

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

**MEMOIRE DE MAGISTER
EN CHIMIE**

Option : Spectrochimie et méthodes d'analyses

Sur le thème :

**Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la
corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu
acide chlorhydrique**

Présenté Par :

M. Khenadeki Amine

Soutenu publiquement le: 16/02/2013 *devant la commission d'examen :*

M. DAHMANI Benamar Professeur à l'U.A.B.B - Tlemcen **Président**

M.LARABI Lahcène Professeur à l'U.A.B.B - Tlemcen **Examineur**

M. BENALI Omar Maître de conférences à l'université de Saida **Examineur**

M. HAREK Yahia Professeur à l'U.A.B.B - Tlemcen **Encadreur**

Année universitaire 2012/2013

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

Ma première pensée va tout naturellement à mon encadreur Pr. Y.HAREK pour son encadrement et son soutien. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant ce travail et pour m'avoir donné les moyens d'arriver au bout de ce projet. J'ai apprécié sa grande chaleur humaine et sa disponibilité dans la mesure qu'il pouvait.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury de ce présent travail ; et à son président le Pr. BENAMAR DAHMANI qui a consacré une part de son temps à la lecture et à l'évaluation de ce travail. Je suis très honoré que le Pr. LAHCENE LARABI ainsi que le Dr. OMAR BENALI aient accepté d'examiner ce travail. Que tous trouvent ici l'expression de ma très grande gratitude.

Je tiens particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à mon ami Messoudi Boulanoir pour sa contribution à la partie calculs théoriques qui m'ont été plus bénéfique.

Ma reconnaissance toute spéciale va aussi aux enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de ces années d'étude. Que ceci soit l'occasion pour moi de leur marquer mon estime et ma gratitude.

Merci infiniment à mon ami Attar Tarik pour son soutien et son aide.

Un grand merci aux étudiants que j'ai rencontrés au laboratoire.

Un merci spécial à tous les post graduant du laboratoire S.P.S

Merci infiniment à ma famille (mes très chers parents, mes sœurs et mes frères), pour leur soutien et leurs encouragements.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A

« Ma mère, mon père, mes frères et sœurs et ma femme »

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	4
CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	4
I. 1. Généralités sur la corrosion	4
I. 2. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	7
I. 2. 1. Historique	7
I. 2. 2. Définition.....	8
I. 2. 3. Conditions d'utilisation	8
I. 2. 4. Les classes d'inhibiteurs.....	9
I. 2. 5. Nature de l'inhibiteur	10
I. 2. 6. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	11
I. 2. 7. Structure moléculaire des inhibiteurs	15
I. 2. 8. Influence de la densité électronique	17
I. 2. 9. Influence de la concentration	17
I. 3. Méthodes d'étude de la corrosion	21
I. 3. 1. La gravimétrie	21
I. 3. 2. Les méthodes électrochimiques.....	21
Références bibliographiques.....	42
CHAPITRE II : Etude de l'effet d'inhibition du 2-((N,N- 4diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol et du 2 (phénylimino)méthyl)phénol vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M	45
II. 1. Conditions expérimentales	45
II. 1. 1. Matériau	45
II. 1. 2. Préparation des solutions	46

II. 1. 3. Synthèse des inhibiteurs.....	46
II. 2. Etude de l'effet d'inhibition du 2-((N,N-4diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol.....	46
II. 2. 1. Mesures gravimétriques.....	47
II. 2. 2. Mesures électrochimiques.....	48
II. 2. 3. Résultats et discussions.....	49
II. 2. 4. Influence du temps d'immersion.....	58
II. 2. 5. Isotherme d'adsorption.....	60
II. 2. 6. Effet de la température.....	64
II. 3. Etude de l'effet d'inhibition du 2-(phénylimino)méthyl)phénol.....	79
II. 3. 1. Résultats et discussions.....	79
II. 3. 2. Isotherme d'adsorption.....	87
II. 3. 3. Effet de la température.....	89
II. 4. Conclusion :	100
Références bibliographiques.....	101
CHAPITRE III: CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES.....	105
III.1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	106
III.2. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	107
III.3. Le moment dipolaire (μ).....	110
III.4. La dureté et la mollesse.....	110
III.5. La fraction d'électrons transférés (ΔN).....	111
III.6. Conclusion.....	113
Références bibliographiques.....	114
CONCLUSION GENERALE.....	117

Tableau II.1	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de DAPIMP à 30°C.	49
Tableau. II.2	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à 30°C	52
Tableau. II.3	Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations du DAPIMP.	55
Tableau. II.4	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en DAPIMP pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 30°C.	56
Tableau. II.5	Paramètres électrochimiques pour différentes temps d'immersion pour l'acier dans HCl 1M seul est en présence du DAPIMP 10^{-2} M pour 30° C.	60
Tableau. II.6	Variation de θ en fonction de la concentration en DAPIMP.	62
Tableau. II.7	Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le taux d'inhibition de l'acier dans HCl 1M à différentes concentration en DAPIMP.	68
Tableau. II. 8	Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de DAPIMP.	70
Tableau. II. 9	Les enthalpies et entropie ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de DAPIMP.	73
Tableau. II. 10	Taux de recouvrement (θ) aux différentes concentrations de DAPIMP et à différentes températures.	74
Tableau. II. 11	Coefficients de corrélation (R) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à différentes températures.	76
Tableau. II. 12	Constantes d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption à différentes températures.	77
Tableau. II. 13	Paramètres thermodynamiques de DAPIMP en HCl 1 M pour différentes températures	78
Tableau. II. 14	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de PIMP à 30°C.	81

Tableau. II. 15	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à 30°C	84
Tableau. II. 16	Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations de PIMP.	86
Tableau. II. 17	Variation de θ en fonction de la concentration en PIMP.	88
Tableau. II. 18	Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le taux d'inhibition de l'acier à froid dans HCl 1M à différentes concentration en PIMP.	92
Tableau. II.19	Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de PIMP.	94
Tableau. II. 20	Les enthalpies et entropie ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de PIMP.	95
Tableau. II. 21	Taux de recouvrement (θ) aux différentes concentrations de PIMP et à différentes températures.	96
Tableau. II.22	Coefficients de corrélation (R) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à différentes températures.	98
Tableau. II. 23	Constantes d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption à différentes températures.	98
Tableau. II. 24	Paramètres thermodynamiques de PIMP en HCl 1 M pour différentes températures	100
Tableau. III.I	E_{tot} , E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap (ΔE) et EI obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de 5.10^{-4} en inhbiteur.	107
Tableau.III .2	Densité de charges de Mulliken des molécules d'inhibiteurs	108
Tableau. III.3	Moment dipolaire (μ) et efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de 5.10^{-4} en inhbiteur.	111
Tableau. III.4	La dureté (η), la mollesse (σ) et l'efficacité inhibitrice (EI) obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de 5.10^{-4} en inhbiteur.	112
Tableau. III.5	L'électronégativité (χ), la fraction (ΔN) des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité inhibitrice (EI) obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de 5.10^{-4} en inhbiteur.	114

Fig. I.1	Classement des inhibiteurs de la corrosion	10
Fig. I.2	a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.	13
Fig. I.3	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	16
Fig. I. 4	représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure	24
Fig. I.5a	Représentation schématique d'un contrôle diffusionnel pur en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} = I_L$)	26
Fig. I.5b	Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge- diffusion) en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} < I_L$)	26
Fig. I. 6	Détermination graphique de la résistance de polarisation	28
Fig. I.7	Schéma d'une fonction de transfert	30
Fig. I.8	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	31
Fig. I. 9	Représentation des courbes d'impédance sous la forme de diagramme de Niquist (à droite) attendues pour les circuits électriques schématisés à gauche	32
Fig. I.10	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion.	33
Fig. I.11	Diagramme d'impédance pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion.	34
Fig. I.12	Diagramme de Nyquist pratique.	36
Fig. I.13	Méthode de la détermination de R_t et de R_p selon Lorenz et Mansfeld	37
Fig. I.14	Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de Warburg et l'impédance de Nernst	40
Fig. I.15	Circuit équivalent de Randles.	40
Fig. I.16	Impédance électrochimique et circuit équivalent de Randles dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie	41
Fig. I.17	Impédance électrochimique et circuit équivalent dans le cas d'une	41

	couche de diffusion d'épaisseur finie.	
Fig. II.1	schéma réactionnel de la synthèse des inhibiteurs étudiés	
Fig. II.2	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations de DAPIMP en milieu acide chlorhydrique molaire.	49
Fig. II.3	Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de DAPIMP à 30°C.	50
Fig. II.4	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du DAPIMP en milieu Chlorhydrique molaire.	53
Fig. II.5	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations du DAPIMP	53
Fig. II.6	Le circuit équivalent correspondant aux spectres d'impédance.	54
Fig. II.7	Spectre d'impédance de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} et 10^{-3} en DAPIMP à 30°C (fittage par CPE)	57
Fig. II.8	Spectre d'impédance de Bode de l'acier dans HCl 1M avec addition de 10^{-3} et 5×10^{-3} en DAPIMP à 30°C (fittage par CPE)	57
Fig. II.9	Variation de l'efficacité inhibitrice du DAPIMP en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'études.	58
Fig. II.10	Digramme de Nyquist à différent temps d'immersion pour l'acier : (a) HCl 1M seul, (b) 1M + DAPIMP à 10^{-2} M 30°C	59
Fig. II.11	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du DAPIMP à 30°C.	62
Fig. II.12	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence du DAPIMP à 30°C.	63
Fig. II.13	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence du DAPIMP à 30°C.	63
Fig. II.14	Effet de la temperature sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M.	66
Fig. II.15	Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence de DAPIMP : (a) $5 \cdot 10^{-4}$ M, (b) 10^{-3} M, (c) $5 \cdot 10^{-3}$ M, (d) 10^{-2} M.	67
Fig. II.16	Variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en DAPIMP dans HCl 1M	69
Fig. II.17	Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de	70

	corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5×10^{-4} M (DAPIMP); (c) 1M HCl + 10^{-3} M (DAPIMP); (d) 1 M HCl + 5×10^{-3} M (DAPIMP) et (e) 1M HCl + 10^{-2} M (DAPIMP).	
Fig. II.18	Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5×10^{-4} M (DAPIMP); (c) 1M HCl + 10^{-3} M (DAPIMP); (d) 1 M HCl + 5×10^{-3} M (DAPIMP) et (e) 1M HCl + 10^{-2} M (DAPIMP).	72
Fig. II.19	Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de DAPIMP à différentes températures.	75
Fig. II.20	Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de DAPIMP à différentes températures.	75
Fig. II. 21	Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de DAPIMP à différentes températures.	75
Fig. II. 22	L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.	77
Fig. II. 23	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de PIMP en milieu acide chlorhydrique molaire	81
Fig. II.24	Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de PIMP à 30°C.	82
Fig. II. 25	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du PIMP en milieu Chlorhydrique molaire	85
Fig. II. 26	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations du PIMP	85
Fig. II. 27	Spectre d'impédance de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} et 10^{-2} en PIMP à 30°C (fittage par CPE)	87
Fig. II. 28	Spectre d'impédance de Bode de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} et 10^{-2} en PIMP à 30°C (fittage par CPE).	87
Fig. II. 29	Variation de l'efficacité inhibitrice du PIMP en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'études.	88
Fig. II. 30	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du PIMP à 30°C.	89
Fig. II. 31	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence du PIMP à 30°C.	89

Fig. II. 32	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence du PIMP à 30°C.	89
Fig. II. 33	Effet de la temperature sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M.	91
Fig. II. 34	Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence de PIMP : (a) pour $5 \cdot 10^{-4}$ M, (b) pour 10^{-3} , (c) pour $5 \cdot 10^{-3}$, (d) pour 10^{-2} .	91
Fig. II. 35	Variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en PIMP dans HCl 1M	93
Fig. II. 36	Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5×10^{-4} M (PIMP); (c) 1M HCl + 10^{-3} M (PIMP); (d) 1 M HCl + 5×10^{-3} M (PIMP) ; (e) 1M HCl + 10^{-2} M (PIMP).	93
Fig. II. 37	Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5×10^{-4} M (PIMP); (c) 1M HCl + 10^{-3} M (PIMP); (d) 1 M HCl + 5×10^{-3} M (PIMP) ; (e) 1M HCl + 10^{-2} M (PIMP)	95
Fig. II. 38	Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de PIMP à différentes températures.	97
Fig. II. 39	Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de PIMP à différentes températures.	97
Fig. II. 40	Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de PIMP à différentes températures.	97
Fig. II. 41	L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.	99
Fig. III.1	Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés	106
Fig. III.2	Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés	109
Fig. III.3	Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules d'inhibiteur.	110

ملخص:

في هذا البحث لقد تمت دراسة تأثير إضافة بعض المركبات العضوية المستمدة من قواعد شيف على سلوك تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك باستخدام الطرق الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية)، وطريقة فقدان الوزن. وقد أظهرت النتائج أن معدل انحلال الفولاذ يعتمد على البنية الجزيئية وتركيز المركب. بينت مقارنة نتائج فعالية تثبيط التآكل بأن 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol (DAPIMP) هو أفضل أفضل مثبط مقارنة مع المركب الثاني (2-(phénylimino)méthyl)phénol (PIMP)). وصلت كفاءة تثبيط DAPIMP قيمة الحد الأقصى (91.30%) عند تركيز 10^{-2} M. من شكل منحنيات الاستقطاب يتبين أن DAPIMP يعمل أساسا كمثبط مختلط مع غلبة مصعدية. وتظهر النتائج أيضا أنه يتم الامتزاز على الفولاذ وفقا لنموذج لانجميور *l'isotherme de Langmuir*. ولقد تم حساب وتفسير بعض معاملات الديناميكا الحرارية المستمدة من التأثير التثبيطي للمركبات المدروسة. وأخيرا أجريت دراسة نظرية من أجل الحصول على العلاقة بين فعالية التثبيط والبنية الجزيئية، وهي E_{LUMO} ، E_{HOMO} ، $(\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO})$ ، والكهربية (χ)، والصلابة (η)، الليونة (σ) والجزء من الإلكترونات المنقلة من جزيئ المثبط الى ذرات المعدن، وذلك باستخدام طريقة B3LYP التي هي واحدة من DFT.

