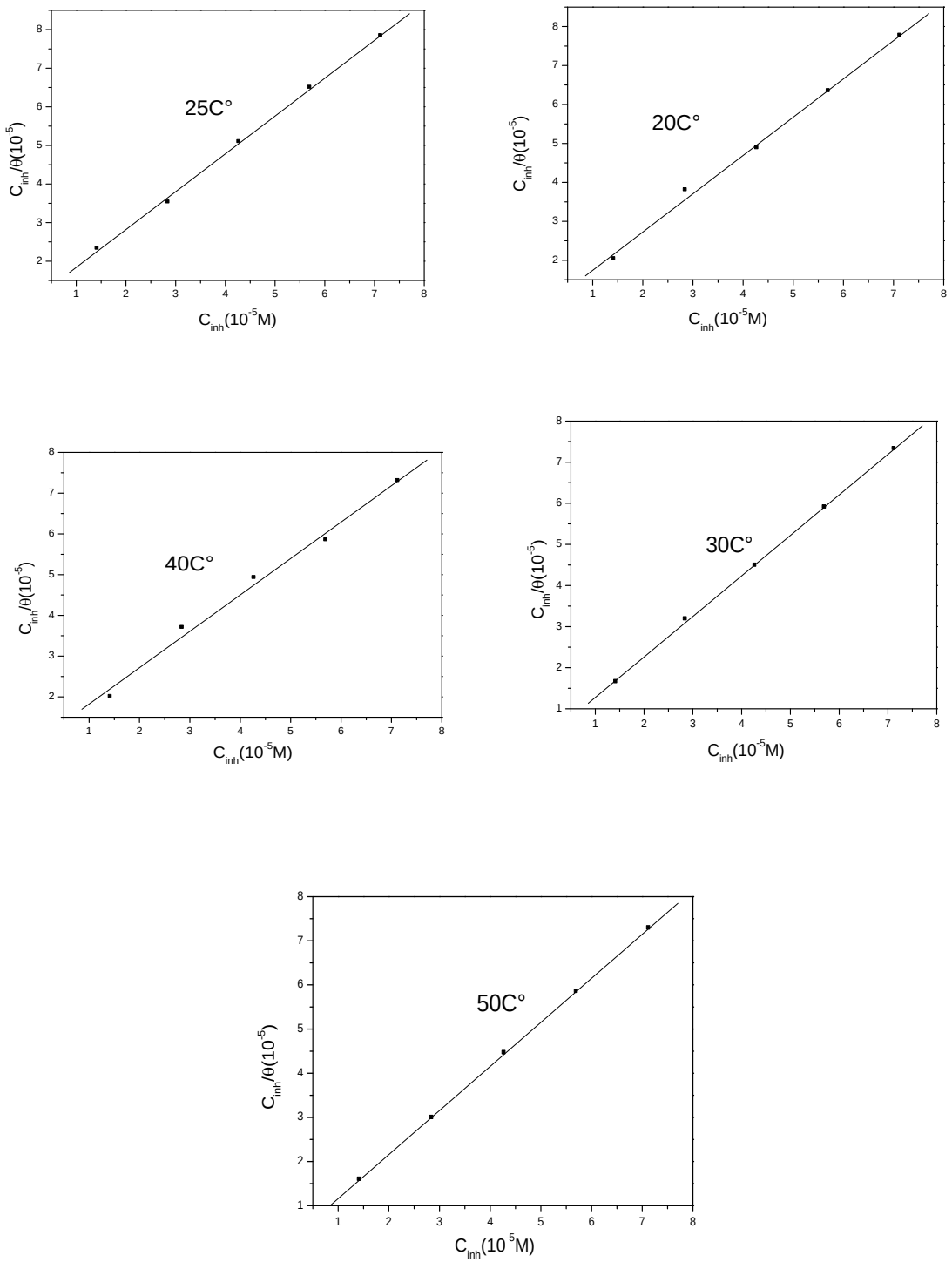
(المثبط)	(T°C)	نموذج الامتزاز Langmuir
		R^2
(1A)	20	962.0
	25	997.0
	30	999.0
	40	999.0
	50	999.0
(2A)	20	999.0
	25	993.0
	30	999.0
	40	996.0
	50	998.0
(1B)	20	995.0
	25	998.0
	30	999.0
	40	990.0
	50	999.0
(2B)	20	999.0
	25	997.0
	30	999.0
	40	999.0
	50	999.0



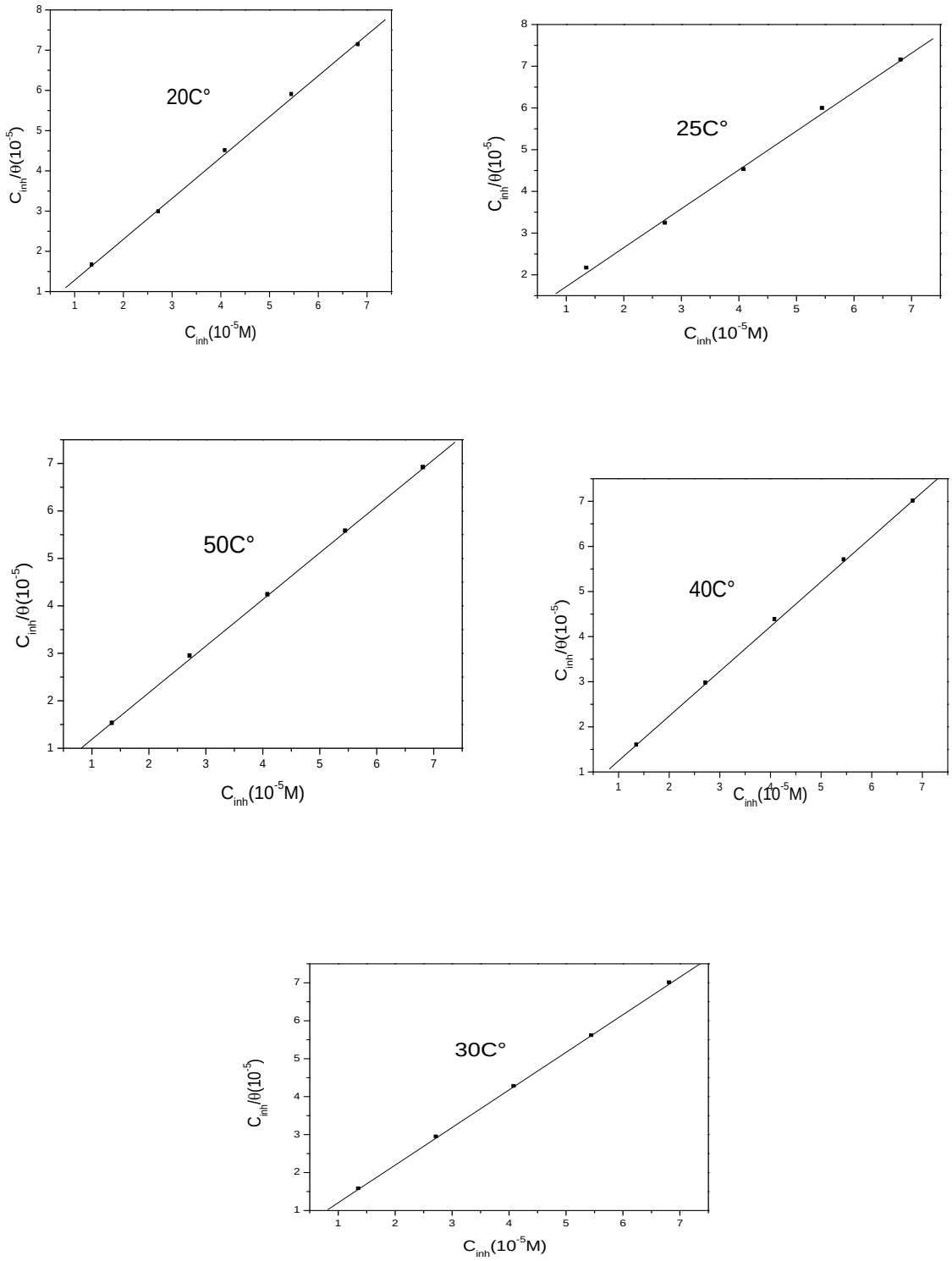
الشكل .26.ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (1A)



الشكل .27.ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (2A)



الشكل .28.ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (1B)



الشكل .29.ايزوتارم الامتزاز Langmuir للفولاذ الكاربوني X52 في HCl 1M في مختلف درجات الحرارة بتواجد المركب (2B)

8.V.المقادير الترموديناميكية الامتزاز :

من منحنى الامتزاز نستنتج قيم k_{ads} الذي من خلاله نحسب ونستنتج قيم ΔG_{ads} ، ΔH_{ads} و ΔS_{ads} كما حسبناها في الفصول السابقة كما يلي :

الجدول.16. المقادير الترموديناميكية ΔG_{ads} ، ΔH_{ads} ، ΔS_{ads} و K_{ads} للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط HCl 1M في غياب ووجود تراكيز المثبطات (1A) ، (2B) (1B) ، (2A)

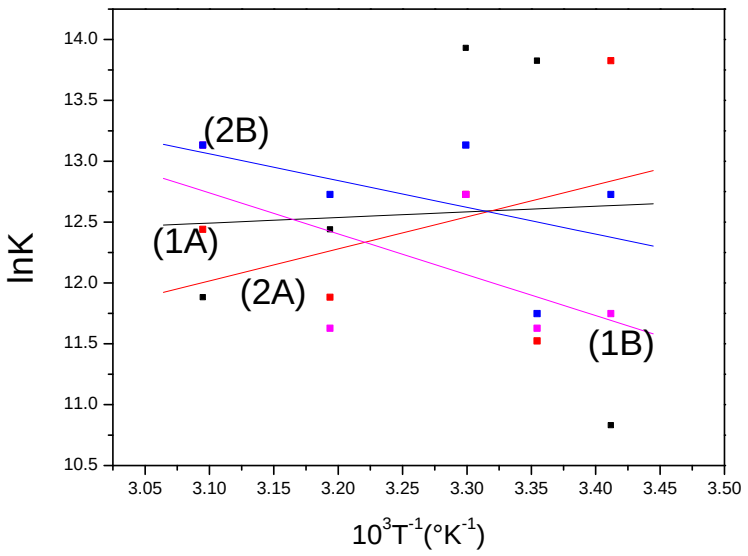
ΔS_{ads} J/mol	ΔH_{ads} J/mol	ΔG_{ads} KJ/mol	$K_{ads}*10^5$ L/mol	R^2	T°C
(1A)					
91.808	-3.824	-36.759	0.5	0.962	20
		-44.182	10	0.997	25
		-45.443	11.1	0.999	30
		-40.747	2.5	0.999	40
		-39.361	1.43	0.999	50
(2A)					
31.969	-21.867	-44.182	10	0.999	20
		-38.477	1	0.993	25
		-41.460	3.33	0.999	30
		-39.361	1.43	0.996	40
		-40.747	2.5	0.998	50
(1B)					
192.331	27.920	-39.030	1.25	0.995	20
		-38.738	1.11	0.998	25
		-41,460	3.33	0.999	30
		-38.738	1.11	0.990	40
		-42.465	5	0.999	50
(2B)					
165.059	18.275	-41.460	3.33	0.999	20
		-39.030	1.25	0.997	25
		-42.465	5	0.999	30
		-41.460	3.33	0.999	40
		-42.465	5	0.999	50

- سلبية ΔG_{ads} تبين أن **التفاعل تلقائي** والمثبطات (1A) ، (1B) ، (2B) ، (2A)
- شكلت طبقة وحيدة على السطح [24].
- قيمة ΔG_{ads} محصورة بين KJ/mol (-36.759 ، -45.443) حدث امتزاز على سطح المعدن ، يغلب عليه الامتزاز الكيميائي [25] ، [26] .
- $(\Delta H_{ads}) > 0$ للمثبطين (1B)، (2B) وهي على الترتيب

18.275 J/mol ، 27. 920 J/mol تدل على تفاعل امتزاز ماص للحرارة ناتج عن امتزاز كيميائي وأن المعدن يتأكسد بصعوبة و 21 .824 J/mol ، 3. 867 J/mol− للمثبطين (1A)، (2A) على الترتيب . اللذان يدلان على تفاعل امتزاز ناشر للحرارة ناتج عن أحد أنواع الامتزاز الفيزيائي ، الكميائي أو المختلط [27] ، [15] 192.331 J/mol ; 165.059 J/mol .