Résumé :

Dans cette étude, l'effet de l'addition de certains composés organiques de dérivées de bases de Schiff sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide chlorhydrique a été étudié à l'aide des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) et gravimétriques. Les résultats obtenus ont montrés que la vitesse de dissolution de l'acier dépend de la structure moléculaire et de la concentration du produit. La comparaison des efficacités inhibitrices montre que le 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol (DAPIMP) est le meilleur inhibiteur par rapport à l'autre inhibiteur testé (le 2-(phénylimino)méthyl)phénol (PIMP)). L'efficacité inhibitrice du DAPIMP atteint une valeur maximale de (91,30%) à 10^{-2} M. L'allure des courbes de polarisation indique que le DAPIMP agit essentiellement comme inhibiteur mixte avec une prédominance anodique. Les résultats obtenus montrent aussi que l'adsorption sur l'acier se fait selon le model de l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques issus de l'effet inhibiteur des molécules testés sont calculés et une interprétation des résultats obtenus est explicitée. La corrélation efficacité inhibitrice-structure moléculaire et les indices de réactivité moléculaire en l'occurrence E_{LUMO} , E_{HOMO} , le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charge de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal a été effectuée en utilisant la méthode B3LYP qui est l'une des méthodes DFT.

Mots clés : Corrosion, inhibition, acier, bases de Schiff, polarisation, impédance, DFT.

Abstract :

In this study, the effect of the addition of some organic compounds derived from Schiff bases on corrosion of carbon steel in hydrochloric acid medium was studied using electrochemical methods (potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)) and by weight loss methods. The results have shown that the dissolution rate of steel depends of the chemical properties and concentration of the product. from comparison of results, it was found that 2 - ((N,N-4-diethylamino) phenylimino) methyl phenol (DAPIMP) is the best inhibitor with respect to the other tested inhibitor (2 - (phenylimino) methyl phenol (PIMP)). The inhibition efficiency of DAPIMP reached a maximum value (91.30%) to 10^{-2} M. Polarization measurements indicates that the DAPIMP essentially acts as a mixed inhibitor with anodic predominance. The results also show that the adsorption on the steel is made according to the Langmuir model. The thermodynamic parameters for inhibiting process were calculated and interpretation of results was explained. The structural parameters, such as the frontier molecular orbital energy E_{LUMO} and E_{HOMO} , gap energy ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), electronegativity (χ), the global hardness (η), softness (σ) and the charge densities of Mulliken and the proportion of electrons transferred (ΔN) of the inhibitor molecule to the surface of the metal atom was carried out using the method B3LYP which is one of the DFT methods.

Keywords: corrosion, inhibition, steel, Schiff bases, polarization, impedance, DFT.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ces dépôts indésirables (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques.

Le présent travail envisage d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles.

La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition.

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique (1M) par deux dérivés de bases de Schiff à savoir le **2-((N,N-4-diéthylamino)phénylimino)méthyl]phénol (DAPIMP)** et le **2-((aminophénylimino)méthyl]phénol (PIMP)**.

Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.

Le chapitre 2 présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées pour réaliser ce travail.

Le chapitre 3 présente l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs y compris le 2-((4-diéthylamino)phénylimino)méthyl]phénol (DAPIMP) et le 2-((aminophénylimino)méthyl]phénol (PIMP) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique. Cette étude comprend :

- L'influence de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide d'un couplage de mesures pondérales et de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- La mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. l'étude de l'effet de la température sur l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier par la molécule, en milieu acide chlorhydrique.

Le chapitre 4 est consacré au calcul théorique dans un but d'établir une corrélation entre les structures moléculaires des inhibiteurs étudiés, entre indices chimiques quantiques et efficacité inhibitrice.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN
MILIEU ACIDE ET MÉTHODES D'ÉVALUATION
DE LA CORROSION

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET MÉTHODES D'ÉVALUATION DE LA CORROSION

I. 1. Généralités sur la corrosion

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. On cite quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou biochimique.

La corrosion chimique: peut être causée par les agents atmosphérique (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie) ; elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

La corrosion électrochimique: caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micro- piles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique. La corrosion de la partie anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte, courant qui va de l'anode vers la cathode.

La corrosion biochimique : cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons:

- ✓ par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- ✓ par création des milieux corrosifs.
- ✓ par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

Selon les produits et les aspects des formes de la corrosion, on distingue :

La corrosion uniforme : qui est une perte de matière plus ou moins régulière sur la surface.

La corrosion galvanique : qui est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.

La corrosion caverneuse : qui est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique.

La corrosion par piqûre : qui se trouve le plus souvent chez les aciers inoxydables dans des solutions neutres ou faiblement acides en présence d'anions, notamment les ions Cl⁻.

La corrosion intergranulaire : qui est une attaque sélective aux joints de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

La corrosion sélective : qui est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

La corrosion érosion : qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

La corrosion sous contrainte : qui est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

De plus, le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de facteurs :

- La composition du métal (structure métallurgique, composition chimique...).
- La composition chimique de l'environnement.
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement,...).
- Les paramètres physiques (température, convection,...).

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

Puisque notre travail sera consacré à l'étude de la corrosion électrochimique et à la l'influence des inhibiteurs de corrosion dans le milieu corrosif, nous avons jugé utile de nous arrêter davantage sur le phénomène d'inhibition.

I. 2. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

I. 2. 1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « Protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948 [3], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autre de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition corrosion. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [4].

1. 2. 2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [5].

Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène= scavengers) [6]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

1. 2. 3. Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme **unique moyen de protection**:

- Soit comme protection **permanente**: l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [7].
- Soit comme protection **temporaire** pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est *à priori* plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être **combiné à un autre moyen de protection**: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I. 2. 3. 1. Caractéristiques essentielles d'un inhibiteur

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

I. 2. 3. 2. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I. 2. 4. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (figure I.1).

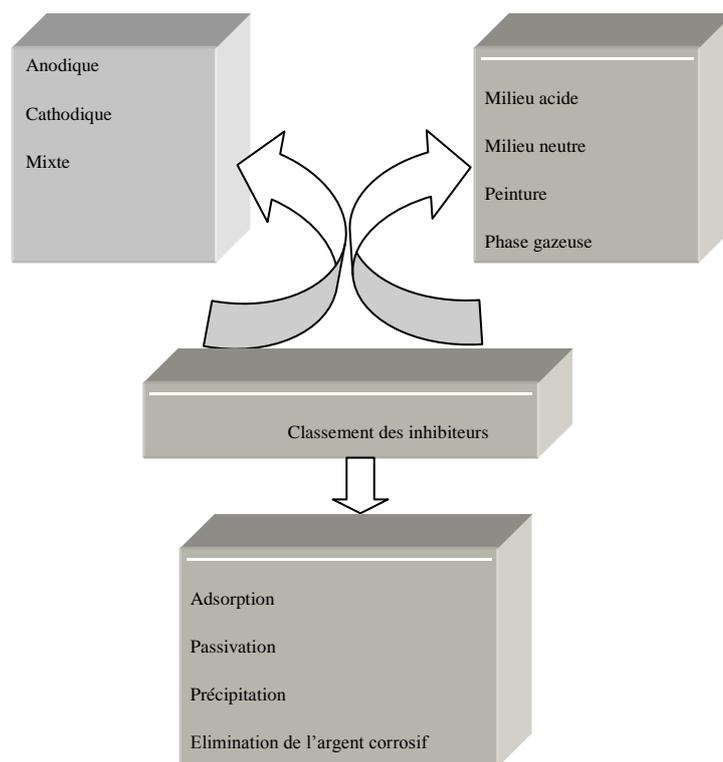


Fig. I.1. Classement des inhibiteurs de la corrosion

Des classements simples peuvent être proposés [8] :

- ✓ Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ✓ Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)
- ✓ Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

1. 2. 5. Nature de l'inhibiteur

1. 2. 5. 1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [9]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée,

mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

1. 2. 5. 2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [10-13].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [14].

1. 2. 6. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

1. 2. 6. 1. Généralités

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) ;
- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le

mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- **L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif.** Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;
- **Le renforcement d'une barrière préexistante :** en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion ;
- **La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif :** ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques du pH du milieu.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

1. 2.6.2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- ✓ Les inhibiteurs anodiques,
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques,
- ✓ Les inhibiteurs mixtes.

La figure I.2 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes), la surface des cathodes diminue quand

la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (figure I.2.a). Si l'inhibiteur est anodique (figure I.2.b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [2].

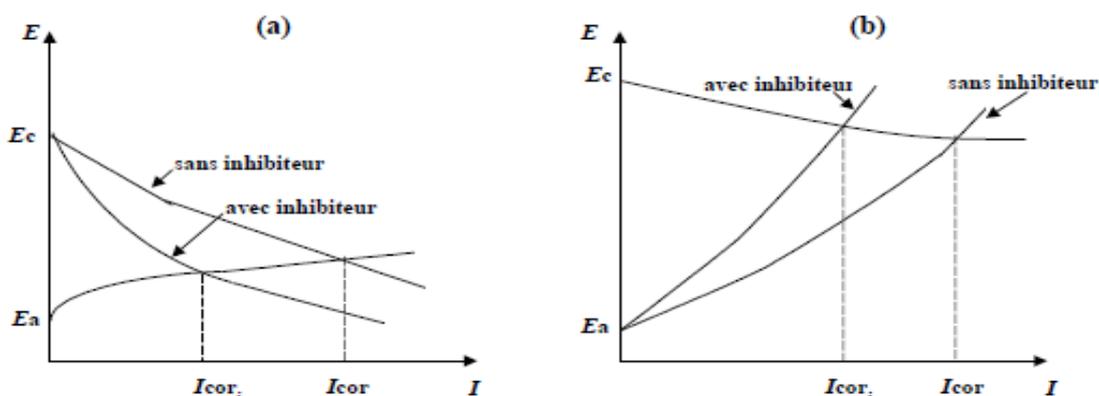
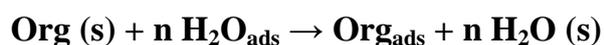


Fig. I.2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

I. 2. 6. 3. Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [15], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre

la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- ✓ L'étude des isothermes d'adsorption,
- ✓ L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

1. 2. 6. 4. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16].

➤ Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [17].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Le phénomène de synergie [10] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorures est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorures à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs

plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [18].

➤ **Chimisorption**

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I. 2. 7. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [19, 20]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{-2}$ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I.3).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. figure I.3) [21].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- ✓ L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [22],
- ✓ L'influence exercée par le poids moléculaire [23],
- ✓ L'importance de la configuration moléculaire [24].

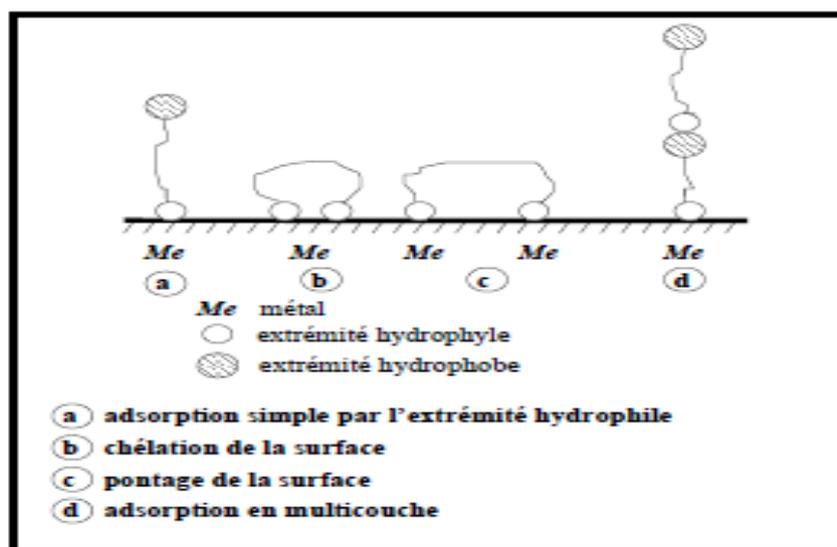


Fig. I.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I. 2. 8. Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [25, 26]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant:



Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons \bar{e}) ou négativement (cation).

Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

I. 2. 9. Influence de la concentration

I. 2. 9. 1. Les isothermes d'adsorption :

Une autre façon de mettre en évidence la relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce dans la phase liquide ou gazeuse avec la surface s'appelle l'isotherme d'adsorption.

La quantité d'espèce «i» adsorbé sur la surface est exprimée par le recouvrement (θ_i) de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés N_i au nombre de sites total N_0

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (\text{I.1})$$

Le recouvrement du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est partiellement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux.

L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu, en générale en quantité très faible.

Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration C_i , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme :

$$\theta_i = f(c_i) \quad (I.2)$$

Les concentrations expérimentales ont conduit à plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption. Le plus connu est le modèle de Langmuir, qui sert en générale de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phases aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

❖ **Isotherme de Langmuir**

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions latérales entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [27]. Si l'on suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce «i» considérée est proportionnelle à sa concentration (en inhibiteur) C_{inh} en solution et la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$ il vient :

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (I.3)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé.

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (I.4)$$

A l'équilibre les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (I.5)$$

Soit :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad (I.6)$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (I.7)$$

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh} \quad (I.8)$$

$$\text{où} \quad \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (\text{I.9})$$

❖ **Isotherme de type Freundlich**

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour restituer graphiquement le phénomène d'adsorption d'inhibiteur sur le métal étudié. Elle d'une forme exponentielle entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur :

$$\theta = KC_{inh}^n \quad (\text{I.10})$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\text{Ln}\theta = \text{Ln}K + n\text{Ln}C_{inh} \quad (\text{I.11})$$

où K est la constante d'équilibre d'adsorption et n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} ($0 < n < 1$).

Cependant l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interactions aux interfaces liquides-solides faisant intervenir aussi les interactions latérales.