- $(\Delta S_{ads}) > 0$ للمثبطات (1A) ، (2A) ، (2B) ، (1B) حيث كانت قيمها

91. 808 J/mol ، 31. 969 J/mol و 192.331 J/mol ، 165.059 J/mol على الترتيب. ناتجة عن تفاعل نشط وتشكل معقدات نشطة على السطح [28] . كما أن قيمتها تزداد بزيادة قوة تجاذب جزيئات المثبطات مع السطح [29] .



9. منحنى Van 't Hoff للوسط HCl 1M + تراكيز المثبطات (1A) ، (1B) ، (2A)، (2B)

9.V. دراسة العلاقة الكمية (بنية الجزئ – فعالية التآكل) لمشتقاتها من الأملاح في الوسط HCl 1M

1.9.V. المبدأ :

مبدأ طريقة QSAR كما تدل هذه الكلمة و ذلك بوضع علاقة رياضية تربط بصفة كمية الخصائص الجزيئية و الالكترونية التي تسمى (مواصفات) مع (نشاطية بيولوجية، سمية خصائص فيزيوكميائية...الخ) لأجل سلسلة من المركبات الكيميائية المتشابهة، و يكون الشكل العام للنموذج كما يلي:

(8)... نشاطية = تا (مواصفات)

ان ارتباط تغيرات الفعالية البيولوجية لبعض الجزيئات مع خصائصها البنيوية يسمح لنا بتعيين قيم الخصائص التي ترافق فعالية أعظمية و هكذا نتوقع فعالية الجزيئات التي لم تصنع بعد.

مصداقية نموذج QSAR تعتمد على اختيار الخصائص.

يوجد العديد من أقسام المواصفات الجزيئية النظرية مثل المواصفات البنيوية، الطاقوية، الالكترونية، الفراغية والهيدروفوبية.

المواصفات الجزيئية الأكثر دراسة التي يمكن أن ترتبط بخصائص المركبات مشتقات ثنائي ثيول ثيون من الأملاح و التي حسبت ببرنامج hyerchem 8 هي :

EHOMO : طاقة الأربتال الجزيئي الأعلى المشغول الموضح باللون الآخضر.

ELUMO طاقة الأربتال الجزيئي الأدنى الفارغ الموضح باللون الوردي.

μ: عزم ثنائي القطب للجزئي

C_{inh} : تركيز المثبط

الأوكسيجين :الأحمر

اليود : باللون الأحمر

الكبريت : باللون الأصفر

الكاربون : باللون الأخضر

الهيدروجين : باللون الرمادي

في هذه الدراسة أدخلنا نتائج تجريبية تحصلنا عليها في تقدير الخصائص المثبطة لتآكل الفولاذ الكاربوني X52 والتي أشرنا لها بـ : R (%) (مردود التثبيط) انطلاقا من نتائج الطريقة الالكتروكيميائية الأولى (Tafel) وRt من نتائج مطيافية الممانعة حيث الوسط الاكال هو محلول HCl 1M .

2.9.V. وسائل تحليل المعطيات :

استعملنا نموذج التراجع الخطي متعدد المتغيرات (MLR) في دراسة العلاقة الكمية بنية الجزئ – فعالية تثبيط التآكل عن طريق برنامج إحصائي Origin Pro 8.0 لمشتقاتها الملحية فتحصلنا على النموذج التالي:

- **نتائج طريقة (Tafel):**

باستعمال طريقة النموذج المتعدد المتغيرات الخطي نحصل على المعادلة التالية:

R %= -700 + 109,38077µ -198,34151 HOMO + 990,52744 LUMO + 1,81159E7 Cin..(9)

03515 (DF = 4,1).R^2 = 0.99 F= 6687

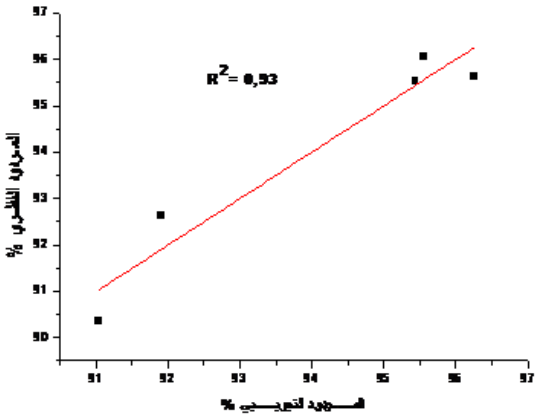
- نلاحظ أن مردود التثبيط يرتبط ايجابيا مع تركيز المثبط و بمعامل كبير جدا 1.81159E7 نفس الشئ بالنسبة للعزم ثنائي القطب حيث كلما كان المثبط قطبي جدا كلما أعطى مردود تثبيط عالي ينطبق هذا التعليل على أملاح ثنائي ثيول ثيون ذات الايون مثيل السلفات التي تملك عزم ثنائي قطب في حدود 14Deby و 15 Deby.
- أما فيما يخص طاقات الأربتالات المشغولة HOMO و الشاغرة LUMO فيتضح جليا مدى الارتباط بينهما و مردود التثبيط وهذا ما يؤكد أن المثبط المانح للالكترونات له القدرة على تشكيل طبقة امتزاز على سطح المعدن مما يقلل من أثر التآكل .

الجدول 17. المردود التجريبي و النظري و المعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقاتها ثنائي ثيول ثيون من الأملاح في الوسط HCl 1M

المثبط	تركيز المثبط	LUMO	HOMO	μ	R % النظري	R % التجريبي
(1A)	7.43E-5	-3.972	-9.105	14.4	92.62177	91.91
(1B)	7.133 E-5	-4.022	-9.03	15.46	90.35907	91.04
(1C)	6.539 E-5	-2.39	-8.242	3.141	95.53634	95.44
(2A)	7.104E-5	-2.378	-8.626	1.401	95.61831	96.26
(2B)	6.825E-5	-2.356	-8.605	1.706	96.06242	95.55

الجدول 18. الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (Tafel)

	μ	HOMO	LUMO	تركيز المثبط
μ	1	-0.46637	0.99982	0.91646
HOMO	-0.46637	1	-0.46863	-0.07448
LUMO	0.99982	-0.46863	1	0.91579
تركيز المثبط	0.91646	-0.07448	0.91579	1



الشكل 30 . منحنى تغير المردود التجربي و المردود النظري المحسوب بطريقة MLR لمشتقات ثنائي ثيول ثيون من الأملاح في الوسط HCl 1M

أملاح ثنائي ثيول ثيون لديها كثافة الكترونية عالية حول ذرات الكبريت و الأوكسجين مما يؤدي إلى طاقات تفاعل عالية مع السطوح المعدنية ، فقدرة التثبيط تتغير خطيا مع قيم العزم ثنائي القطب المحسوب بطريقة PM3 حيث أملاح السلفات (1B ، 1A) لها عزم ثنائي القطب كبير (Deby 14.56 ، Deby15.46) على الترتيب و بالتالي أعطت مردود عالي في حدود 97 % بالنسبة (2A) أخيرا بالنسبة لطاقة LUMO فإنها ترتبط عكسيا مع مردود التثبيط و منه يمكننا القول أن هذه الجزيئات كلما كانت لها كهروسالبية قليلة أعطت قدرة تثبيطية جيدة.

- **نتائج طريقة مطيافية الممانعة :**

باستعمال طريقة النموذج المتعدد المتغيرات الخطي نحصل على المعادلة التالية:

$$1/Rt\% = 0.9 - 0,13882\mu + 0,23181HOMO - 1,24874\ LUMO - 23485,46701Cinh \ldots\ldots(10)$$

$$F = 258\ 32636\ (DF = 4,1).R^2 = 0.999$$

- نلاحظ أن مردود التثبيط يرتبط مع تركيز المثبط و بمعامل كبير جدا 23485.46701 - نفس الشئ بالنسبة للعزم ثنائي القطب حيث كلما كان المثبط قطبي جدا كلما أعطى مردود تثبيط عالي ينطبق هذا التعليل على أملاح ثنائي ثيول ثيون ذات الأيون مثيل السلفات التي تملك عزم ثنائي قطب في حدود 14.4Deby و 15.46 Deby .

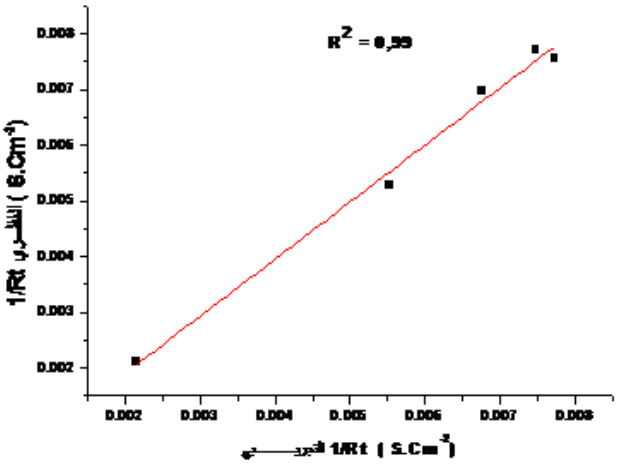
أما فيما يخص طاقات الأربتالات المشغولة HOMO و الشاغرة LUMO فتملك نفس التفسير السابق .