❖ **Isotherme de type Temkin**

Temkin suppose que le métal est ensemble de sites thermodynamiques équivalents et qu'il a une indépendance entre eux.

Pour cela Temkin propose une énergie libre d'adsorption égale à :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_0^0 - fRT\theta \quad (\text{I.12})$$

- ΔG_{ads}^0 est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement complet de la surface.
- ΔG_0^0 est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement nul de la surface.
- f est une constante d'hétérogénéité énergétique de la surface [28].

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$KC_{inh} = \frac{\exp(f\theta) - 1}{1 - \exp[-f(1 - \theta)]} \quad (\text{I.13})$$

où
$$f = \frac{1}{RT} \times \frac{\delta \Delta G_{ads}^0}{\delta \theta}$$

pour les valeurs de f (i.e, $K.C_{inh} \gg 1$ et $k.C_{inh} \exp(-f) \ll 1$) l'équation de Temkin est :

$$KC_{inh} = \exp(f\theta) \quad (I.14)$$

Cette dernière équation être exprimée sous la forme linéaire :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K + \frac{1}{f} \ln C_{inh} \quad (I.15)$$

❖ **Isotherme de Frunkin**

Frunkin propose une relation [29,30] qui exprime le taux de recouvrement en fonction de la concentration.

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (I.16)$$

- K est la constante d'équilibre de la relation d'adsorption ou coefficient d'adsorption.
- C_{inh} est la concentration en inhibiteur.
- a est le paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement selon la relation suivante :

$$\Delta G_{\theta} = \Delta G^0 \pm aRT\theta \quad (I.17)$$

A cause de la différence provoquée pour la détermination d'une valeur réelle du paramètre d'interaction, Damaskin [31] propose une méthode simple pour la détermination de cette valeur.

Pour un taux de recouvrement $\theta = 0,5$ l'équation de Frumkin s'écrit :

$$KC_{\theta=0,5} = \exp(-a) \quad (I.18)$$

Si on pose $Y = \frac{C}{C_{\theta=0,5}}$, avec Y est constante relative et à partir des équations I.16 et

I.18, on aura :

$$Y = \frac{C}{C_\theta} = \frac{\frac{\theta}{1-\theta} \exp[-(1-2a\theta)]}{\exp[-(1-a)]} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp[a(1-2\theta)] \quad (I.19)$$

$$\text{d'où} \quad a = \frac{2,3}{1-2\theta} \log \left(Y \cdot \frac{1-\theta}{\theta} \right) \quad (I.20)$$

Ainsi, pour chaque valeur de Y et θ on détermine la valeur de a . Pour une valeur positive de a , il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées en position verticale [32]. Par contre pour une valeur négative de a , ce qui indique que l'interaction entre les molécules du film formé et la surface hétérogène du métal est plus forte que l'interaction entre les molécules du film lui-même.

Concernant l'applicabilité de ce modèle et d'après Scakalarsha Smolowski et Warzorek [33], l'adsorption des composés aliphatiques (acides, alcools et amines) sur l'acier dans H_2SO_4 obéit à l'isotherme de Frumkin.

I. 3. Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques.

I. 3. 1. La gravimétrie

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

I. 3. 2. Les méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques utilisées dans

notre travail peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

1. 3. 2. 1. Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation [36,37].

Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi-stationnaire. Ce pendant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaire [34,35].

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement du type cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte).

✓ *Cinétique d'activation pure (transfert de charge) :*

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de mole d'atomes réagissant par unité de temps et de surface de l'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$I = zFv \quad (\text{I.21})$$

avec I : densité de courant de transfert de charges (A.m^{-2})

z : valence du métal v : vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

En utilisant le modèle du complexe activé on aboutit, pour une réaction de dissolution réversible, à l'expression du courant de transfert en fonction de la surtension η de l'électrode et de paramètres cinétique I_0 et α (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert).

Cette expression est connue sous le nom de la relation de **Butler-Volmer** [38] :

$$I = I_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha).z.F.\eta}{R.T} - \exp \frac{-\alpha.z.F.\eta}{R.T} \right] \quad (I.22)$$

I : intensité globale correspondante à la surtension

η : $E - E_{eq}$ (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

α : coefficient de transfert

T : température absolue.

I_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.



Les calculs ont montré que, pour un potentiel appliquée supérieur de 100mV par rapport à E_{eq} , nous ne commettons qu'une erreur de 2% en considérants, soit le processus cathodique est favorisé, soit le processus anodique.

$$I = I_0 \exp \frac{-\alpha.z.F.\eta_c}{R.T} = K. \exp \frac{1}{B_c} E \quad (I.23)$$

$$\text{où} \quad \frac{1}{B_c} = \frac{-\alpha.z.F}{R.T} \quad \text{et} \quad E = \eta_c + E_{eq}$$

Si nous prenons le logarithme de cette expression, nous obtenons la relation bien connue de **Tafel** :

$$E = a + B_c \ln I \quad (I.24)$$

où a est une constante et B_c coefficient de Tafel.

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité (I).

Remarquons que pour $E = E_{eq}$ ($\eta = 0$), on a $I = I_0$: l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre donne le courant d'échange I_0

De même façon pour $E = E_{corr}$ l'extrapolation fournit I_{corr} (voir figure I.4).

Dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes au sein de la solution et à la surface de l'électrode, ce qui signifie que les transferts de matières électro-actives dans la solution ne sont pas les étapes limitantes des réactions interfaciales, l'équation de Butler-Volmer peut être écrite sous la forme :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{\eta}{B_a}} - e^{\frac{-\eta}{B_c}} \right) \quad (I.25)$$

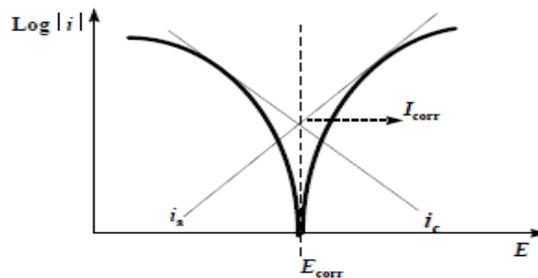


Fig. I. 4. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable par rapport à l'autre l'équation précédente s'exprime alors par :

$$\ln I = \ln I_0 + B_a \eta \quad (\text{pour la partie anodique}) \quad (I.26)$$

$$\ln I = \ln I_0 + B_c \eta \quad (\text{pour la partie cathodique}) \quad (I.27)$$

✓ *Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) :*

Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L (figure I.5a). La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou par la rotation de l'électrode.

✓ *Contrôle mixte :*

La figure I.5b représente un processus électrochimique de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique.

On voit que la considération de I_L conduisant à une valeur par excès de I_0 ; d'autre part du fait de l'influence de la diffusion, aucune droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique.

Néanmoins, on arrive à faire apparaître le plus souvent la droite de Tafel en effectuant une correction de la diffusion par application de la formule bien connue [8,39] :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{I.28})$$

où

I' : est la densité de courant corrigé de la diffusion.

I : est la densité de courant correspondant au processus mixte.

I_L : est la densité de courant limite de diffusion

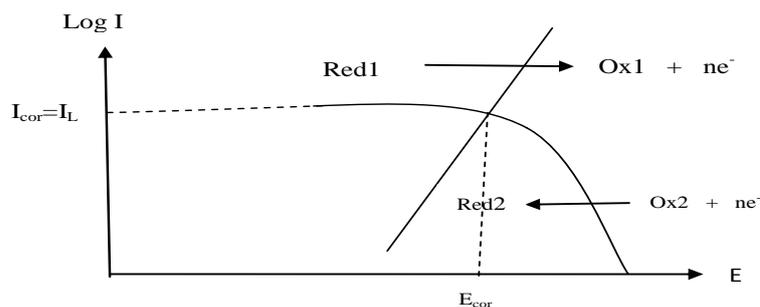


Fig.I.5a : Représentation schématique d'un contrôle diffusionnel pur en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} = I_L$)

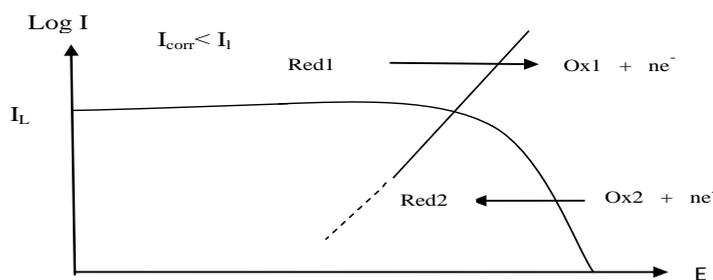


Fig.I.5b : Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge-diffusion) en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} < I_L$)

❖ **Avantages et inconvénients de la technique :**

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion ;

- Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion ;
- Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire ;
- Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

1. 3. 2. 2. Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de corrosion et de déterminer le courant I correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Au voisinage du potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$ autour de E_{corr}), il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques, et par

suite assimiler la courbe courant- tension globale à une droite dont la pente est égale à R_p (Fig I.6).

En appliquant la relation I.24 au potentiel de corrosion, on obtient :

$$E_{corr} = a + B_c \ln I_{corr} \quad (I.29)$$

La différence $E - E_{corr} = \Delta E$ donne :

$$\Delta E = B_c \ln\left(\frac{I}{I_{corr}}\right) \quad (I.30)$$

Pour le sens cathodique

$$\frac{I_c}{I_{corr}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{B_c}\right) \quad (I.31)$$

Pour le sens anodique :

$$\frac{I_a}{I_{corr}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{B_a}\right) \quad (I.32)$$

Posons $I = I_c - I_a$

$$I = \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{B_c}\right) - \exp\left(\frac{\Delta E}{B_a}\right) \right] \times I_{corr} \quad (I.33)$$

Pour des valeurs très faibles de E , un développement au premier ordre des termes exponentiels donne :

$$\Delta I = \frac{B_c + B_a}{B_a \times B_c} \times \Delta E \times I_{corr} \quad (I.34)$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{B_a \times B_c}{(B_a + B_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}} \quad (I.35)$$

L'expression (I.35) et la relation établie par Stern et Geary [40]. La figure I.6 illustre la méthode graphique de calcul du rapport $\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)$.

Dans le cas particulier, si la réaction cathodique est sous contrôle diffusionnel pur, B_c tend vers l'infini et l'équation (I.35) devient :

$$R_p = B_c \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (I.36)$$

De même, pour la relation anodique :

$$R_p = B_a \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (I.37)$$

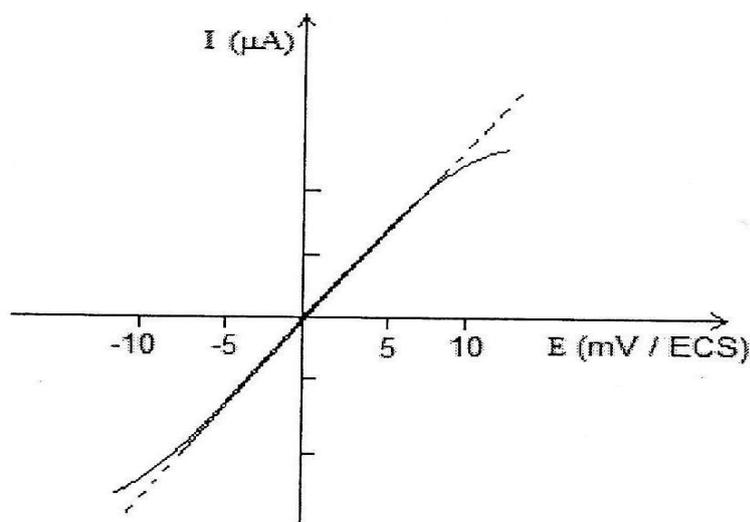


Fig. I. 6. Détermination graphique de la résistance de polarisation

Bien que la polarisation linéaire soit une méthode traditionnelle pour la mesure de R_p , dans quelques circonstances elle s'est avérée incertaine. Plusieurs chercheurs ont pu démontrer qu'une large erreur peut être enregistrée lors de l'estimation de la vitesse de corrosion par la polarisation linéaire [41-45]. La raison principale de cette erreur, est que la valeur expérimentale de R_p contient la contribution des résistances ohmiques, tel que la résistance entre le capillaire de Luggin et l'électrode testé, la résistance du film inhibiteur, etc...

Toutefois l'extrapolation des droites de Tafel, de même que la détermination de la résistance de polarisation R_p , reposent essentiellement sur l'hypothèse que les réactions anodique et cathodique occupent chacune l'ensemble de la surface, c'est-à-dire à l'assimilation du courant de corrosion à courant d'échange.

Cette hypothèse est fautive, car le potentiel de corrosion est un potentiel mixte qui n'est pas un potentiel d'équilibre redox puisque ce n'est pas la même espèce qui s'oxyde ou qui se réduit.

Par comparaison aux deux autres méthodes (l'extrapolation des droites de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation) la spectroscopie d'impédance électrochimique est une meilleure technique, car elle est supposée capable de séparer les différents processus électrochimiques de corrosion, et aussi d'éliminer les erreurs de mesures dues à la résistance de la solution et à la résistance du film inhibiteur.

1. 3. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans le cadre des études des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe des techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la voltampérométrie, ... ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie [46-48].

La force de la technique de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) par rapport aux précédentes est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, il y apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes comme par exemple les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [36,49]. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale [50]. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

- **Définition et principes**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une «boite noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quant il est soumis a une perturbation $x(t)$ (Figure I.7). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(w)$ telle que $Y(w)= H(w).X(w)$, $X(w)$ et $Y(w)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.



Fig.I.7. Schéma d'une fonction de transfert

De manière classique, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t)=A\sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t)=B\sin(\omega t+\varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega=2\pi f$ et un déphasage φ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{I.38})$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Fig I.8). Il est possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

La fonction de transfert est définie en termes d'impédance à condition que le système soit linéaire et l'interface soit stable à travers le temps.