الجدول . 19. قيم 1/ Rt التجريبية و النظرية و المعاملات الكيميائية الكوانتية لمشتقات ثنائي ثيول ثيون من مشتقاتها من الأملاح في الوسط HCl 1M

المثبط	تركيز المثبط	LUMO	HOMO	μ	1/Rtالنظري	1/Rtالتجريبي
(1A)	7.43E-5	−3.972	−9.105	14.4	0.00524	0.0055
(1B)	7.133 E-5	−4.022	−9.03	15.46	0.00765	0.0074
(1C)	6.539 E-5	−2.39	−8.242	3.141	0.00206	0.0021
(2A)	7.104E-5	−2.378	−8.626	1.401	0.00694	0.0067
(2B)	6.825E-5	−2.356	−8.605	1.706	0.00751	0.0077

الجدول. 20. الارتباطات بين مختلف المتغيرات الكوانتية و التركيز حسب (نتائج مطيافية الممانعة)

	μ	HOMO	LUMO	تركيز المثبط
μ	1	-0.46637	0.99982	0.91646
HOMO	-0.46637	1	-0.46863	-0.07448
LUMO	0.99982	-0.46863	1	0.91579
تركيز المثبط	0.91646	-0.07448	0.91579	1



الشكل .31. منحنى تغير قيم 1/ Rt التجريبية و النظريةالمحسوب بطريقة MLR لمشتقات ثنائي ثيول ثيون من الأملاح في الوسط HCl 1M

نلاحظ في هذه الدراسة أن الفعالية التثبيطية مرتبطة بطاقة HOMO للجزئ و التي تشير إلى الخاصية المانحة للالكترونات بفضل ذرات الكبريت والأوكسيجين مما يسمح بامتزاز كيميائي قوي على السطح المعدن . كما أن مردود التثبيط يرتبط عكسيا بتركيز المثبط حيث وصل

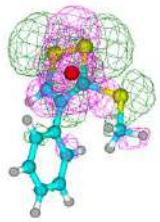
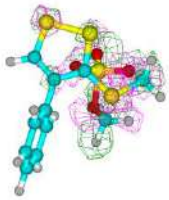
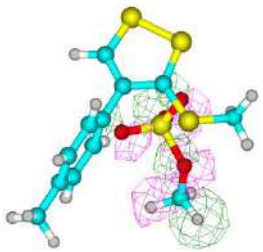
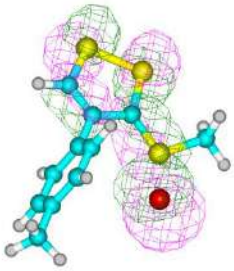
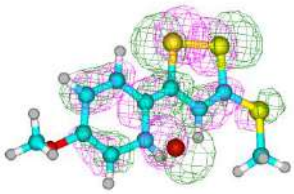
معامل الارتباط $R^2 = 0.99$.

3.9.V. تأثير الخصائص البنيوية على القدرة التثبيط:

في هذه الدراسة نلاحظ أن الفعالية التثبيطية مرتبطة بطاقة HOMO للجزئي و التي تشير إلى الخاصية المانحة للالكترونات بفضل ذرات الكبريت و الأوكسيجين . من خلال برنامج hyperchem نستطيع أن نرى توزيع الكثافة الالكترونية LUMO و HOMO التي تتوضع بشدة على ذرات الكبريت في

حلقة الثنائي ثيول ثيون و الأيون المرافق خاصة في أملاح السلفات و تكون موزعة جزئيا على كامل الجزئ كما يتجسد في الجدول الموالي حيث أن هذا التوزيع يسمح بامتزاز كيميائي قوي للأربتالات المانحة للمحط d للمعدن.

الجدول . 21. الأربتالات الطاقوية للمثبطات [(1A) ، (1C) ، (2B) ، (1B) ، (2A)]

توزيع الكثافة الالكترونية LUMO وHOMO	
 [2A]	 [1A]
 [1B]	 [2B]
 [1C]	

10.V.الخلاصة :

تعتبر المركبات [(1A) ، (1C) ، (2B) ، (1B) ، (2A)] مثبطات ممتازة وفعالة في الوسط HCl 1M أفضل من الوسط H_2SO_4 حيث فاق أعلى معدل تثبيط 95.5% و معامل الارتباط لايزوتارم الامتزاز Langmuir $R^2 = 0.99$ كما كانت قيمة $\Delta G_{ad\,s}$ محصورة بين KJ/mol (-36.36 ، -39.03) . انزياح كمون التآكل لمختلف تراكيز المثبطات في الجهة الكاتودية بالنسبة لكمون الشاهد . التأثير بدرجة الحرارة في المجال من 20°C الى 50°C، أدى الى زيادة الفعالية و تحسين المردود الذي وصل الى 99.9 % .

المراجع الاتينية :

[1] Saratha R., Priya S. V. et Thilagavathy P.; *E-Journal of Chemistry* **6(3)** pp 792 (2009).

[2] Abdel-Rehima S. S., Khaled K. F. et Al-Mobarak N. A.; *Arabian Journal of Chemistry* **4** pp 336 (2011).

[3] Ansari K. R., Quraishi M. A., Eno P. et Ebenso E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 12872 (2013).

[4] Hmimou J., Rochdi A., Touir R., Touhami M. E., Rifi E. H., El Hallaoui A., Anouar A. et Chebab D.; *J. Mater. Environ. Sci.* **3(3)** pp 548 (2012).

[5] Bentiss F., Jama Ch., Mernaria B., El Attaria H., El Kadia L., Lebrini M., Traisnel M. et Lagrenée M.; *Corrosion Science* **51** pp 1630 (2009).

[6] Kumar Singh A., Kumar Singh A. et Ebenso Eno E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** pp 358 (2014).

[7] Faustin M., Lebrini M., Robert F. et Roos C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** pp 999 (2011).

[8] Lebrini M., Robert F. et Roos C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **5** pp 1702 (2010).

[9] Zarrok H., Saddik R., Oudda H., Hammouti B., El Midaoui A., Zarrouk A., Benchat N. et Ebn Touhami M.; *Der Pharma Chemica* **3 (5)** pp 278 (2013).

[10] Bentiss F., Lebrini M., Chihib N- E., Abdalah M., Jama C., Lagrenée M., Al-Deyab S. S. et Hammouti B.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3953-3952 (2012).

[11] Kumar Singh A. et Ebenso Eno E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 1097-1098 (2013).

[12] Shukla S. K**.**, Singh A**.** K**.** et Quraishi M. A.; Int. *J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3385 (2012).

[13] Bouklah M ., Hammouti B.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **24** pp 462-466 (2006).

[14] Ji1 G., Shukla S. K ., Ebenso E. E. et Prakash R .; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 10881-10884 (2013).

[15] Ahamad I., Prasad R. et Quraishi M. A.; *J. Corrosion Science* **52** pp 1472–1481 (2010).

[16] Lrabia L., Benali O. et Harek Y.; *Materials Letters* **61** pp 3288-3290 (2007).

[17] Benali O., Larabi L., Mekelleche S. M., Harek Y.; *J. Mater. Sci.* **41** pp 7070-7071 (2006).

[18] Shukla S. K., Murulana L. C. et Ebenso Eno E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** pp 4293 (2011).

[19] Olusola J. O., Oluseyi A. K., Kehinde O. O., Olayinka A. O. et Oluwatosin J. M.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **27(5)** pp 593-595 (2009).

[20] Lebrini M., Traisnel M., Lagrenée M**.**, Mernaric B. et Bentiss F.; *Corrosion Science* **50** pp 475-477 (2008).

[21] Refat M. H. et Zaafarany I. A.; *Materials* **6** pp 2445 (2013).

[22] Bhan Verma Ch., Quraishi M. A. et Ebenso E. E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 12899 (2013).

[23] Zaafarany I. A.; *Int. J. Corros. Scale Inhib.* **3** pp 20 (2014).

[24] Labjara N., El Hajjajia S., Lebrini M., Serghini Idrissia M., Jama C., Bentiss F.; *J. Mater. Environ. Sci.* **2(4)** pp 309 (2011).

[25] Helen Y. S., Rahim A. A., Saad B., Saleh M. I. et Bothi Raja P.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** pp 842 (2014).

[26] Eddy N. O., Odoemelam S. A. et Mbaba A. J.; *African Journal of Pure and Applied Chemistry* **2(12)** pp 137 (2008).
[27] Ehteram A. N.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2** pp 1009 (2007).
[28] Kumar Shukla S., Kumar Singh A. et Quraishi M. A.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3385 (2012).
[29] Zarrok H., Zarrouk A., Salghi R., Ebn Touhami M., Oudda H., Hammouti B., Touir R., Bentiss F. et Al-deyab S. S .; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 6027 (2013).

خاتمة

انصب الاهتمام في هذه الدراسة على تحضير مجموعة من المركبات العضوية بها ثلاث ذرات كبريت تسمى و 2,1 – ثنائي ثيول–3– ثيون مستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة أريل أو مجموعة ميثوكسي فينول. ومشتقاتها من الأملاح 1, 2 – ثنائي ثيو ليليوم بها الأيون المرافق اليود (I^-) أو سلفات المثيل ($CH_3SO_4^-$) وهي (A)، (B)، (C)، (1A)، (1B)، (2A)، (2B)، (1C) على الترتيب حددنا صيغتها عن طريق لونها، درجة الانصهار وطيف IR.

ثم درسنا فاعليتها التثبيطية لتآكل قطعة فولاذ كاربوني X52 في الأوساط الحامضية التالية (éthanol 12 % + H_2SO_4 20 %)، H_2SO_4 20% ، HCl 1M باستعمال الطريقة الكلاسيكية كطريقة فقدان الوزن باستثناء المركب(C) والطريقة الالكتروكيميائية الثابتة كطريقة منحنيات الاستقطاب ورسم منحنى Tafel والطريقة المتغيرة كمطيافية الممانعة الالكتروكيميائية عند كمون التآكل، حسبنا سرعة التآكل لقطعة الفولاذ في وجود وغياب المركبات السابقة ومردود التثبيط عند كل تركيز. و من أجل تصنيف ومعرفة طبيعة امتزاز المركبات على السطح لجأنا لدراسة ايزوتارم الامتزاز عن طريق FloryHuggins، Frumkin و Freundlish، El-Alwado ، Temkin، Langmuir و حسبنا في كل مرة معامل الارتباط R^2 و K_{ads} ، K_L الذي كانت قيمه محصورة بين 0 و 1 أي أن كل النماذج حققت الامتزاز. فكانت النتائج المتحصل عليها كما يلي :

أ. **في الوسط (éthanol 12% + H_2SO_4 20 %) :**

من خلال طريقة فقدان الوزن أثبت أن المركبين

4 – فنيل –2,1– ثنائي ثيول – 3 – ثيون (A)، 4– بارا–طوليل–2,1– ثنائي ثيول– 3– ثيون (B)، مثبطات و فاعليتهم التثبيطية وصلت إلى 98.55% للمثبط (A) و 89.20 % للمثبط (B). أما عن طريقة منحنيات الاستقطاب ورسم منحنى Tafel فكانت الفاعلية التثبيطية تتناسب طرديا مع زيادة تركيز المثبط و عكسيا مع سرعة التآكل كما أن وجود هذه المثبطات أدى إلى إزاحة كاتودية لكمون التآكل حيث وصل المردود إلى 96.65 % المثبط (A) و 84.92 % للمثبط (B) أما المثبط (C) فكانت 82.15 %. بالنسبة لامتزاز المثبط (A) حقق ايزوتارم Langmuir بقيم : ($R^2 = 0.983$، $K_{ads} = 50000L/mol$) , المثبط (B) حقق Freundlish بقيم (R^2 .878 = 0، $K_{ads} = 20000L/mol$) و المثبط (C) حقق Frumkin بقيم ($R^2 = 0.732$ ، $K_{ads} = 33,33 \times 10^5$ L/mol). أما طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية فقد أكد الامتزاز بتشكل طبقة وحيدة على السطح عن طريق منحنى Nyquits فكان مردود المثبط (A) 96.53 %، المثبط (B) 93.68 % و المثبط (C) 83.59 %. وهذا ما يبين فعالية المثبط (A) بالطرق الثلاثة.

ب. **في الوسط (H_2SO_4 20%)**

من خلال طريقة فقدان الوزن أثبت أن المركبات

3- مثيل ثيو-4- فنيل-2,1- ثنائي ثيو ليليوم الأيون المرافق ($CH_3SO_4^-$)(1A)

3- مثيل ثيو-4- فنيل-2,1- ثنائي ثيو ليليوم الأيون المرافق (I^-) (2A)

3- مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1- ثنائي ثيوليليوم الأيون المرافق ($CH_3SO_4^-$) (1B)

3- مثيل ثيو-4-بارا-طوليل-2,1- ثنائي ثيوليليوم الأيون المرافق (I^-) (2B)

3- مثيل ثيو -5-ميثوكسي فنيل -2,1- ثنائي ثيوليليوم الأيون المرافق (I^-) (1C) مثبطات حيث اضافتهم في الوسط تؤدي إلى نقصان سرعة التآكل بزيادة تركيزهم. حيث وصل معدل التثبيط للمثبط (1A) 93.70 %، المثبط (2A) 87.82 %، المثبط (1B) 87.67% و المثبطين (2B)، (1C) كانتا 81.20 %، 98.35 % على الترتيب. أما عن طريقة منحنيات الاستقطاب ورسم منحنى Tafel وجود هذه المثبطات أدى إلى إزاحة كاتودية لكمون التآكل حيث وصل المردود إلى 94.22%، 95.42 %، 97.11%، 96.34 %، 94.16 %. و جميعها حققت ايزوتارم Langmuir بقيم

($K_{ads} = 33333,33L/mol.$ ،$R^2 = 0.996$)،

($K_{ads} = 100000L/mol$ ، $R^2 = 0.993$)،

($K_{ads} = 2500000L/mol$ ،$R^2 = 0.996$)،

($K_{ads} = 100000L/mol$ ،$R^2 = 0.991$)،

($K_{ads} = 100000L/mol$ ، $R^2 = 0.987$) للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)، (2B)، (1C) على الترتيب. كما أثر تواجد هذه المثبطات على منحنى Nyquits حيث تشكلت أنصاف دوائر يزداد نصف قطرها بزيادة تركيزهم في الوسط وبتزايد نسبة تثبيطهم كالتالي :

94.41%، 96.30 %، 96.45 %، 96.59 %، 98.97 %. للمثبطات (2B)، (2A)، (1A)، (1B)، (1C) على الترتيب. وهذا ماأكد أن امتزاز المثبطات كان امتزاز كيميائي على سطح قطعة الفولاذ. ولتحسين مردود التثبيط و تحقيق فعل التنافس، أضفنا كميات مختلفة من المركب KI (g/l 0.01 - 0.09 g/l) إلى 5 mg/l من المثبطات السابقة لدرا سة تنافس الأيون I^- مع المثبطات الملحية و تأثيره على زيادة فعالية التثبيط حيث ارتفعت نسبة التثبيط من 30 % - 81 % عند 5 mg/l من المركب الملحي إلى 93 % في وجود المركب KI.

ج. في الوسط (1M HCl) :

من خلال دراسة الفاعلية التثبيطية (1A)، (2A)، (1B)، (2B)، (1C) بطريقة فقدان الوزن. أثبتت النتائج أن لها فاعلية جيدة حيث، بلغت نسبة تثبيط المثبط (1A) 97.02 %، أما المثبط (2A) فبلغت 95.92 % ، المثبط (1C) 98 .53 % و المثبطين (1B) و (2B) فقد كانت نسبة التثبيط 69 .87 % و 36 .93 % على الترتيب.

أما من الطريقة الالكتروكيميائية الثابتة الفاعلية التثبيطية كانت جد معتبرة حيث وصلت إلى91. % 91، % 96.26 ، % 91.04 ، % 95.55 ، % 95 .44 للمثبطات (1A)، (2A)، (1B)، (2B) و(1C) على الترتيب. وتناسبت طرديا مع تركيزها في الوسط كما أنها أدت إلى ازاحة كاتودية للكمون وجميعها حققت ايزوتارم Langmuir بقيم ($R^2 \geq 0.993$). نتائج الطريقة الالكتروكيميائية المتغيرة كانت مماثلة لنتائج الطريقة الكلاسيكية حيث أن المثبط (1C) أكثر نجاعة وفعالية فقد وصل معدل تثبيطه إلى % 97.92 و المثبطات الباقية (1B)، (2B)، (1A)، (2A) % 92.54 ، % 92.79 ، % 93 .48 و% 94. 66 على الترتيب.

د. تأثير درجة الحرارة:

- **في الوسط (H_2SO_4 20 % + éthanol 12 %) :**

كان تأثير درجة الحرارة متذبذب حيث أثرت ايجابيا على المثبط (B) فقد تغير معدل تثبيطه من % 39 .74 عند 20°C إلى % 97 .80 عند 40°C و % 90 .60 عند 50°C و سلبا على المثبط (C) فقد تغير من % 98 .38 عند 20°C إلى % 93 .51 عند 40°C و59 %. 85 عند 50°C أما المثبط (A) فلم يتأثر حيث تغير مردوده من % 95 .20 عند 20°C إلى % 16. 95 عند 50°C. ΔG_{ads} و ΔH_{ads} و ΔS_{ads} و K_{ads}

- قيمة (E_a) للمركب (A) تناقصت مع زيادة تركيز المثبط بالنسبة لقيمة (E_a) للوسط معناه أن المثبط (A)امتز كيمائيا على عكس قيم (E_a) للمثبطين (B) و (C) التي كانت متذبذبة معناه أن المثبطين امتزا كيميائيا وفيزيائيا على حسب تركيزهما.

- قيمة $(\Delta S°_a) < 0$ معناه أن المعقدات النشطة المكونة للطبقة الممتزة تكون متحدة أكثر من متفرقة وهذا ما يزيد من نسبة التثبيط. وهذا ما يلاحظ بالنسبة لتراكيز المثبط (A)، المثبط (B) و المثبط (C). أما $(\Delta S°_a) > 0$ فان تفاعل الامتزاز غير عكوس.

- اذا كانت $(\Delta H°_a) < 0$ فان التفاعل ناشر للحرارة. بالنسبة (A) وهذا ما يؤثر سلبا على أكسدة المعدن ويجعلها صعبة. أما بالنسبة (B) و(C) فان قيمة $(\Delta H°_a)$ تباينت في قيمتها واشارتها بين السلب والإيجاب بالنسبة للوسط وهذا ما أدى إلى تباين امتزازالمثبطين بين الكيميائي والفيزيائي.

- قيم $(\Delta G_{ads}) < 0$ تدل على أن التفاعلات كانت تلقائية، وان الامتزاز متباين بين الفيزيائي و الكيميائي لكن يغلب عليه الكيميائي.

- قيم $(\Delta H_{ads}) > 0$ و $(\Delta S_{ads}) > 0$ بالنسبة للمثبط (A) أي أن تفاعل الامتزاز ماص للحرارة وكيميائي مع زيادة درجة الحرارة والطبقة المتشكلة أوالمعقد المتشكل غير ثابت على سطح المعدن حيث أنه يميل إلى التفكك.
- بالنسبة للمركبين (C) و (B) تفاعل الامتزازكان ماص للحرارة من أجل $\Delta H_{ads} > 0$ وناشر للحرارة من أجل $\Delta H_{ads} < 0$ على الترتيب مع زيادة درجة الحرارة، أضف إلى تشكيل معقدات غير مستقر ة على سطح المعدن على حسب اشارة $\Delta S_{ads} > 0$.
- استنتجنا بعد هذه الدراسة أن المركب (A) أكثر فاعلية و أحسن تثبيط من المركبين (B) و(C) كما أن مردوده التثبيطي لا يتأثر بدرجة الحرارة.

-

- **في الوسط (H_2SO_4 20 %) :**

أثرنا بدرجة الحرارة على التراكيز الأربعة الأولى للمركبات الملحية (1A)، (2A)، (1B)، (2B)، (1C) فانزاح كمون التآكل للفولاذ إلى الجهة الأنودية مع زيادة درجة الحرارة من 20°C إلى 50° C .ونقصت فاعلية التثبيط (%) R بزيادة تركيزها نقصان

المثبطات أكثر فاعلية في درجة الحرارة العادية

- معظم قيم (E_a) أقل من ($KJ.mol^{-1}$)80 هذا دلالة على حدوث امتزاز فيزيائي
- قيم $(\Delta H°_a) < 0$ في تواجد المثبطات و هذا دلالة على أن تفاعل التآكل ناشر للحرارة.
- قيم $(\Delta S°_a) > 0$ في تواجد المثبطات نتيجة وجود معقدات نشطة على السطح تميل إلى تفكك بدل التشكل $(\Delta H_{ads}) > 0$ للمركبات (1A)،(2B) ، (2A) تدل على تفاعل امتزاز ماص للحرارة ناتج عن امتزاز كيميائي وأن المعدن يتأكسد بصعوبة،لكن سالبة للمركبين (1C) ، (1B) على الترتيب اللذان يدلان على تفاعل امتزاز ناشر للحرارة ناتج عن أحد أنواع الامتزاز الفيزيائي، الكميائي أو المختلط.
- $(\Delta S_{ads}) > 0$ للمركبات (1A)،(2B) ، (2A) ناتجة عن زيادة جزيئات الماء في المحلول. وسالبة للمثبطين المتبقيين نتيجة تشكل معقدات مثل معقد مع الحديد أو مع جزيئات المثبط الموجودة في المحلول.

- **في الوسط (1M HCl):**

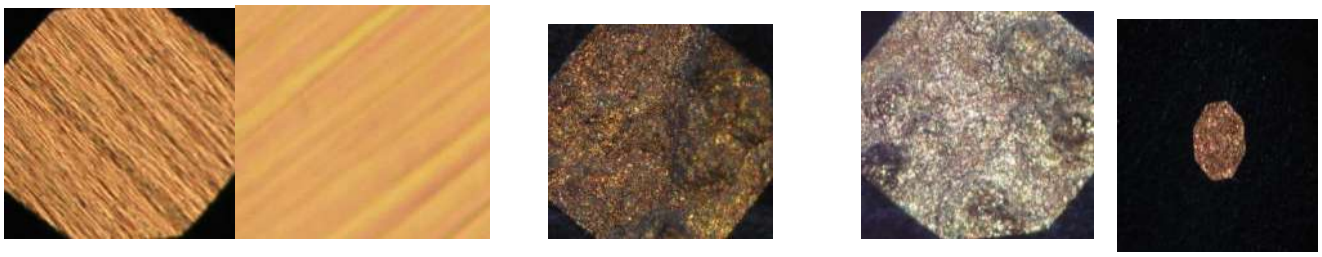
أثرنا بدرجة الحرارة على الأربعة تراكيز الأخيرة من المركبات (1A)، (2A)، (1B)، (2B)

- قيمة (E_a) HCl 1M أكبر من قيمتها بوجود المثبطات وهذا لامتزاز هذه الأخيرة على سطح المعدن، كما أنها أكبر من قيمتها بزيادة درجة الحرارة وذلك لتشكل حاجز طاقوي قوي بين المثبط والسطح يزداد بزيادة تركيز المثبط في الوسط وهذا ما يحفز على امتزاز كيميائي كما يتوضح من خلال زيادة فاعلية التثبيط (%) R للمثبطات الملحية (1A)،(2A)، (2B) ، (1B) بزيادة درجة الحرارة في المجال من 20°C إلى 50°C.
- قيم $(\Delta H°_a) > 0$ في تواجد المثبط (1A) وهذا دلالة على أن تفاعل التآكل ماص للحرارة و تأكسد المعدن بطئ و $(\Delta H°_a) < 0$ لمعظم تراكيز المثبطين (2B)، (1B) والمثبط (2A) أي التفاعل ناشر للحرارة.
- قيم $(\Delta S°_a) < 0$ في تواجد المثبطات نتيجة وجود معقدات نشطة على السطح تميل إلى التشكل.
- سلبية ΔG_{ads} معناه أن التفاعل تلقائي و المثبطات شكلت طبقة وحيدة على السطح.
- $(\Delta H_{ads}) > 0$ للمثبطين (1B)، (2B) تدل على تفاعل امتزاز ماص للحرارة ناتج عن امتزاز كيميائي وأن المعدن يتأكسد بصعوبة وسالبة للمثبطين (1A)، (2A) اللذان يدلان على تفاعل امتزاز ناشر للحرارة ناتج عن امتزاز مختلط.
- $(\Delta S_{ads}) > 0$ للمثبطات (1A)، (2B) ، (2A)، (1B) ناتجة عن تشكل معقدات نشطة على السطح كما أن قيمتها تزداد بزيادة قوة تجاذب جزيئات المثبطات مع السطح.