Dans l'étude de la corrosion par la SIE, la réponse de l'interface est analysée au voisinage d'un point de fonctionnement (généralement le potentiel de corrosion) en utilisant un signal faible amplitude de l'ordre de 5 à 10 mV.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)}$$

où $Z(w) = Z_r(w) + jZ_j(w)$ avec $j = \sqrt{-1}$ (I.39)

$|Z|$ Étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = |Z_r|^2 + |Z_j|^2 \quad Z_r = |Z|\cos\varphi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z|\sin\varphi \quad \text{où} \quad \varphi = \arctan\frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{I.40})$$

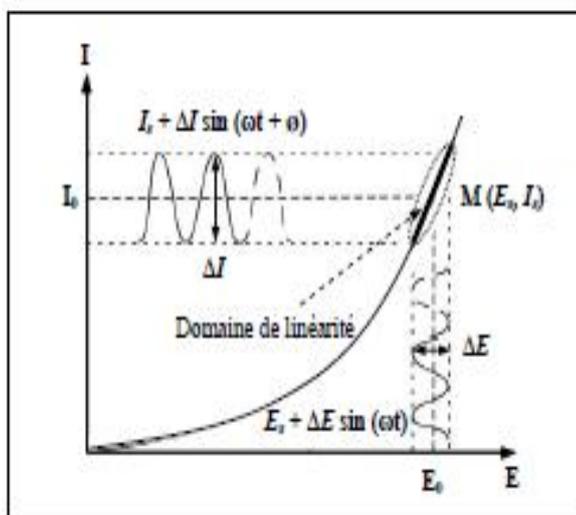


Fig. I.8. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

La représentation des deux composantes polaires, $|Z|$ et φ , en fonction de la fréquence w est appelée diagramme de Bode, par contre la représentation dans le plan complexe (Z_r vs. Z_j) prend le nom de diagramme de Niquist. L'analyse du diagramme d'impédance associé au système électrochimique apporte des informations, sous la forme de capacités et de résistances, associées aux processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface.

Selon le circuit équivalent auquel l'interface électrochimique correspond l'on obtiendra un diagramme de Niquist différent dont les profils principaux sont résumés dans la figure I.9. Dans cette figure sont montrés les profils des courbes d'impédance attendus pour des circuits équivalents différents. Pour un circuit équivalent composé d'une résistance en série avec un condensateur, le spectre d'impédance, exprimé sous la forme de Niquist, aura le

profil décrit sur la figure I.9a. Dans le cas d'un circuit équivalent où une résistance est en parallèle avec un condensateur, l'on observera le diagramme de Niquist schématisé à la figure I.9b. Encore plus complexe est le circuit équivalent de Randles, c'est-à-dire un circuit semblable à celui de la figure I.9c, mais dans lequel une impédance, dite de Warburg, est en série avec la résistance du circuit en parallèle interne (figure I.9d). L'impédance de Warburg observée aux basses fréquences est l'impédance associée aux processus de diffusion lente des espèces ioniques à partir de l'interface électrode/électrolyte vers la solution.

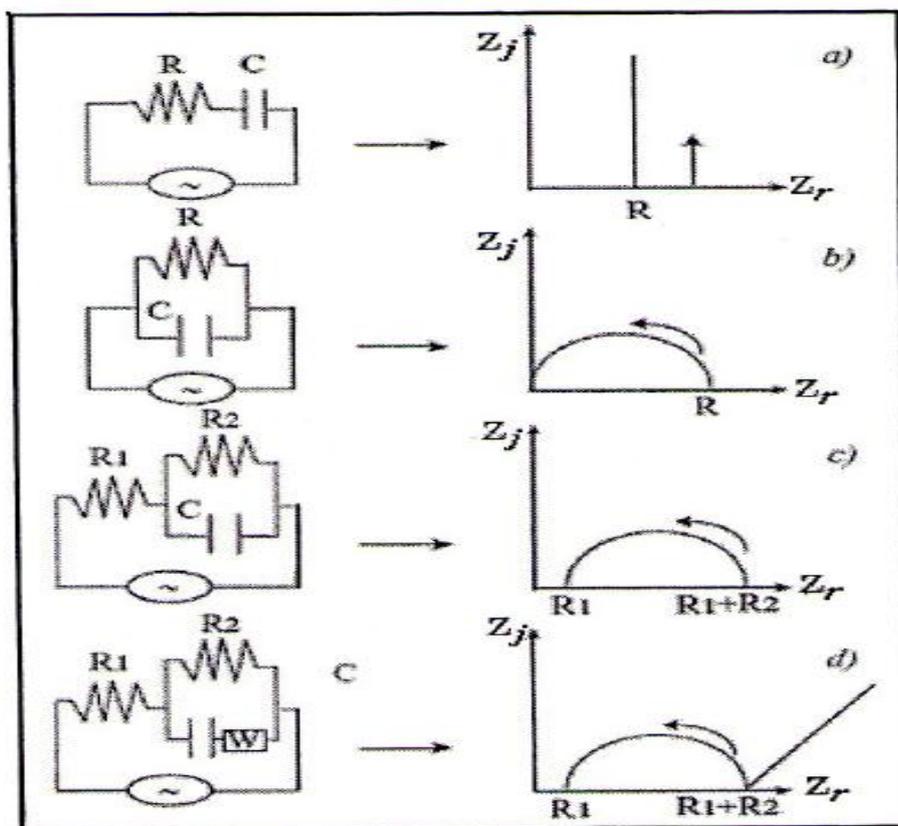


Fig. I.9. Représentation des courbes d'impédance sous la forme de diagramme de Niquist (à droite) attendues pour les circuits électriques schématisés à gauche

I. 3. 2. 3. 1. L'interprétation de la SIE

I. 3. 2. 3. 1. 1. Modèle électrique classique de l'interface en régime transitoire

Tous les systèmes électrochimiques peuvent être représentés du point de vue de leur comportement électrique par le circuit électrique équivalent suivant :

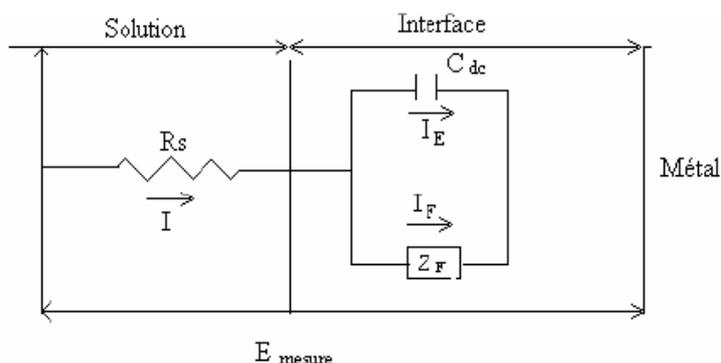


Figure I.10. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion.

Le condensateur C_{dc} traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique : de part et d'autre de l'interface électrode-électrolyte, des charges de signes opposés se trouvent en regard, comme sur les armatures d'un condensateur.

L'impédance faradique Z_f traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée.

Le courant $I_E = C \frac{dE}{dt}$ dépend uniquement des propriétés électriques de l'interface électrode-électrolyte. En régime stationnaire $I_E = 0$. Le courant I_F correspond au transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques :

$$I_F = f(E, \theta_i, C_i)$$

avec θ_i taux de recouvrement par l'espèce i , C_i concentration de l'espèce i .

A travers la résistance de l'électrolyte R_e passe le courant I total :

$$I = I_E + I_F$$

L'impédance du circuit ci-dessus peut être représentée dans le plan complexe pour diverses valeurs de la fréquence angulaire.

Si l'on considère que C_{dc} est une capacité pure et Z_F une résistance pure, le diagramme obtenu est un demi-cercle parfait.

$$Z(W) = R_e + Z_F / (1 + j. \omega. C_{dc}. Z_F) \quad (I.41)$$

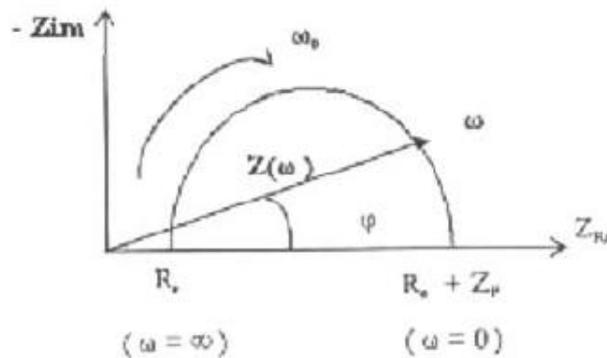


Figure I.11. Diagramme d'impédance pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion.

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire s'annule permettant la détermination des valeurs de Z_F et de R_e .

La valeur de la capacité de double couche peut être mesurée au point maximum de la fréquence f_0 correspondant à ω_0 pour laquelle :

$$\omega_0 = \frac{1}{Z_F C_{dc}} \text{ d'où } C_{dc} = \frac{1}{2\pi \cdot Z_F \cdot f_0}$$

I. 3. 2. 3. 1. 2. Caractéristique générale des diagrammes

Les caractéristiques communes à tous les diagrammes peuvent être déduites du schéma équivalent de l'interface et de l'expression de Z_F :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right) + \sum_i \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right) \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} + \sum_j \left(\frac{\partial I}{\partial C_j} \right) \frac{\Delta C_j}{\Delta E} \quad (I.42)$$

En faisant varier la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$ du signal ΔE dans un large domaine (typiquement de quelques dizaines de kHz à 10^{-4} Hz) on a accès à l'influence des différents termes de l'impédance du système qui sont fonction de R_e , C_{dc} , K_i (constantes de vitesse), θ_i , C_j . Aux fréquences élevées, les étapes électrochimiques ou de diffusion n'ont pas le temps de faire varier l'état du système et la réponse ne dépend que de ses propriétés électriques. Au fur et à mesure que la fréquence diminue on voit apparaître, dans la réponse, la contribution d'étapes de plus en plus lentes.

- Aux hautes fréquences très élevées : 10 kHz \rightarrow 100 kHz.

La double couche se comporte en court-circuit comme toute capacité en haute fréquence, l'impédance interfaciale est nulle.

On mesure pour cette fréquence la valeur de la résistance qui traduit la chute ohmique en solution : $Z=R_e$.

- En hautes fréquence 10KHz \rightarrow 100 ou 10 Hz.

Les cinétiques de transformations de la surface ne peuvent pas suivre les variations rapides du potentiel.

La capacité de double couche garde sa valeur stationnaire et l'impédance amorce le tracé en demi-cercle prévu par la théorie.

Dans ce cas $\Delta\theta_i = \Delta C_j = 0$ et $\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\delta I}{\delta E}\right)_{\theta_i, C_j}$

Ce terme est toujours réel, c'est l'inverse d'une résistance de transfert R_t .

- Aux fréquences faibles en dehors de zéro. On voit apparaître les termes correspondant aux phénomènes de relaxation de recouvrement ($\Delta\theta_i \neq 0$), et de concentrations ($\Delta C_j \neq 0$).

Ces termes introduisent des déphasages. L'évolution de Z en fonction de f dépend du système étudié mais de manière générale, le diagramme se compose d'un nombre plus ou moins important d'arcs de cercle et de parties linéaires.

- Pour les fréquence très faibles ($f \approx 0$).

La capacité de double couche de la surface transformée n'évolue plus (courant de charge nul). L'impédance est celle qui correspond à une mesure en polarisation continue.

$$Z(f=0) \rightarrow R_e + R_p.$$

Cette analyse simple permet de prévoir pour un tracé expérimental :

- une figure à haute fréquence (HF) en forme de demi-cercle (boucle capacitive)
- une ou plusieurs figures à basses fréquences (BF).

I. 3. 2. 3. 1. 3. Système de corrosion pratique

Dans la pratique, les spectres d'impédance offrent des déviations par rapport au spectre idéal, ces déviations causent souvent la confusion quand à son interprétation correcte.

Usuellement, il y a trois formes de déviations : (i) le centre de demi-cercle se trouve au dessous de l'axe Z_{re} , (ii) le demi cercle est aplati et (iii) il existe une ou plusieurs boucles inductives à basse fréquence. La Figure I.12 décrit ces observations.

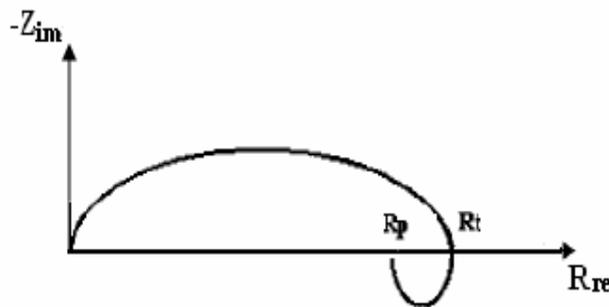


Figure I.12. Diagramme de Nyquist pratique.

Les arcs déprimés et aplatis sont souvent observés, mais ne sont pas faciles à expliquer [51].

Une interprétation commune pour ce type de spectre est basée sur la supposition de dispersion des fréquences ou des constantes de temps d'après Cole et Cole [52]. Epelboin et al [53,54] ont adopté la même analyse. Lorenz et Mansfeld [41] voient que cette interprétation a des limitations et suggèrent une autre interprétation basée sur la séparation des constantes de temps. D'un autre côté, Roberge et al [55] attribuent la dépression du demi-cercle à la corrosion localisée. Cependant Orazem et al [56] proposent plusieurs autres méthodes qui peuvent ajuster la dépression et l'aplatissement des arcs. Cette polémique, permet de suggérer qu'une analyse soignée doit se faire pour interpréter correctement les données d'impédance pour chaque système individuel de corrosion.

Mansfeld et Kendig [57] ont, estimé la dépression des arcs par l'introduction d'un exposant α dans l'équation :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{Z_F}{(1 + j \cdot \omega \cdot C_{dc} \cdot Z_F)^\alpha} \quad (\text{I.43})$$

Toutefois, l'utilisation de l'exposant α dans l'équation (I.43) est uniquement une description formelle du spectre expérimental et son interprétation physique n'est pas entièrement claire [60].