وللربط بين بنية جزئ المثبط و فعالية التثبيط أي فعالية التآكل اعتمدنا طريقة تحمل عدد من المتغيرات تجتمع تحت اسم QSAR لتوضيح قدرات المركبات على التثبيط وذلك بحساب LUMO و EHOMO للمركبات (A)، (B)، (C)، (1A)، (1B)، (2A)، (2B)، (1C) و المقادير الكمية لتوضيح الأربتالات الطاقوية لمعرفة مدى فعاليتها في الأوساط الحامضية. و لتأكد من النتائج المتحصل عليها بالطرق التجريبية الثلاثة السابقة، كما دعمنا هذه الدراسة بمجهر ضوئي من نوع Zeiss ذو تكبيرات مختلفة لتبيين حالة السطح قبل وبعد كل تجربة في وجود وغياب المثبطات.

ملاحق

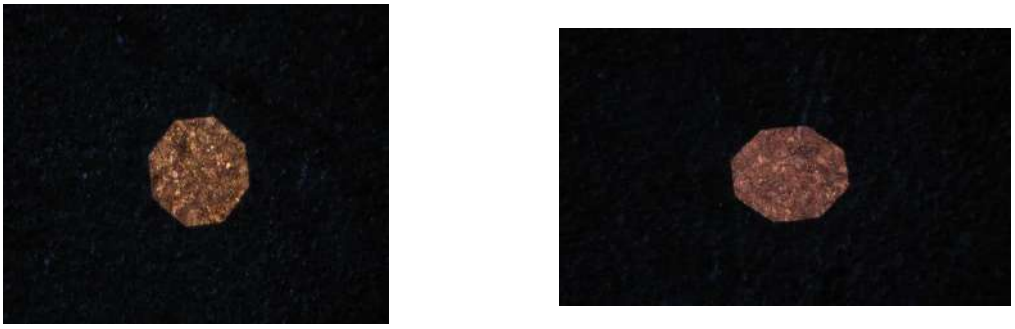
(أ) قبل (ب) (ج)



صورة مجهرية للمعدن في الوسط الشاهد"1 " عند 25°C

(أ) : قبل الغمس (ب) :مدة الغمس 61 h (ج) :مدة الغمس 1 h

(أ) (ب) بعد

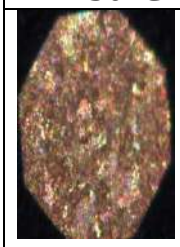
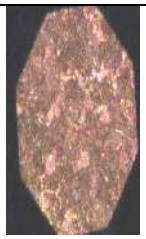
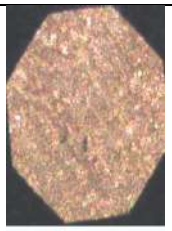
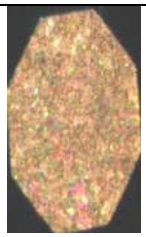
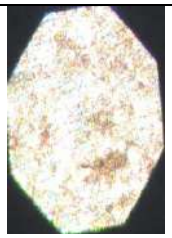
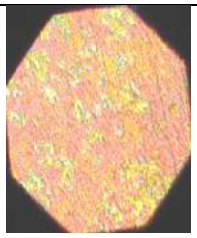
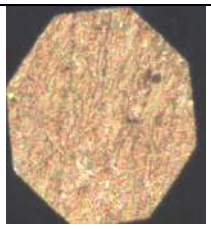
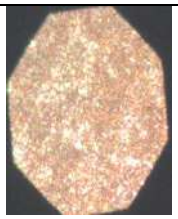
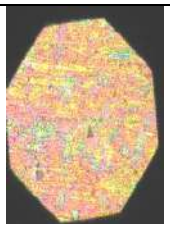
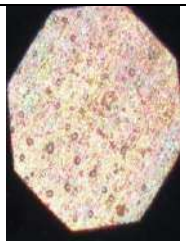
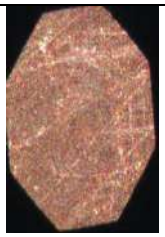
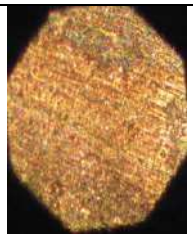
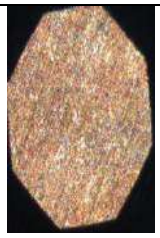
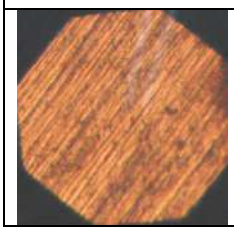
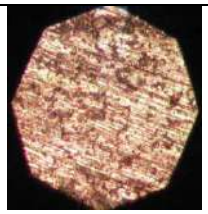
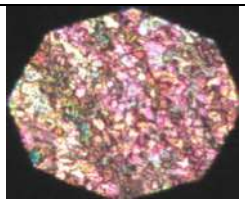
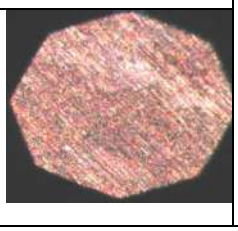


(بعد)

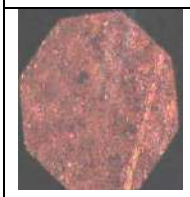
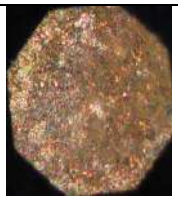
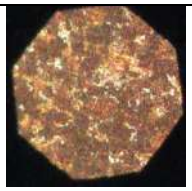
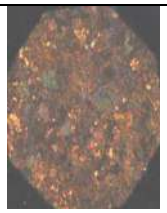
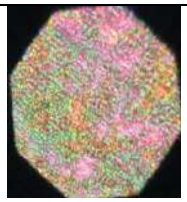
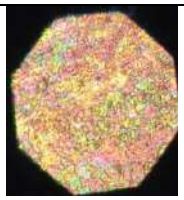
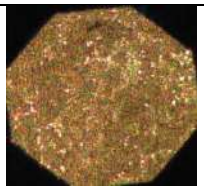
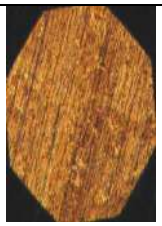
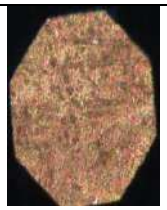
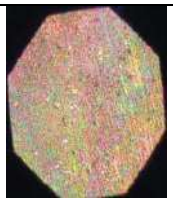
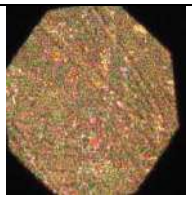
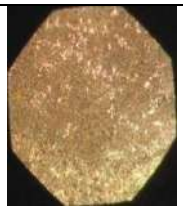
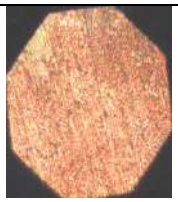
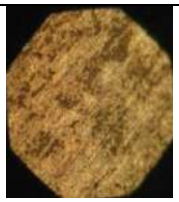
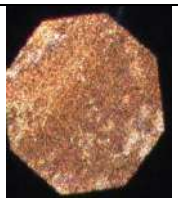
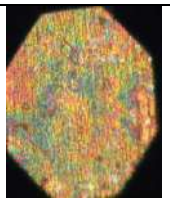
صورة مجهرية للمعدن في الوسط الشاهد"1 " بوجود المركب (C)عند 25 C°

(أ) :7.523×10^{-5} M

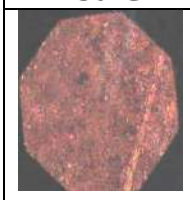
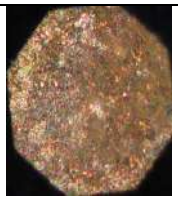
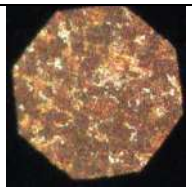
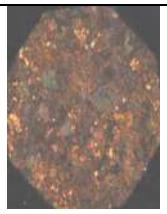
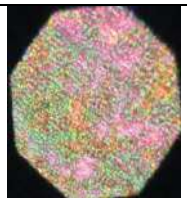
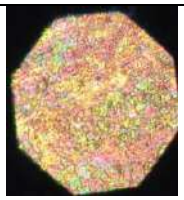
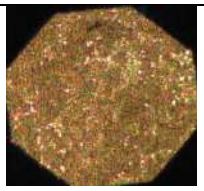
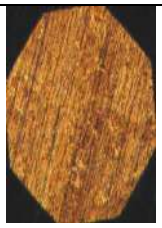
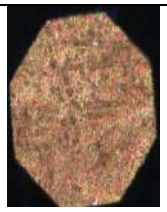
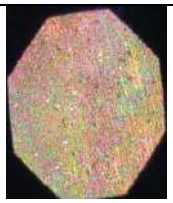
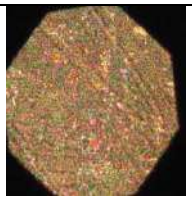
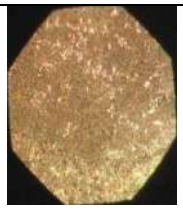
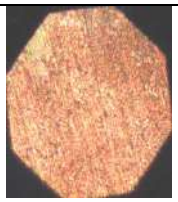
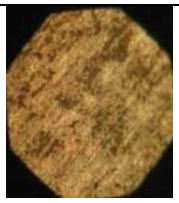
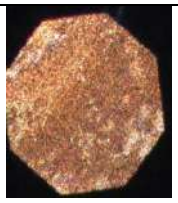
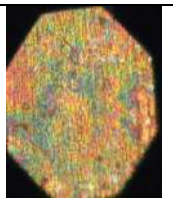
(ب) : 4.514×10^{-5} M

50°C	40°C	30°C	20°C	
				
				
				
				قبل (1A)
				

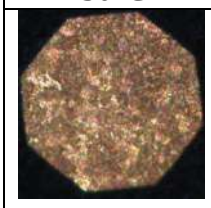
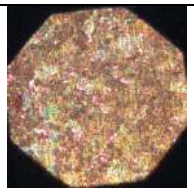
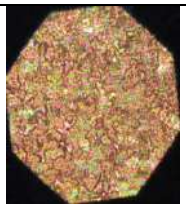
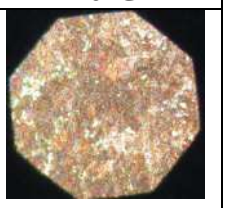
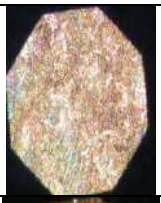
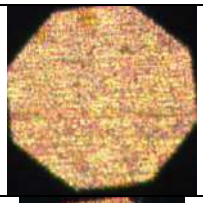
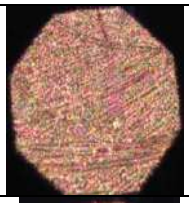
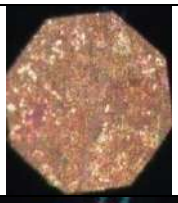
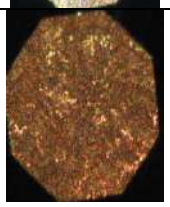
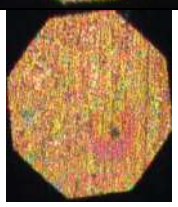
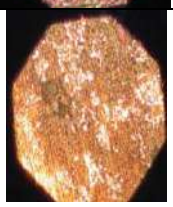
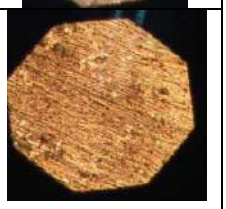
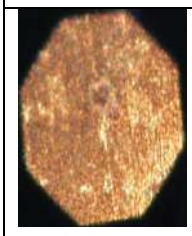
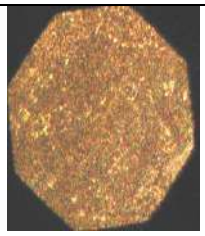
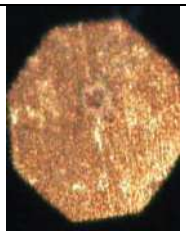
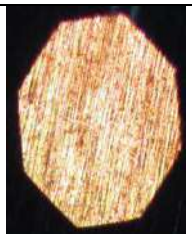
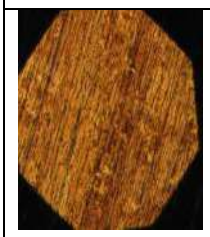
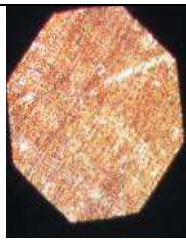
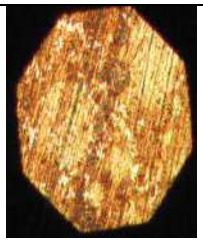
صور المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (1A)

50°C	40°C	30°C	20°C	
				
				
				
				قبل (1B)
				

صور المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (2A)

50°C	40°C	30°C	20°C	
				
				
				
				قبل (1B)
				

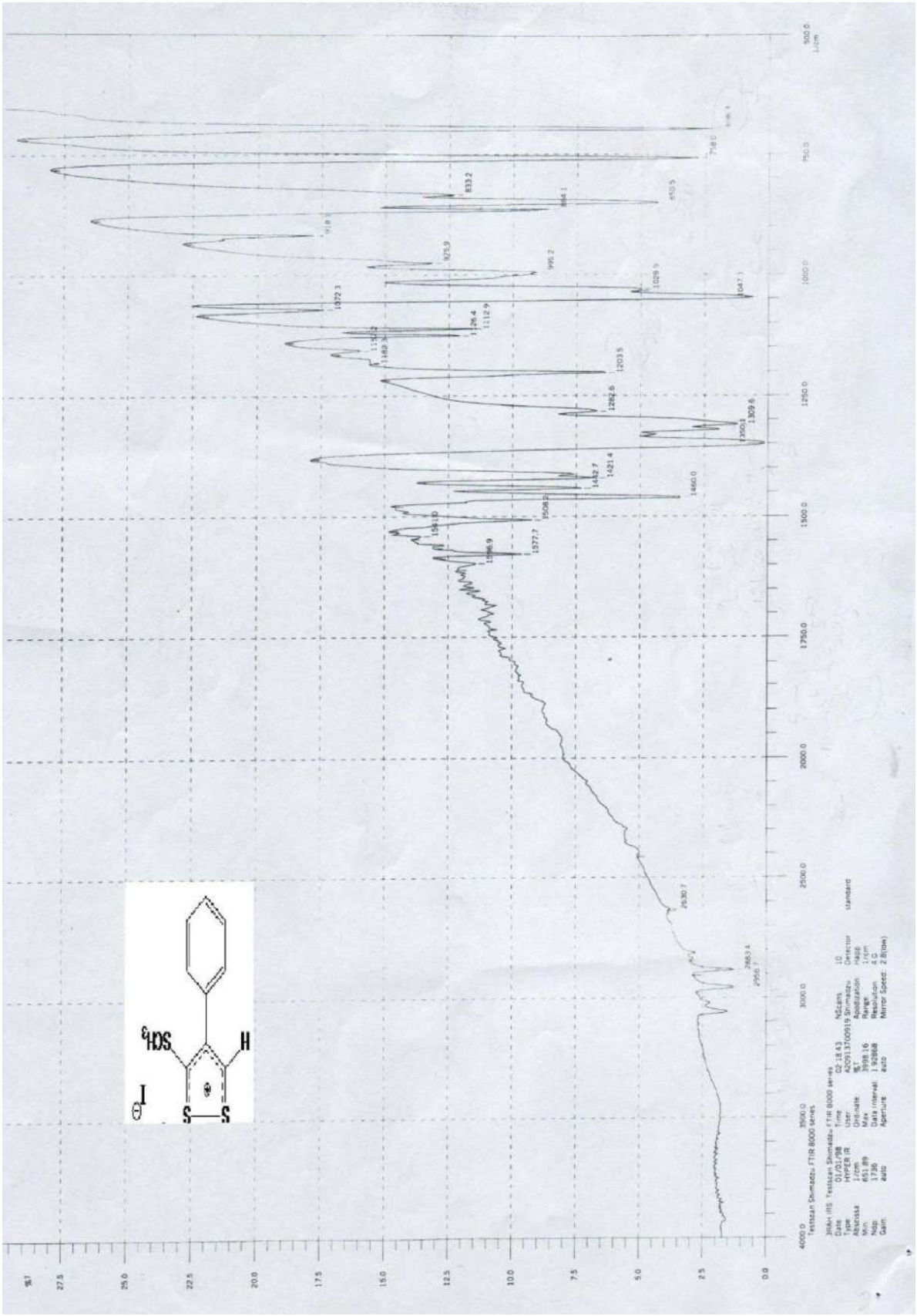
صور المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (1B)

50°C	40°C	30°C	20°C	
				
				
				
				قبل (2B)
				

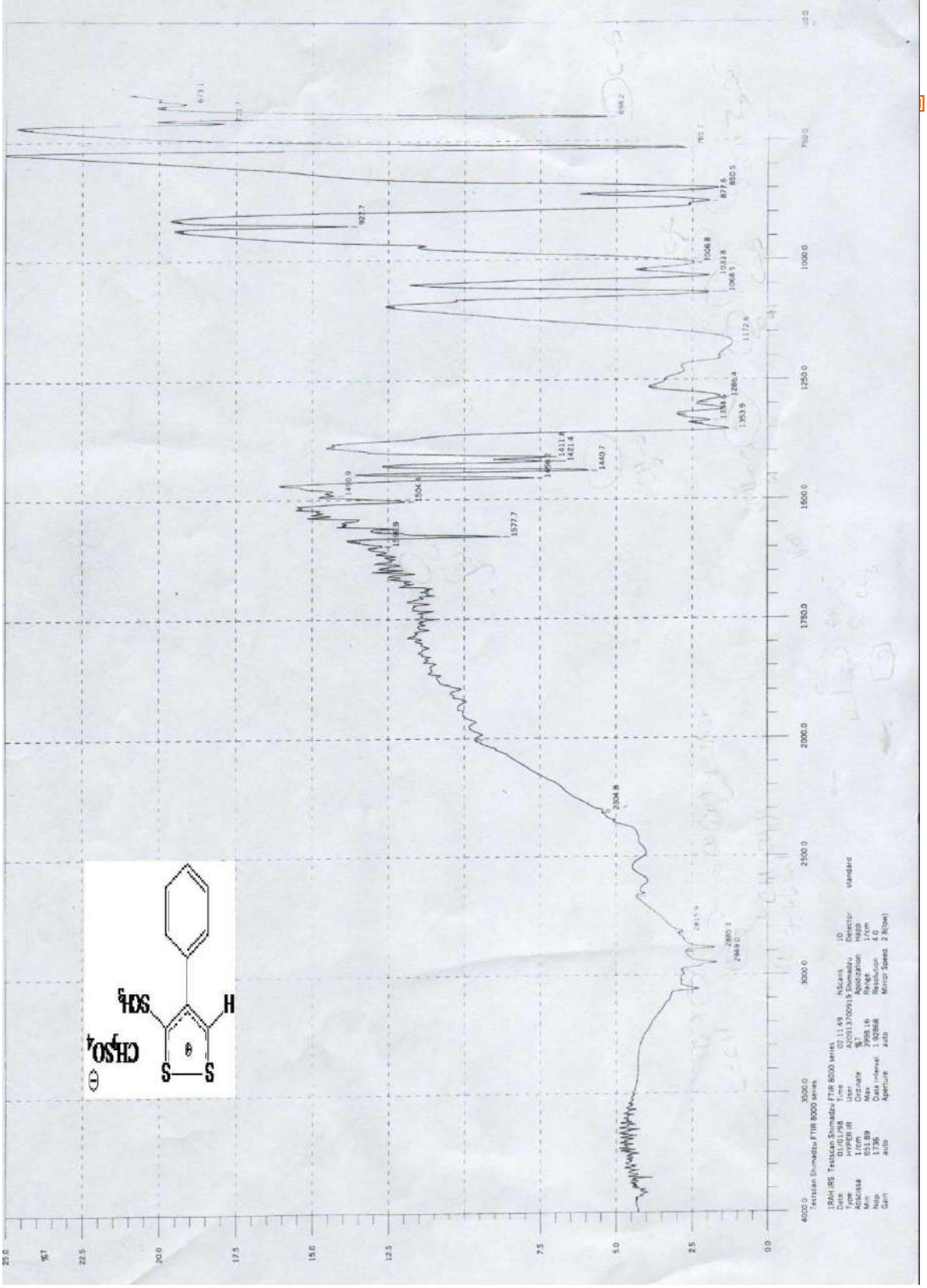
صور المجهر الضوئي للالكترود بعد كل تجربة للمركب (2B)