Pour l'estimation du taux de corrosion à partir du spectre d'impédance, il est nécessaire de déterminer la résistance de polarisation R_p , ou la résistance de transfert de charge R_t . Selon Epelboin et al. [53,56] R_t peut être avantageusement utilisé à la place de R_p dans l'équation de type Stern, il détermine R_t par l'intersection de spectre avec l'axe des réelles, comme le montre la Figure I.12.

Cependant, Lorenz et Mansfeld [41] rappellent que la méthode utilisée par Epelboin et Al présentent certaines limitations et suggèrent une autre méthode pour la détermination de R_t , comme le montre la Figure I.13.

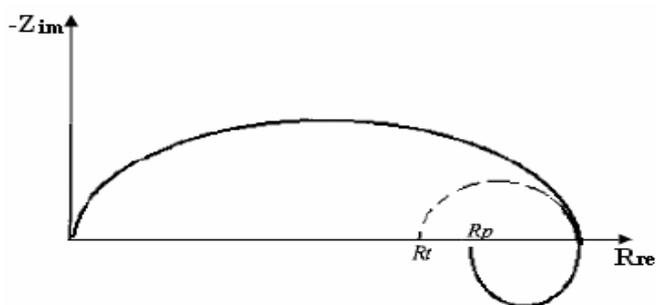


Figure I.13. Méthode de la détermination de R_t et de R_p selon Lorenz et Mansfeld

La valeur de R_t obtenue par cette méthode est inférieure à celle de R_p .

Bien qu'il existe une controverse, la résistance de transfert de charge R_t est souvent utilisée en pratique pour estimer le courant de corrosion par le biais de l'équation de Stern-Geary [61].

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} \simeq \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_t} \quad (\text{I.44})$$

I. 3. 2. 3. 1. 4. Impédance de diffusion

L'impédance de diffusion Z_d désigne la contribution de la surtension de concentration à l'impédance faradique et dépend donc des phénomènes de transfert dans la solution. S'il n'y a pas de concentration (couche de diffusion de grande épaisseur), on lui donne le nom d'impédance de Warburg Z_w et, dans le cas contraire (couche de diffusion de faible épaisseur), celui d'impédance de Nernst.

Ni l'une, ni l'autre de ces impédances ne correspond à aucune combinaison simple d'éléments passifs d'un circuit électrique.

Pour calculer l'impédance de diffusion il faut résoudre la deuxième équation de Fick qui décrit la variation de la concentration ΔC provoquée par la modulation du potentiel.

$$\frac{\delta \Delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 \Delta C}{\delta y^2} \quad (\text{I.45})$$

avec

$$\Delta C = \frac{nF C_{st,s}}{RT} |\Delta E| e^{(j\omega t)} \quad (\text{I.46})$$

où $C_{st,s}$ est la concentration à la surface en absence de modulation à chaque point.

La solution de cette équation fait intervenir des constantes d'intégration qui dépendent des conditions aux limites, c'est à dire d'une hypothèse sur l'épaisseur de la couche de diffusion.

❖ Impédance de Warburg (couche de diffusion de grande épaisseur)

Dans ce cas, la relaxation de concentration en solution n'atteint pas la totalité de la couche de diffusion, et elle ne concerne que la proximité immédiate de la surface. La solution du système aboutit alors pour Z_w à l'expression de la forme :

$$Z_W = \frac{\sigma}{W^2} - j \frac{\sigma}{W^2} \quad (\text{I.47})$$

De cette relation on déduit :

$$\text{tg} \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{I.48})$$

L'angle de déphasage vaut $\varphi = -45^\circ$. Dans un diagramme de Nyquist l'impédance de Warburg est donc représentée par une ligne droite à 45° .

❖ Impédance de Nernst (couche de diffusion de faible épaisseur)

Dans ce cas, la relaxation de concentration s'opère dans toute l'épaisseur de la couche de diffusion.

La résolution du système différentiel s'opère alors en considérant une couche de diffusion d'épaisseur finie δ_N . Dans ce cas les conditions aux limites pour $y = \delta_N$ conduisant à une expression pour Z_N de la forme :

$$Z_N = \frac{\sigma}{W^2} (B + C) - j \frac{\sigma}{W^2} (B - C) C = \frac{\sinh \lambda}{\cosh \lambda + \cos \lambda} \quad (\text{I.49})$$

avec :

$$B = \frac{\sinh \lambda}{\cosh \lambda + \cos \lambda}$$

$$C = \frac{\sinh \lambda}{\cosh \lambda + \cos \lambda}$$

$$\lambda = \delta_N (2\omega/D)^{1/2}$$

$$\sigma = \frac{RT}{C_{st} n^2 F^2 A (2D)^{1/2}}$$

Aux fréquences élevées l'impédance de Nernst devient égale à l'impédance de Warburg ($\lambda = -\infty$, $B=1$, $C=0$). La Figure 1.14 représente Z_w et Z_N dans le plan complexe.

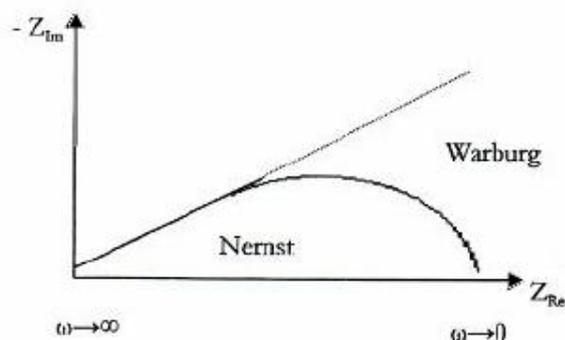


Figure I.14. Diagramme de Nyquist représentant l'impédance de Warburg et l'impédance de Nernst.

I. 3. 2. 3. 1. 5. Circuit équivalent de Randles

Le modèle de Randles tient compte de la cinétique de transfert de charge décrite par l'équation de Butler-Volmer.

Dans le cas d'une couche de diffusion de grande épaisseur, l'impédance totale de l'électrode est équivalente à celle du circuit de Randles, présenté sur la Figure I.15.

Si R_e correspond à la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et que C_{dc} désigne la capacité de la double couche, l'impédance de ce circuit s'exprime par la fonction :

$$Z = R_e + Z_F \frac{-j/\omega.C_{dc}}{Z_F - j/\omega.C_{dc}} \quad (I.50)$$

Avec $Z_F = R_t + Z_w$

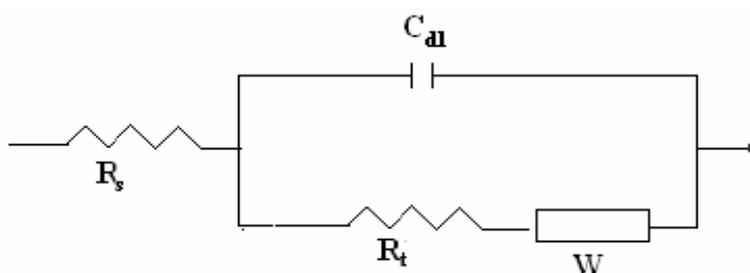


Figure I.15. Circuit équivalent de Randles.

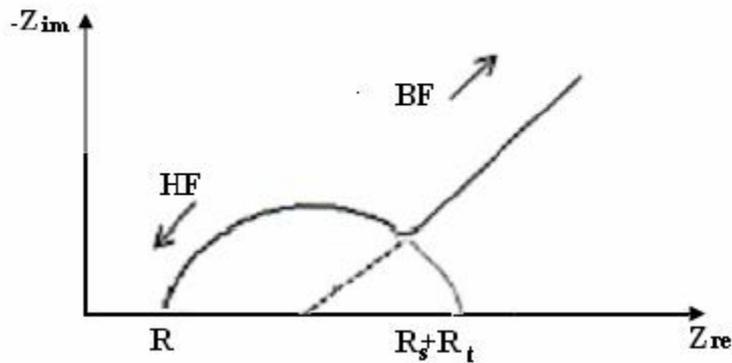


Figure I.16. Impédance électrochimique et circuit équivalent de Randles dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est donné sur la Figure I.16.

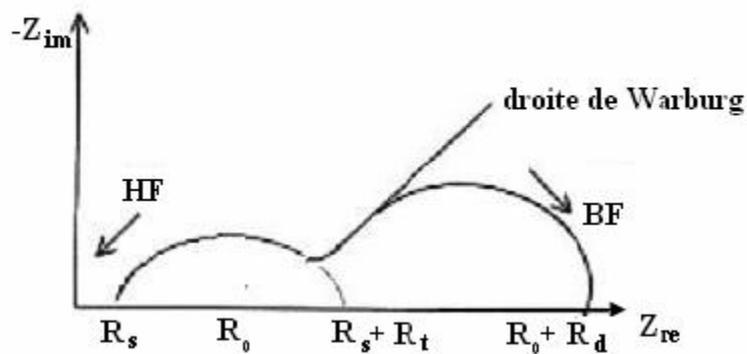


Figure I.17. Impédance électrochimique et circuit équivalent dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie.

Références bibliographiques

- [1] R.M. Latanision, *Mater. Perform.*, 26, 9 (1987).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969).
- [3] H.E. Waldrip, *Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion*, 4, 611 (1948).
- [4] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE *Corrosion Inhibitors*. USA : National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).
- [5] NACE *Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection*, 4, 1, 79 (1965).
- [6] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur*, COR 1005.
- [7] E. Heitz, Proc. 4th *European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).
- [8] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition*, Alden Press, Oxford, 489, (1993).
- [9] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, 245, (2002).
- [10] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981)
- [11] C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [12] M. Koudela, J. Sancher, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1186 (1982).
- [13] G.H. Nancollas, *Corrosion*, 39, 3, 77 (1983).
- [14] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).
- [15] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 736 (1965).
- [16] J.G.N. Thomas, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [17] L.I. Antropov, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, 147 (1962).

- [18] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964).
- [19] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Br. Corros. J.*, 5, 270 (1970).
- [20] A. Lgamri, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre: 1877 (2000).
- [21] D. C. Zoher, *Mater. Perform.*, 15, 33 (1976).
- [22] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [23] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, 20, 407 (1968).
- [24] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm*, 3, 407 (1968).
- [25] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, *Science Press*, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [26] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [27] B.ElmaHdi, *these de Doctorat d'état*, université Eljadida (2002), Maroc
- [28] A.Yuit,G.Bereket, A.Balban et B. Eik, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005)
- [29] A.N.Frumkin, *Physik, Chim.*, 164 (1933) 121.
- [30] B.B. Damaskin, O. A. Petri et V.V. Batraskov, <<*Adsorption of Organics Compounds on Electrodes*>>Plenum Press, New York, (1971).
- [31] D.D. Anoshenko, G. I. Luk' Yanova, T. Ya. Melnik, *J. Electrochem. Soc.*, 129(1982)1186.
- [32] S. Maralihan, K. L. N. Phai, S. Pichumani, S. Ravihandran et S. V. K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1478.
- [33] Z. Szkiarska-smialowska et G. Weiczorek, *Ibid.*, 5 (1971) 453.
- [34] W. Neil, C. Garrard, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 837.
- [35] C.B. Breslin, L.P. Friery, W.M. Carrol, *Corros. Sci.*, 36 (1944) 85.
- [36] L. Larabi, *These de Doctorat d'état*, Université de Tlemcen (2004), Algerie.
- [37] B. Assouli, *Thèse de Doctorat*, 2002, Université Ibn Toafail, Kenitra-Maroc.
- [38] M.Dupart et F.Dabosi, *5 th Europ. Symp. Corro. Inh.*, Ferrara (1970) 81.
- [39] A. Bonnel. F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 735.
- [40] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56.

- [41] W.Lorenz et F.Mansfeld, *Corros.Soc.*, 21(1981)647.
- [42] F.Mansfeld, *Corrosion.*, 32(1976)143.
- [43] R.Randy et D.A.Jones, *corrosion*,32(1976)127.
- [44] F.Mansfeld, *Corrosion*, 44(1988)856.
- [45] Y.T.Tan, B.Kinella et S.Bailey, *An experimental comparaison of corrosion rate measurment techniques : weight loss measurment,linear polarisation, électrochimical impedance spectroscopy and electrochimical noise analysis*, Corrosion and Prevention 95, Australian corrosion Association, perth, 1995.
- [46] O.Benali, *These de Doctorat d'état*, Université de Tlemcen (2006), Algerie.
- [47] H. Harek, *These de Doctorat d'état*, Université de Tlemcen (2010), Algerie.
- [48] P. Boumersbach, *Thèse de Doctorat*, 2005, INSA, Lyon-France.
- [49] E. Schashl, *Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitors*, In:Ed. By C. C. Nathan, Nace Houston, (1973) 28.
- [50] N. Hackerman et H. R. Schimidts, *Corrosion*, 5 (1949) 237.
- [51] D.E.Williams et J.Asher, *Corros. Sci.*, 24(1984)185.
- [52] K.S. Cole et R.H.Cole, *J.Chem.Phys.*, 9(1941)341.
- [53] I.E.Epelboin et M.Kedam, *J.Electrochem.Soc.*, 117(1970)1052.
- [54] I.E.Epelboin et M.Kedam et H.Taknouti, *J.Appl.Electrochem.*, 2(1972)71.
- [55] P.R.Roberge, E.Haliop, V.S.Sastrie, *Corrosion*, 48(1992)447.
- [56] M.E.Orazem, P.Agrawal, L.H.Garcia-Rudio, *J.Electroanal.Chem.*, 378(1994)51.
- [57] F.Mansfeld et M.W.Kendig, *Corrosion* , 41(1985)490.
- [58] A.Caprani, I.Epelboin, Ph.Marell et h.Taknouti, *Pro.4 th.Eur.Symp.Corros.Inh*, Ferrara, (1975)517.
- [59] J.R.Macdonald, *J.Electroanal.Chem.*, 223(1987)25.
- [60] F.Mansfeld et W.Lorenz, *Electrochemical Impédance Spectroscopy: Application in Corrosion and Technology*, *In Technique for Characterisation of Electrodes and Electrochemical Processes*, Ed Ravi Varma et J.R.Selman, John Wiley et Fils,
- [61] D .C.Silverman et J.E.Carrico, *Corrosion*, 44(5)(1988)280.

CHAPITRE II : Etude de l'effet d'inhibition du 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol et du 2-(phénylimino)méthyl)phénol vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M

CHAPITRE II : Etude de l'effet d'inhibition du 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol et du 2-(phénylimino)méthyl)phénol vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M

Plusieurs travaux ont été réalisés dans notre laboratoire sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieux acides par les composés organiques contenant de l'azote et /ou le soufre [1-10]. La plupart des composés étudiés ont manifestés une excellente efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet d'inhibition du 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol et du 2-(phénylimino)méthyl)phénol vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

. Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques, à savoir le tracé des courbes intensité-potentiel, la résistance de polarisation ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour élucider le mode d'action de ces inhibiteurs, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution ($K_{\text{éq}}$, ΔG_{ads} et E_a , ΔS_{ads}).

II. 1. Conditions expérimentales

II. 1. 1. Matériau

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au carbone dont la composition chimique (%) est : $C \leq 0,15\%$, $Mn \leq 0,50\%$, $P \leq 0,03\%$, $S \leq 0,03\%$, et le reste du fer.

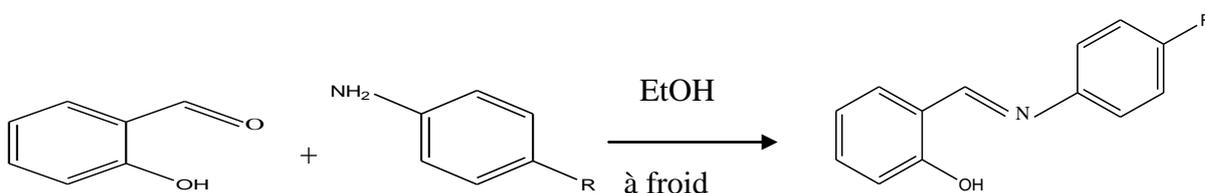
La préparation de la surface de l'électrode de travail comporte une abrasion mécanique successive à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200, suivie d'un rinçage à l'eau bidistillée et d'un dégraissage avec l'acétone puis séchage à l'air chaud avant l'immersion.

II. 1. 2. Préparation des solutions

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% (Merck) avec l'eau bidistillée.

II. 1. 3. Synthèse des inhibiteurs

La synthèse des inhibiteurs étudiés nommés le 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol (DAPIMP) et le 2-((phénylimino)méthyl)phénol (PIMP) a été réalisée au laboratoire par condensation, dans l'éthanol absolu à froid, entre l'aldéhyde salicylique et l'amine correspondant selon le schéma réactionnel suivant [30]:

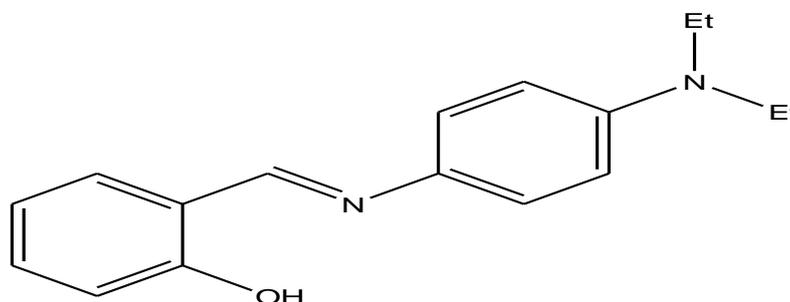


R : (ET)₂N- pour le **DAPIMP**

R : H pour le **PIMP**

II. 2. Etude de l'effet d'inhibition du 2-((N,N-4diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol

Le 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol (DAPIMP) présente la formule développée suivante :



La gamme de concentrations en inhibiteur utilisées est de 5×10^{-4} à 10^{-2} M.

II. 2. 1. Mesures gravimétriques

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant un temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{tS} \quad (g \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}) \quad (II.1)$$

Δm étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure et, S la surface de l'échantillon en cm^2 .

Il ne faut toute fois pas perdre vu que cette vitesse n'a de signification que lorsque l'attaque est répartie uniformément sur toute la surface.

L'efficacité inhibitrice (%EI) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\%EI = \left(1 - \frac{W'_{corr}}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (II.2)$$

où W_{corr} et W'_{corr} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bécher de 150 ml. Le volume de l'électrolyte est de 100 ml. Les échantillons d'acier sont de forme rectangulaire de 15 mm de longueur, de 10 mm de largeur et de 1mm d'épaisseur. Ils sont immergés en position inclinée, dans la solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et un séchage sous un flux d'air. Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte. La température de ce dernier a été maintenue constante à 30 ± 1 °C à l'aide d'un bain thermostaté à circulation de marque JULABO. Chaque valeur des essais gravimétriques est moyenne de trois essais.

II. 2. 2. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique de contenance de 200 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes : l'acier au carbone comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire (CE) et une électrode au calomel Hg/Hg₂/Cl₂ saturé (ECS) comme électrode de référence (ER). Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin, rempli d'électrolyte dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique [11-13]. L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier de surface active de 0,5 cm² est introduit dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre-électrode de platine (surface de 1cm²).

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une vitesse de balayage égale à 0,5 mVs⁻¹, de -700 à -300 mV vs.ECS. Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel abandon pendant 1 heure. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Les mesures d'impédance sont effectuées après 1h d'immersion en milieu acide et dans les mêmes conditions que celles des courbes de polarisation. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel abandon est 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10KHz, avec 5 points par décade.

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système électrochimique comprenant un potentiostat-galvanostat PGZ 301, type VOLTALAB40 de marque radiometer, piloté par un logiciel «Voltamaster 4».

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure suivante (fig.II.1).

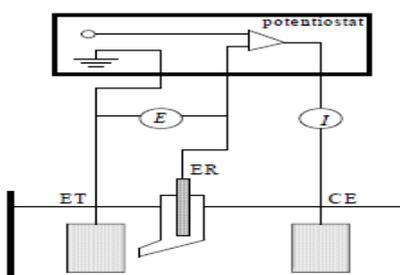


Fig.II.1. Schéma du dispositif de mesures électrochimiques ET électrode e travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode

II. 2. 3. Résultats et discussions

II. 2. 3. 1. Mesures gravimétriques

Le Tableau II.1 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en 2-((N,N-4-diéthylamino)phénylimino)méthyl)phénol dans HCl 1 M. Nous remarquons, d'après ce tableau, que le DAPIMP inhibe la corrosion de l'acier dans le milieu considéré et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximal égale à 91,30% à 10^{-2} M.

Tableau. II.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de DAPIMP à 30°C.

Inhibiteur	Concentration /M	W /mg cm ⁻² h ⁻¹	EI _w / %
Blanc	1	0,69	-----
DAPIMP	5.10^{-4}	0,36	46,83
	10^{-3}	0,18	73,91
	5.10^{-3}	0,12	82,61
	10^{-2}	0,06	91,30

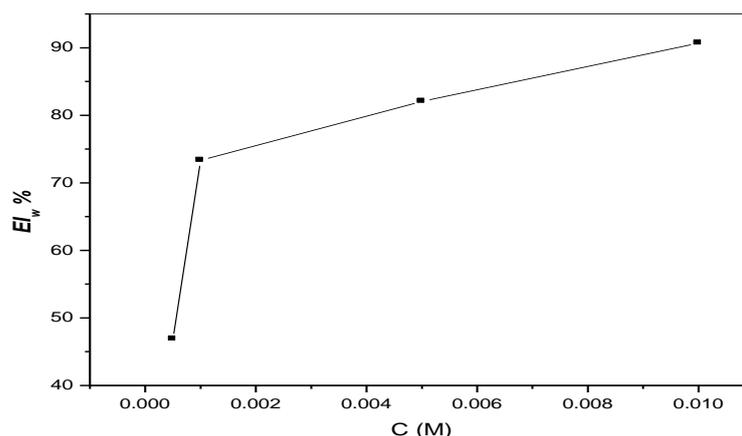


Fig. II.2. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentration de DAPIMP en milieu acide chlorhydrique molaire.

II. 2. 3. 2. Mesures électrochimiques

II. 2. 3. 2. 1. Tracé des courbes de polarisation

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est stabilisé pendant 60 min avant de procéder aux mesures des courbes $I=f(E)$.

Les courbes de polarisation en l'absence et en présence de l'inhibiteur, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 30°C sont présentées sur la figure II.3.

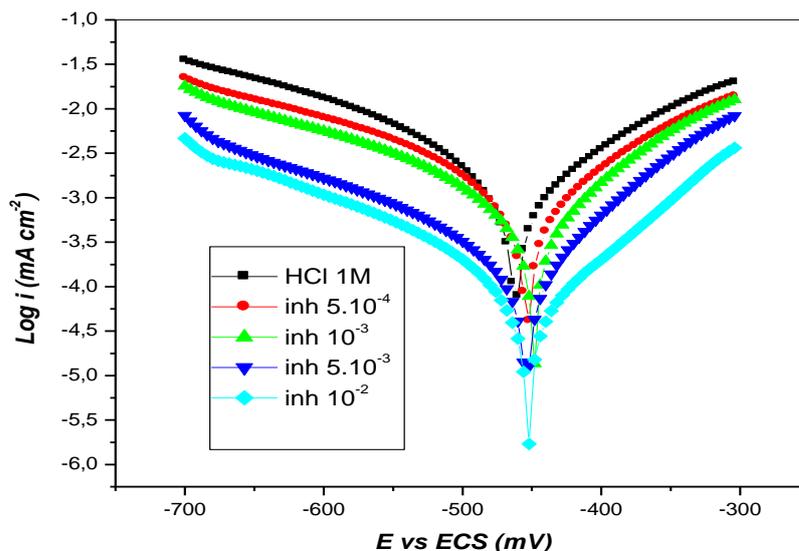


Fig. II.3. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de DAPIMP à 30°C.

Le tableau II.2 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion définie comme :

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad (II.3)$$

où I_{corr} et I'_{corr} sont des densités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de la DAPIMP induit une diminution importante du courant partiel cathodique (figure II.3).

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [14].

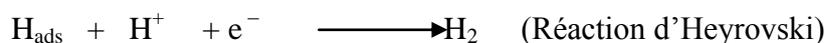
La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



L'opinion diffère sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



soit électrochimique:



Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout de la DAPIMP au milieu corrosif se traduit par une légère modification de pentes des droites de Tafel (bc) (tableau II. 2). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton (étape la plus lente) n'est pas modifié par l'addition de DAPIMP [15].

Dans le domaine anodique, la présence du DAPIMP en milieu HCl 1M se traduit également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons d'après la figure II.3 que la densité de courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliquée (valeur comprise entre -450 et -300 mV/ECS), la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à b_a , dans la région des surtensions appliquée. Ce comportement a été largement documenté dans le cas du fer dans les solutions de HCl [16-19]. La croissance rapide du courant anodique, dans ce domaine de potentiel, est attribuée à la désorption des molécules du DAPIMP adsorbées à la surface du métal. Ceci indique clairement que le mode d'inhibition du DAPIMP dépend du potentiel d'électrode.

Dans ce cas, la vitesse de dissolution est accélérée par les ions OH^- , selon le mécanisme suivant [20,21] :

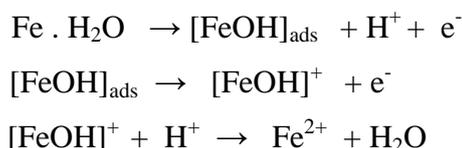


Tableau. II.2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à 30°C

	Con /M	-E _{corr} /mV/SCE	I _{corr} /mA cm ⁻²	-b _c /mV dec-1	R _p /Ω cm ²	EI _I /%	EI _{Rp} /%
HCl	1	459,96	3,087	224	21,8	---	---
DAPIMP	5.10 ⁻⁴	451,68	1,759	212	38,04	43,03	42,69
	10 ⁻³	447,78	1,053	205	56,37	65,89	61,33
	5.10 ⁻³	452,68	0,264	175	130,2	91,45	83,26
	10 ⁻²	451,68	0,153	172	193,8	95,04	88,75

Nous remarquons d'après le la figure II. 3 et le tableau II. 2 qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les courbes de polarisations cathodiques se présentent sous formes de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction H⁺ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. En plus on remarque clairement que Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en DAPIMP croît. Il en est de même pour les vitesses de corrosion.
- Dans le domaine anodique, nous remarquons que la présence du DAPIMP se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que le DAPIMP a un effet cathodique et anodique. Donc, la DAPIMP peut être classée comme un inhibiteur mixte en milieu chlorhydrique avec une prédominance anodique.
- L'addition du DAPIMP modifie légèrement les valeurs de E_{corr} et se déplace vers les valeurs positives. Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 95,04% à 10⁻²M. La figure II.4 montre l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du DAPIMP en milieu acide chlorhydrique molaire.

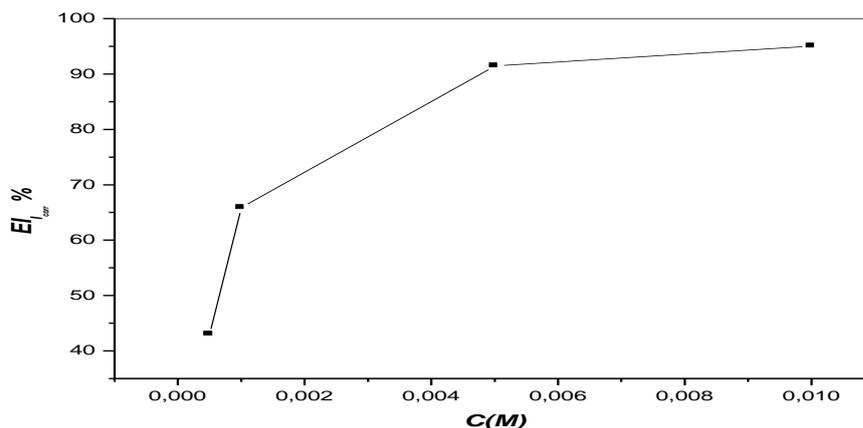


Fig. II.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du DAPIMP en milieu Chlorhydrique molaire.