DE FISCHER - SNEDECOR جدول

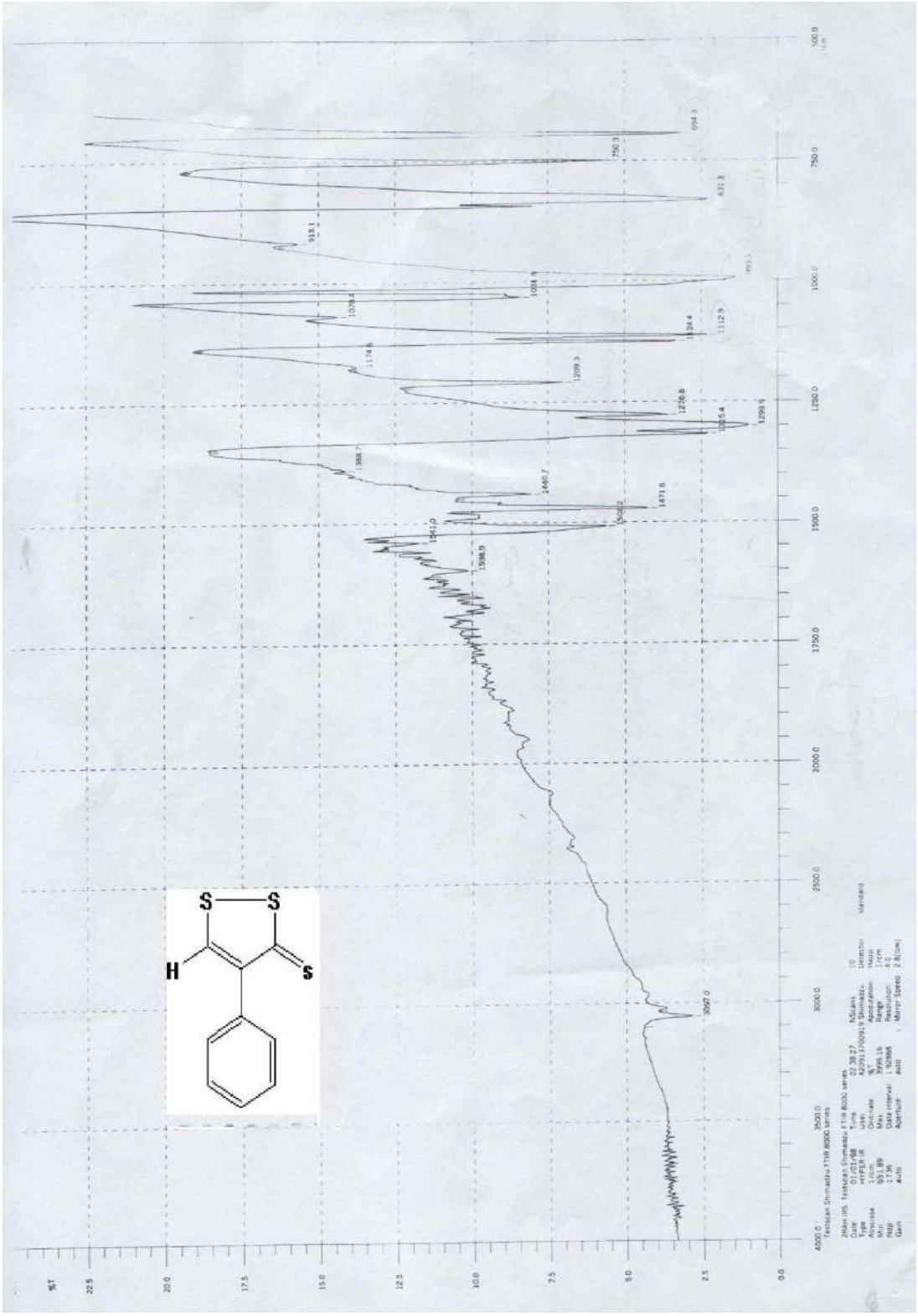
ν_2 \ ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2	18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10	4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14	4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17	4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19	4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20	4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1
22	4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23	4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24	4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28	4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29	4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60	4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
Infini	3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57



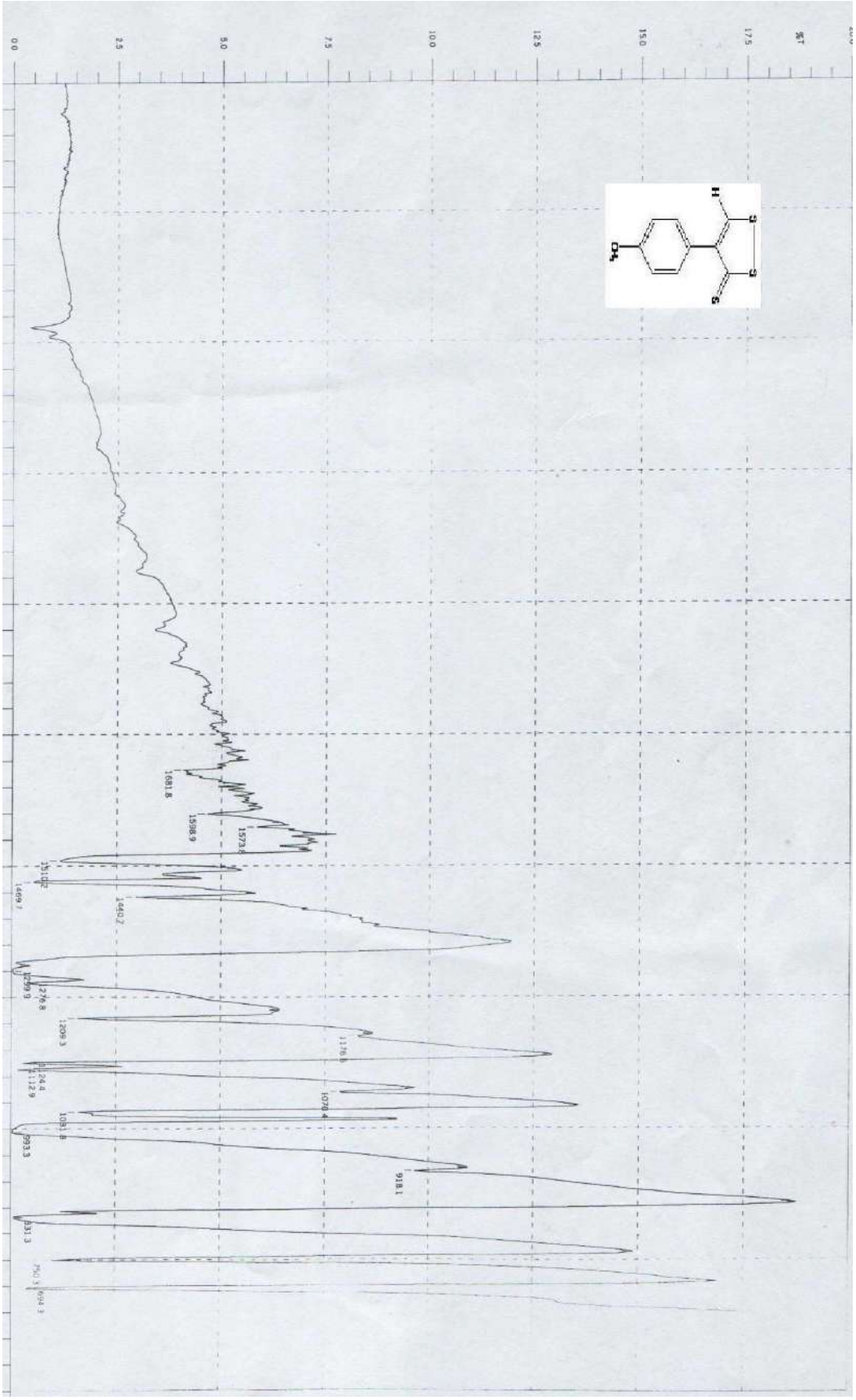
طيف تحت الحمراء للمركب (2A)



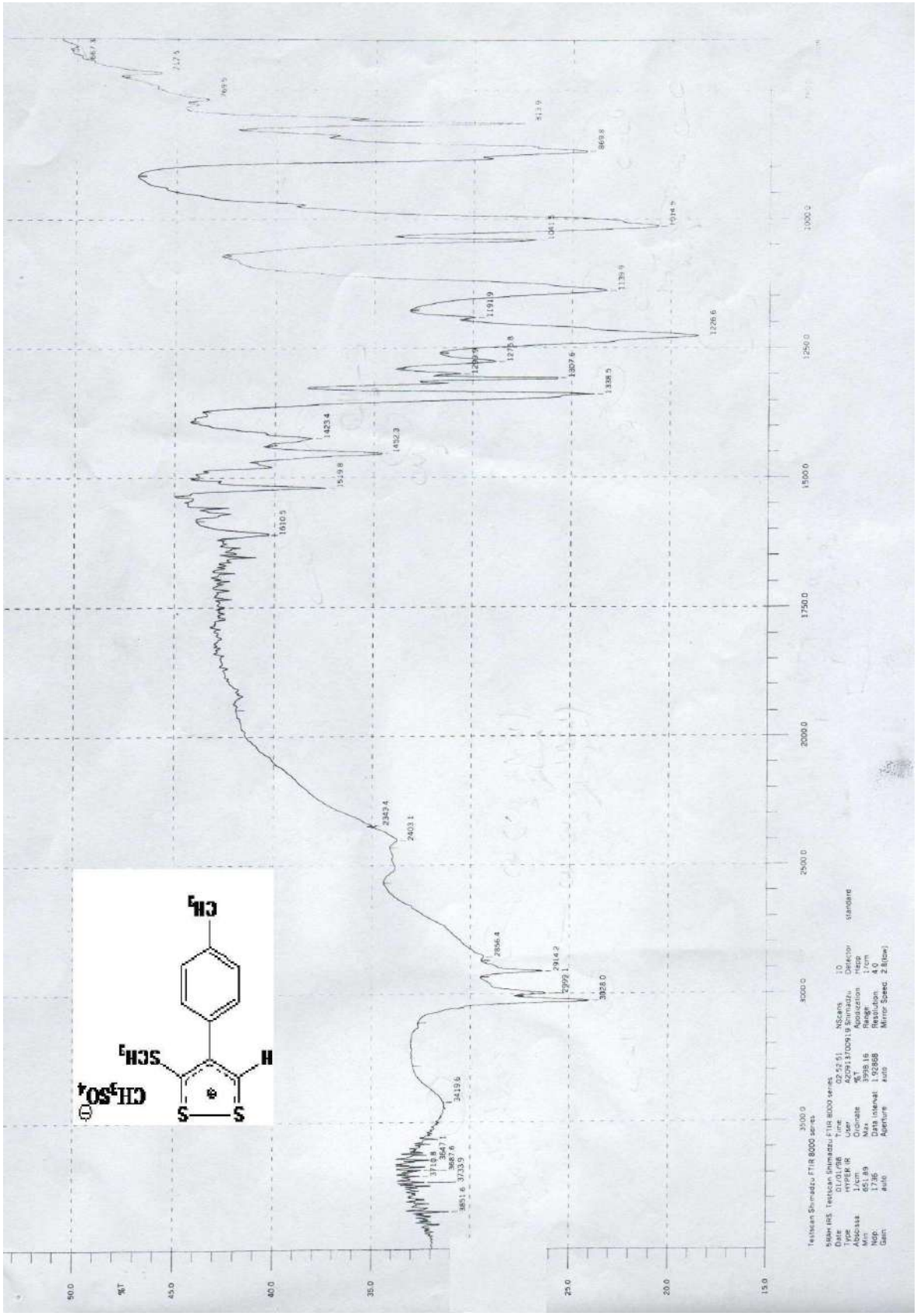
طيف تحت الحمراء للمركب (1A)