II. 2. 3. 2. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode par modulation)

L'étude de l'action inhibitrice du DAPIMP sur la corrosion de l'acier après 1h d'immersion en milieu HCl 1M par spectroscopie d'impédance électrochimique a été mise en évidence à la température 30°C.

La Figure II.5 représente les diagrammes d'impédance de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans HCl 1M contenant la DAPIMP à différentes concentrations.

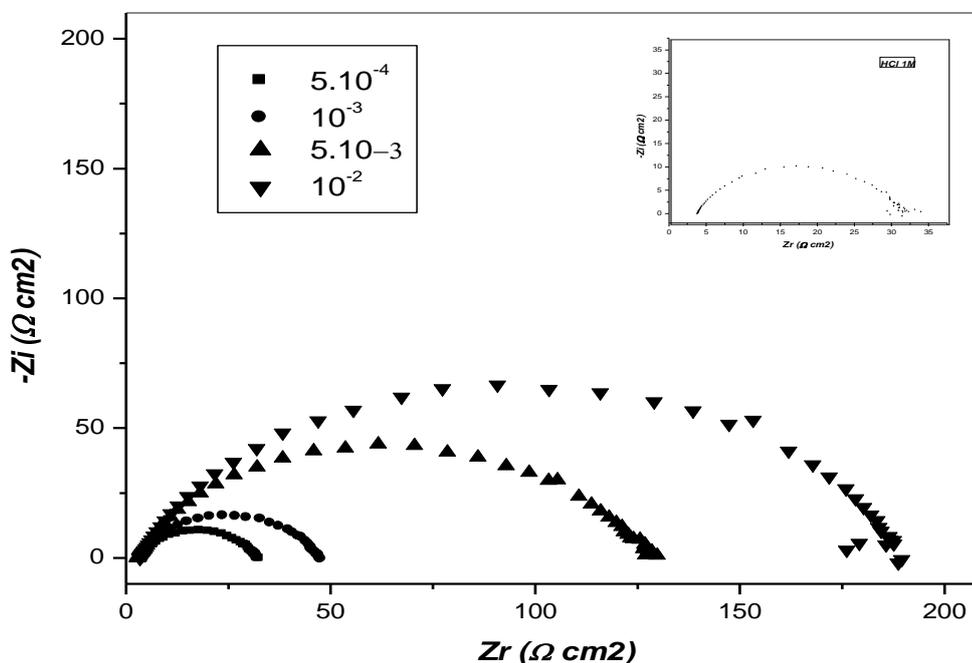


Fig. II.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations du DAPIMP

Nous remarquons, pour toutes les concentrations, la présence d'une seule boucle capacitive correspondante à la résistance de transfert de charge (R_t). La fonction de transfert peut être représentée par une résistance R_1 en série avec une capacité qui est en parallèle avec une autre résistance R_2 :

$$Z(\omega) = R_1 + \left(\frac{1}{R_2} + i\omega C \right)^{-1} \quad (\text{II.4})$$

Cette fonction de transfert est applicable pour les systèmes homogènes qui représentent une seule constante de temps. Il est évident que l'on ne puisse pas décrire la dépression observée du demi-cercle capacitive, et il est nécessaire de remplacer le condensateur par un certain élément, qui a la dispersion des fréquences comme le CPE (élément à phase constante). Cet élément est un outil généralisé, qui peut refléter la distribution exponentielle des paramètres de la réaction électrochimique liée au transfert de charge et au transfert de masse, comme le comportement d'impédance provoqué par la structure de la surface [22]. D'autre par, il y a quelques cas où le CPE n'est qu'une approximation formelle du système, ayant la distribution très compliquée de paramètres, et il n'est pas possible de donner une interprétation physique confirmée [28].

L'impédance de cet élément est donnée par la relation suivante [28-30] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (\text{II.5})$$

où Q est une constante réelle indépendante de la fréquence, n est un exposant qui dépend de la fréquence. Pour les valeurs de $n = 1, 0, -1$, CPE est réduit aux éléments classiques des circuits électriques : respectivement capacité (C), résistance (R) et inductance (L). La valeur $n = 0,5$ correspond à l'impédance de Warburg (W). Les autres valeurs de n décrivent approximativement d'autres types de comportement de distribution des fréquences de C, R, L ou de W avec les paramètres distribués. La dispersion de demi-cercle capacitive est expliquée ainsi par l'hétérogénéité due à la rugosité de la surface, les impuretés ou dislocations [23,26-31], la structure fractal [23, 32,33], l'adsorption de l'inhibiteur et la formation d'un film poreux [29,34-36]. L'interface métal/solution est représentée par le circuit équivalent suivant, où la capacité dans l'équation (II.4) est remplacée par le CPE.



Fig. II.6. Le circuit équivalent correspondant aux spectres d'impédance.

La résistance R_s reflète la résistance de solution et du câble [37], R_t la résistance de transfert de charge. Le CPE a la signification d'une capacité de double couche distribuée par fréquence.

A l'aide du logiciel Zview version (280) est en coordination avec le circuit équivalent représenté au-dessus on a pu ajuster les valeurs appropriées aux diagrammes d'impédance. Le Tableau II.3 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance relatives au milieu investi.

Tableau. II.3. Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations du DAPIMP.

	Conc. (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ S}^n$)	n
HCl	1	1,91	19,71	$75,4 \cdot 10^{-5}$	0,77
DAPIMP	$5 \cdot 10^{-4}$	4,60	34,16	$57,1 \cdot 10^{-5}$	0,77
	10^{-3}	4,67	52,38	$39,4 \cdot 10^{-5}$	0,79
	$5 \cdot 10^{-3}$	2,89	124,3	$20,7 \cdot 10^{-5}$	0,77
	10^{-2}	3,47	186,4	$14,2 \cdot 10^{-5}$	0,78

La capacité de la double couche C_{dl} est calculée à partir de Q et R_t en utilisant l'équation suivante [38-40] :

$$C_{dl} = (QR_t^{1-n})^{1/n} \quad (\text{II.6})$$

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basse fréquences sur l'axe des réels, tel que suggéré par Haruyama et Tsuru [45].

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation :

$$\%EI = \left(1 - \frac{R_t'}{R_t}\right) \times 100 \quad (\text{II.7})$$

où R_t' et R_t représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les valeurs relatives à la résistance de transfert de charge R_t , de la capacité de double couche C_{dl} ainsi que l'efficacité inhibitrice sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau. II.4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en DAPIMP pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 30°C.

	Conc. (M)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (μFcm^{-2})	Efficacité inhibitrice EI (%)
HCl	1	19,71	215	----
DAPIMP	$5 \cdot 10^{-4}$	34,16	176	42,30
	10^{-3}	52,38	140	62,37
	$5 \cdot 10^{-3}$	124,3	69	84,14
	10^{-2}	186,4	51	89,43

D'après ces résultats nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur :

- La valeur de la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la concentration du DAPIMP augmente. La diminution de C_{dl} est dû à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu ϵ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique d ($C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$).
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 89,43 % à 10^{-2} M.

Notons aussi qu'un très bon fittage a été obtenu en utilisant le circuit décrit dans la figure II.6 et ceci pour tous les résultats expérimentaux.

A titre exemple, les figures II.7 et II.8 montrent les spectres d'impédance, dans respectivement le plan de Nyquist et celui de Bode, de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} M et 10^{-3} M en DAPIMP à 30°C ainsi que les courbes de fittage correspondantes.

De plus, d'après la figure II.8 (a et b) qui représente le spectre d'impédance dans le plan de Bode nous remarquons l'existence d'une seule constante de temps illustrée par l'apparition d'un seul maximum et d'une seule droite dans le domaine de fréquence intermédiaire.

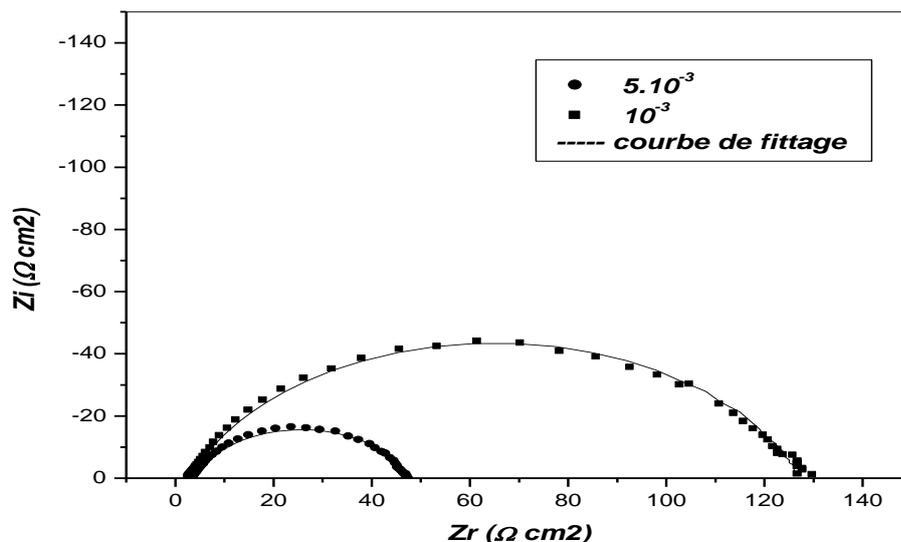


Fig. II.7. Spectre d'impédance de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} et 10^{-3} en DAPIMP à 30°C (fittage par CPE)

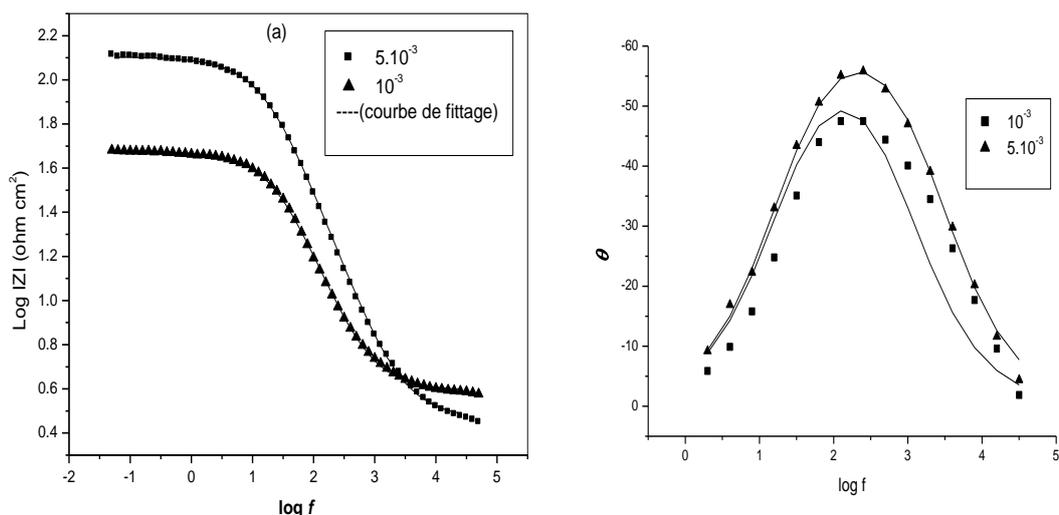


Fig. II.8. Spectre d'impédance de Bode de l'acier dans HCl 1M avec addition de 10^{-3} et 5×10^{-3} en DAPIMP à 30°C (fittage par CPE)

Enfin, à l'issue des résultats obtenus par gravimétrie, par impédancemétrie et par courbe de polarisation nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par les quatre méthodes sont en bon accord (figure II.9).

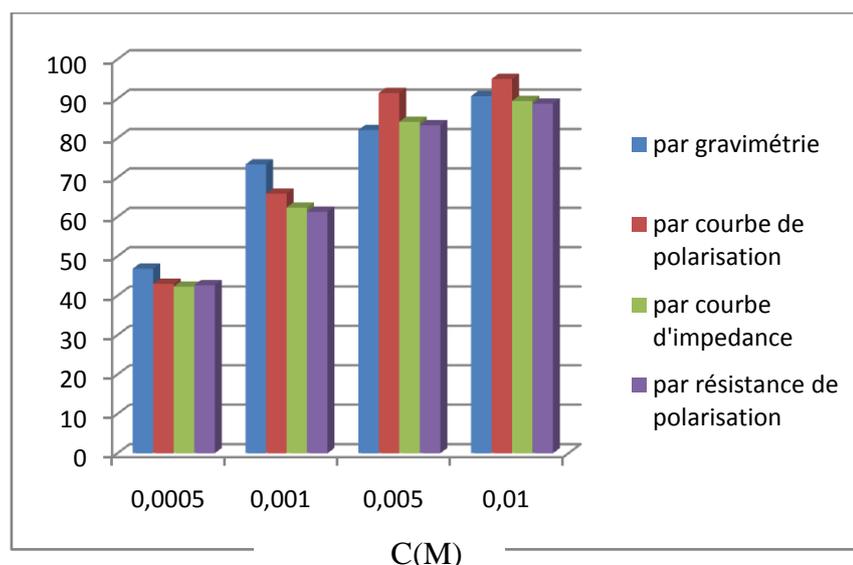


Fig. II. 9. Variation de l'efficacité inhibitrice du DAPIMP en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenu par les quatre méthodes d'études.

II. 2. 4. Influence du temps d'immersion

De nombreux travaux [41, 42] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptible de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et /ou de protection.

Des travaux antérieurs menés au laboratoire [1, 2] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimique semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, et à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. En plus, le tracé des spectres d'impédance à différent temps d'immersion dans le milieu agressif sans et en présence d'inhibiteur permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film ainsi formé lors du phénomène d'inhibition. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédances réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} nous avons pu accéder à R_t et à C_{dl} dans les conditions opératoires utilisées à différents temps d'immersion. La figure II.10 (a et b) représente les différentes boucles obtenues en fonction du temps d'immersion dans la solution en absence et en présence de l'inhibiteur sous investigation à sa concentration optimale.