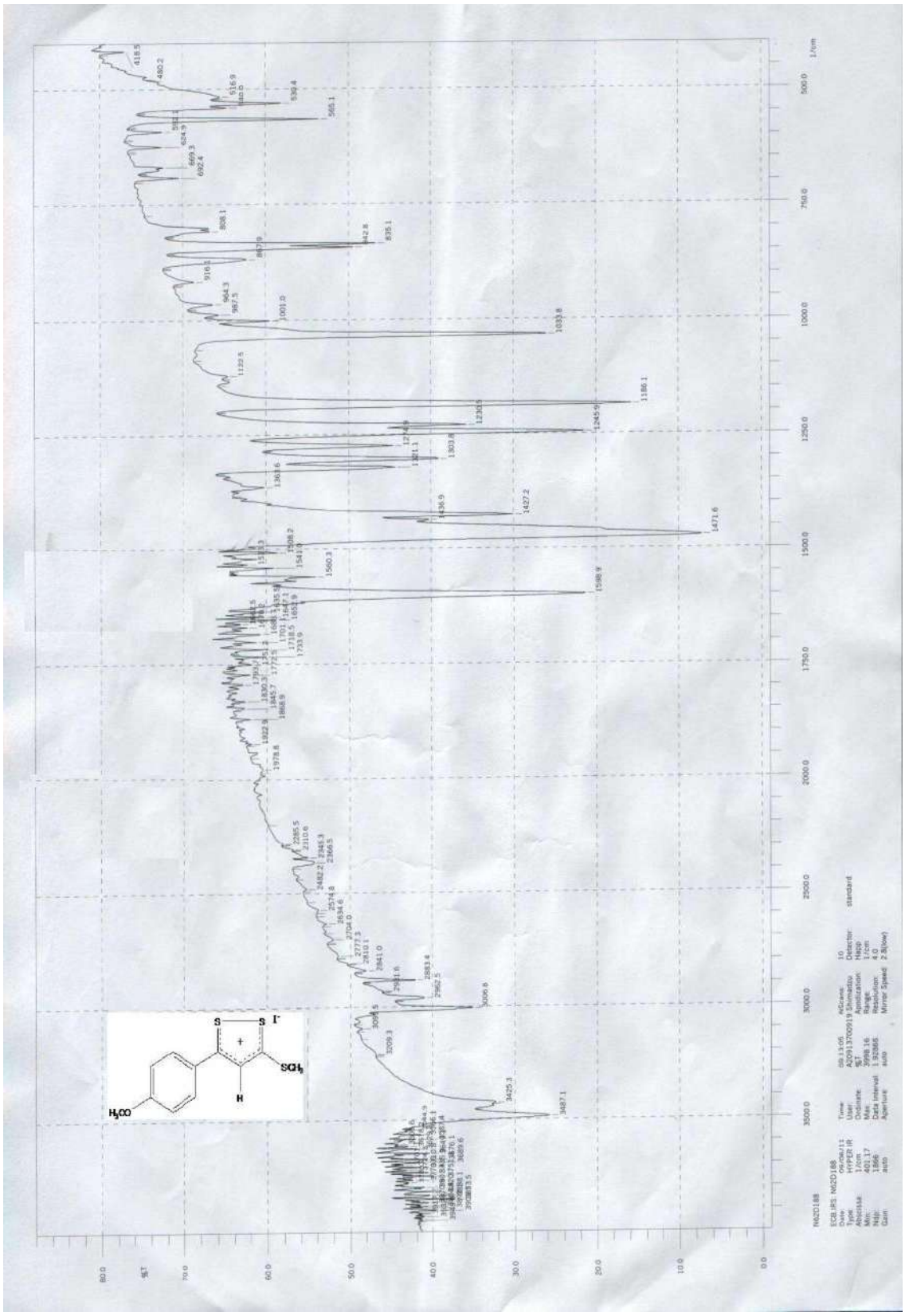
طيف تحت الحمراء للمركب (A)



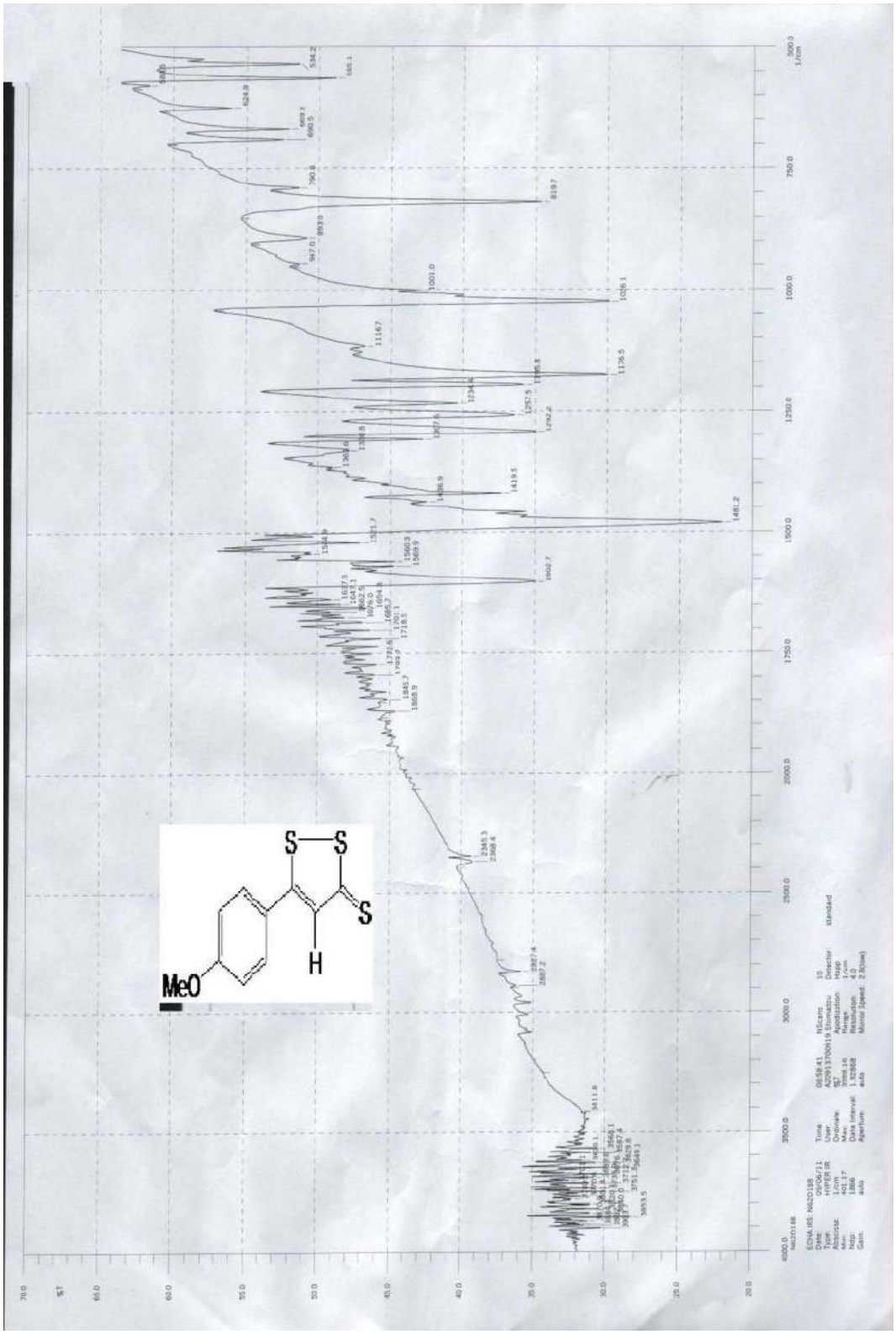
طيف تحت الحمراء للمركب (B)



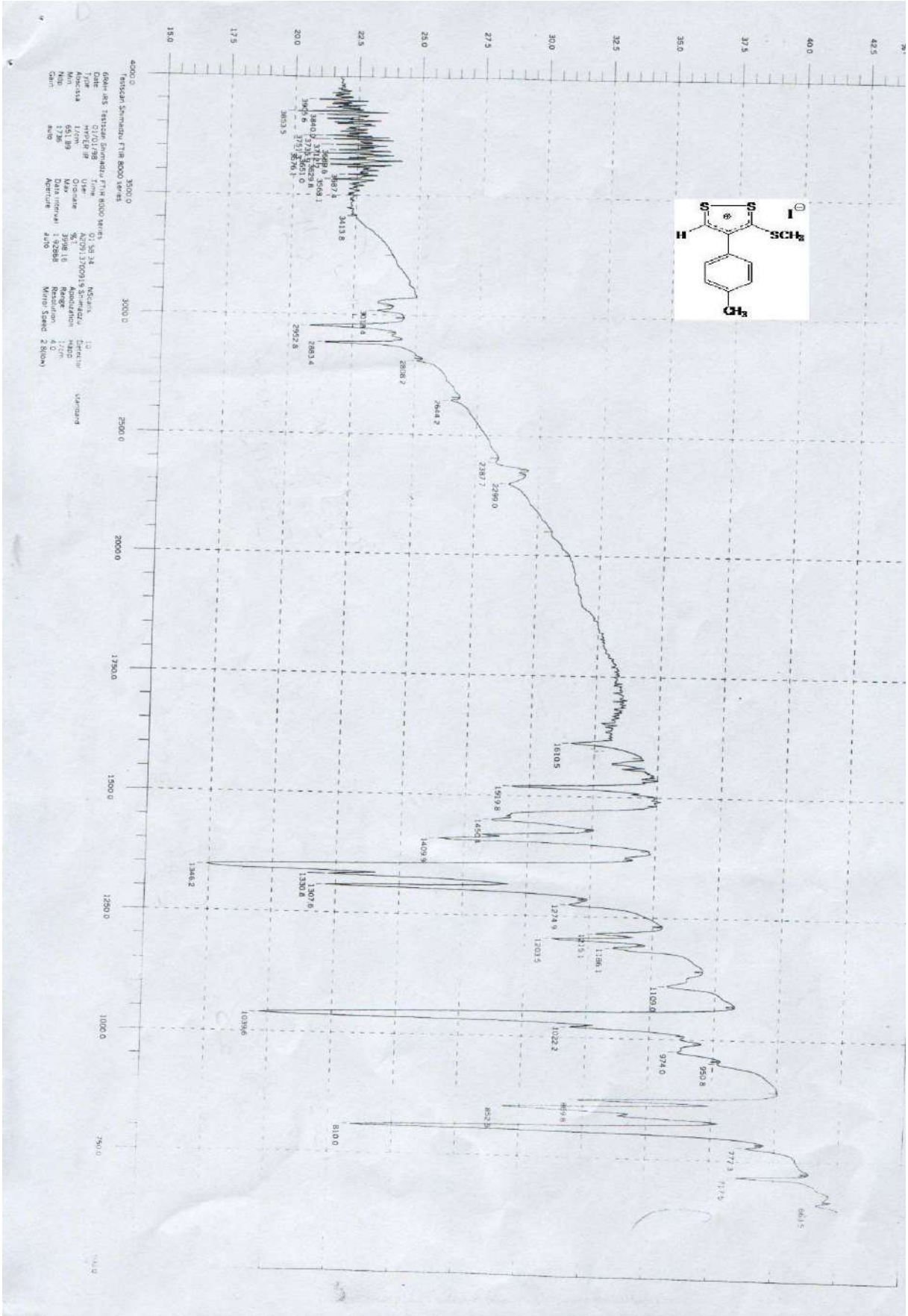
طيف تحت الحمراء للمركب (1B)



طيف تحت الحمراء للمركب (1C)



طيف تحت الحمراء للمركب (C)



طيف تحت الحمراء للمركب (2B)