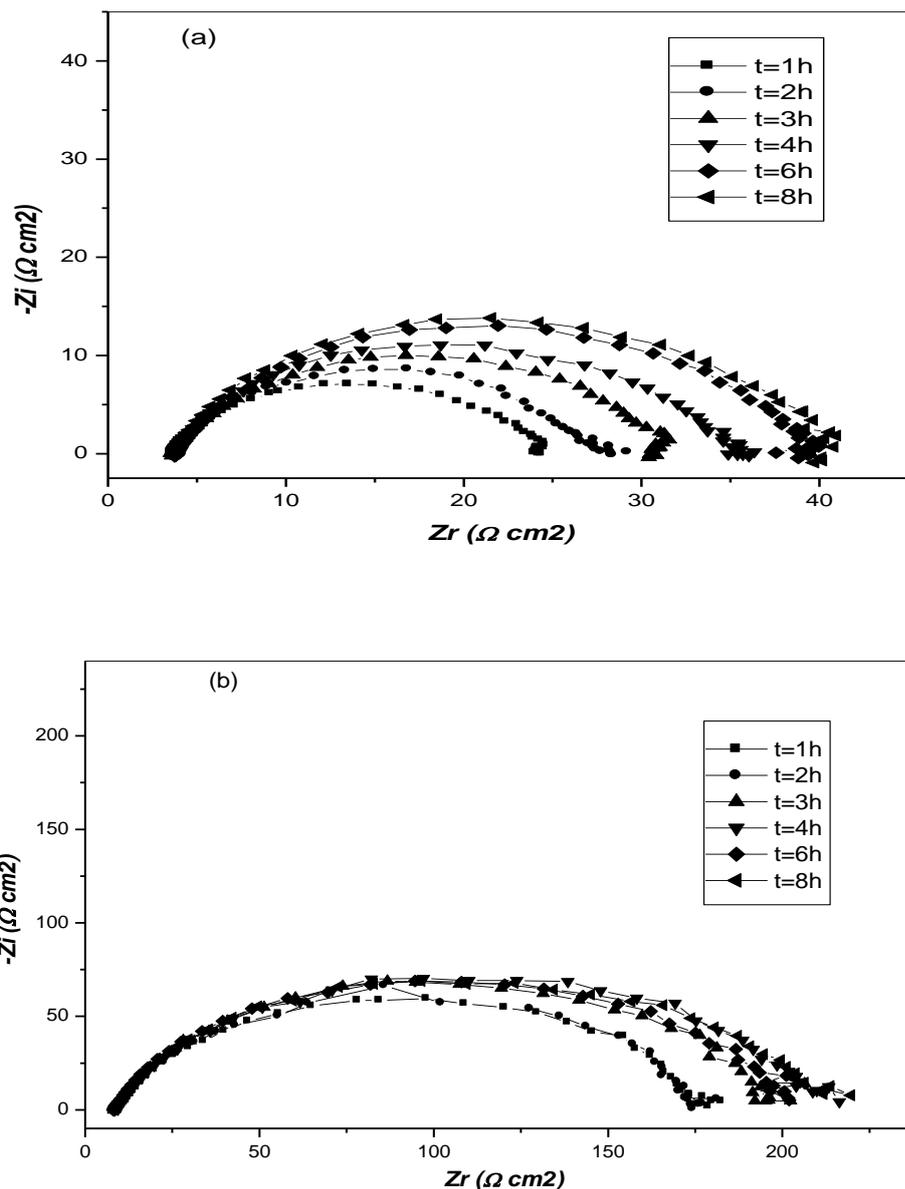


Fig. II.10. Digramme de Nyquist à différents temps d'immersion pour l'acier : (a) HCl 1M seul, (b) 1M + DAPIMP à 10^{-2} M 30°C

Les paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E sont réunis dans le tableau II.5.

Après analyse de ces résultats, nous remarquons que la capacité de la double couche augmente et se stabilise après un temps de 6 heures et la résistance de transfert de charge augmente légèrement en fonction du temps d'immersion. En constate aussi que l'efficacité inhibitrice diminue en fonction du temps.

Tableau. II.5. Paramètres électrochimiques pour différents temps d'immersion pour l'acier dans HCl 1M seul et en présence du DAPIMP 10^{-2} pour 30° C.

Milieu	Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cdl (μFcm^{-2})	EI (%)
HCl 1M	1	19,71	215	---
	2	21,07	218	---
	3	23,6	228	---
	4	27,82	251	---
	6	31,44	260	---
	8	35,72	276	---
DAPIMP 10^{-2}M	1	186,4	51	89,43
	2	181,8	51	88,41
	3	206,2	57	88,53
	4	222,5	58	87,50
	6	210,4	57	85,06
	8	218,7	58	83,66

II. 2. 5. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par trois principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant une tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Il est généralement admis que le processus d'adsorption met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales « d » insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons peut avoir lieu via les électrons π des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques. Mais d'une façon générale l'adsorption se fait par l'intermédiaire des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés.

La vitesse de corrosion apparente de l'acier est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte, θ , et celle non couverte ($1-\theta$) par l'inhibiteur.

Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par des mesures électrochimiques en utilisant l'équation [44] :

$$\theta = \frac{C_{dl(\Theta=0)} - C_{dl,\theta}}{C_{dl(\Theta=0)} - C_{dl(\Theta=1)}} \quad (\text{II.8})$$

où $C_{dl(\theta=0)}$ et $C_{dl(\theta=1)}$ sont respectivement les capacités de double couche (par unité de surface) lorsque la surface est nue et totalement recouverte par l'inhibiteur. $C_{dl,\theta}$ est la capacité de la double couche pour un taux de recouvrement θ quelconque.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figures II.11, II.12 et II.13). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (\text{II.9})$$

$$\exp(-2a\theta) = kC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (\text{II.10})$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = kC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (\text{II.11})$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

θ est calculé par les données des mesures gravimétriques selon le rapport $\frac{\%EI}{100}$ [45].

Le tableau II. 6 donne les valeurs de θ en fonction de la concentration en DAPIMP.

Tableau. II.6. Variation de θ en fonction de la concentration en DAPIMP.

Concentration en inhibiteur (M)	θ
0,0001	0,4683
0,001	0,7391
0,005	0,8261
0,01	0,9130

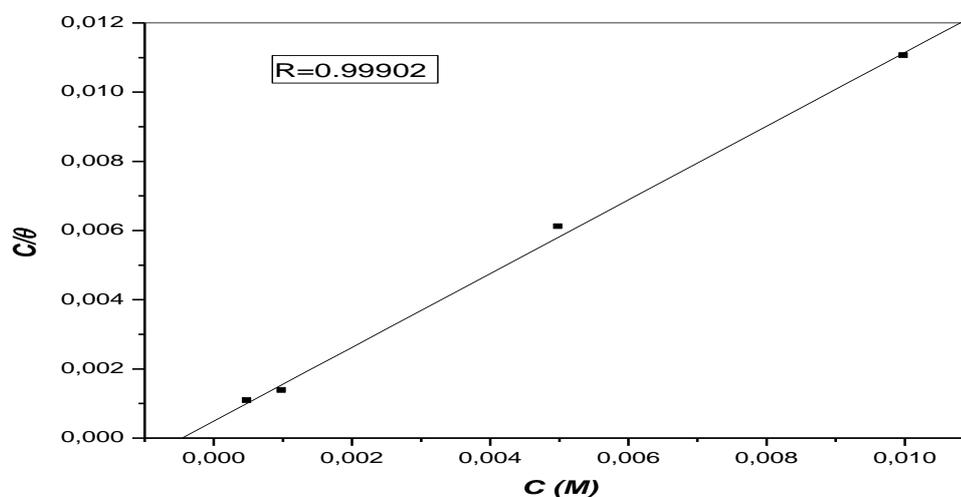


Fig. II. 11. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du DAPIMP à 30°C.

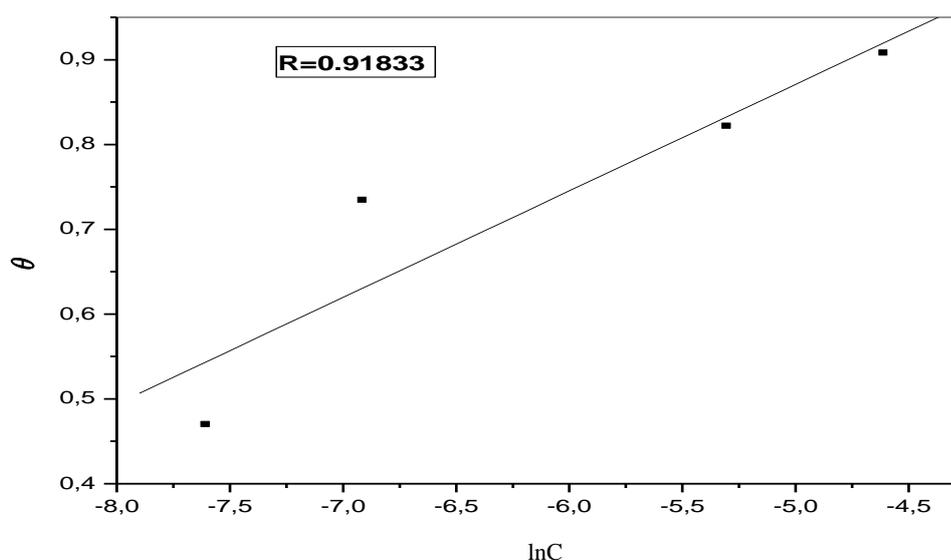


Fig. II. 12. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence du DAPIMP à 30°C.

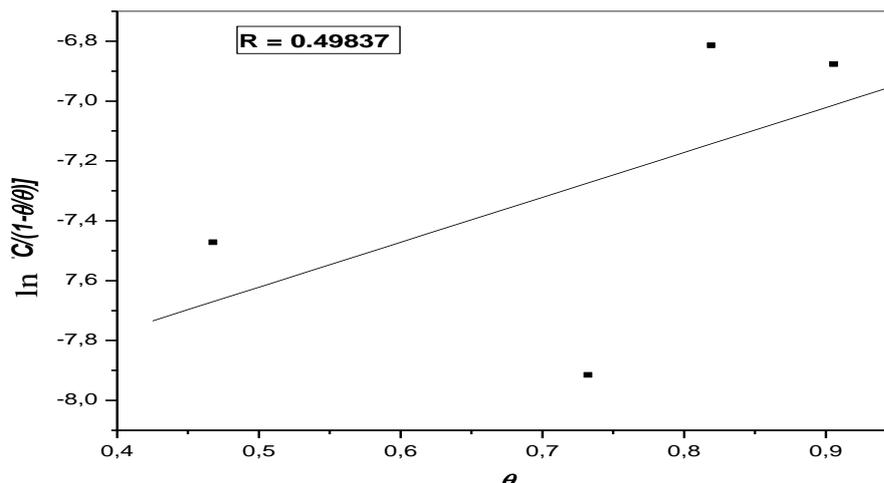


Fig. II. 13. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence du DAPIMP à 30°C.

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration en DAPIMP à 30°C est linéaire et prend une valeur de $R = 0,99$ (figure II. 11), cela montre que l'adsorption de DAPIMP à la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Il est connu que l'interaction entre les molécules organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodiques de la surface du métal qui possèdent des groupes ou atomes polaires joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption. La valeur du coefficient d'adsorption obtenue en extrapolant la droite à l'axe $\frac{C}{\theta}$ est $b = 2,03 \times 10^3$ L/mole.

D'autre part la valeur de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} est déterminée par l'équation suivante :

$$b = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (\text{II.12})$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}) [46]. La valeur de ΔG_{ads}° calculée à partir de cette équation est égale à $-29,32 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

La valeur négative de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de ΔG_{ads}° , voisines de 20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [47,48].

La valeur absolue de ΔG°_{ads} calculée (égale à 29,32 kJ mol⁻¹) est supérieure à 20 kJ mol⁻¹.

Hongbo explique que la valeur de ΔG°_{ads} indique que le mécanisme d'adsorption de DAPIMP à la surface implique les deux types d'interactions (physisorption et chimisorption) avec une prédominance de physisorption [49].

Popova et coll ont annoncé que la charge superficielle de l'acier au potentiel de corrosion E_{corr} dans un milieu HCl est positive, permettant tout d'abord aux anions de s'adsorber, ce qui crée un excès de charges négatives à la surface de l'acier qui à son tour facilite l'adsorption physique des cations de l'inhibiteur [50]. En conséquence, les ions Cl⁻ s'adsorbent et la surface se charge négativement. Notons aussi que l'adsorption des molécules de DAPIMP pourrait se faire via l'interaction des paires d'électrons libres de la structure chimique de l'inhibiteur et les orbitales vacantes « d » du métal (chimisorption). Dans notre cas, la valeur de ΔG°_{ads} ($-20 \text{ kJ/mol} < \Delta G^{\circ}_{ads} < -40 \text{ kJ/mol}$), suggère que le DAPIMP est adsorbé physiquement et chimiquement.

II. 2. 6. Effet de la température

II. 2. 1. 1. Introduction

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide, a fait l'objet de plusieurs articles [50-53, 37,57-62]. Lors de décapages et détartrages à haute température et pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides.

H.Hassan [54] a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection de l'acier dans un milieu HCl 0.1 M. Gomma [51,52] a étudié cet effet sur la protection du cuivre par le benzotriazole dans l'acide sulfurique et pour des températures comprises entre 30-65 °C. Ces études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température.

Il a été prouvé, qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leurs pouvoirs inhibiteurs comme elles le sont à basse température [55,56].

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur du composé organique étudié (DAPIMP), nous avons effectué une étude à différentes températures (30°C, 35°C, 40°C et 45°C) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique.

II. 2. 6. 2. Etude potentiodynamique

Dans cette étude nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout du DAPIMP dans la gamme de température de 30°C à 45°C.

Les figures II.14 et II.15 (a, b, c, d) représentent l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en absence et en présence de DAPIMP à $5 \times 10^{-4}M$, $10^{-3}M$, $5 \times 10^{-3}M$ et $10^{-2}M$.

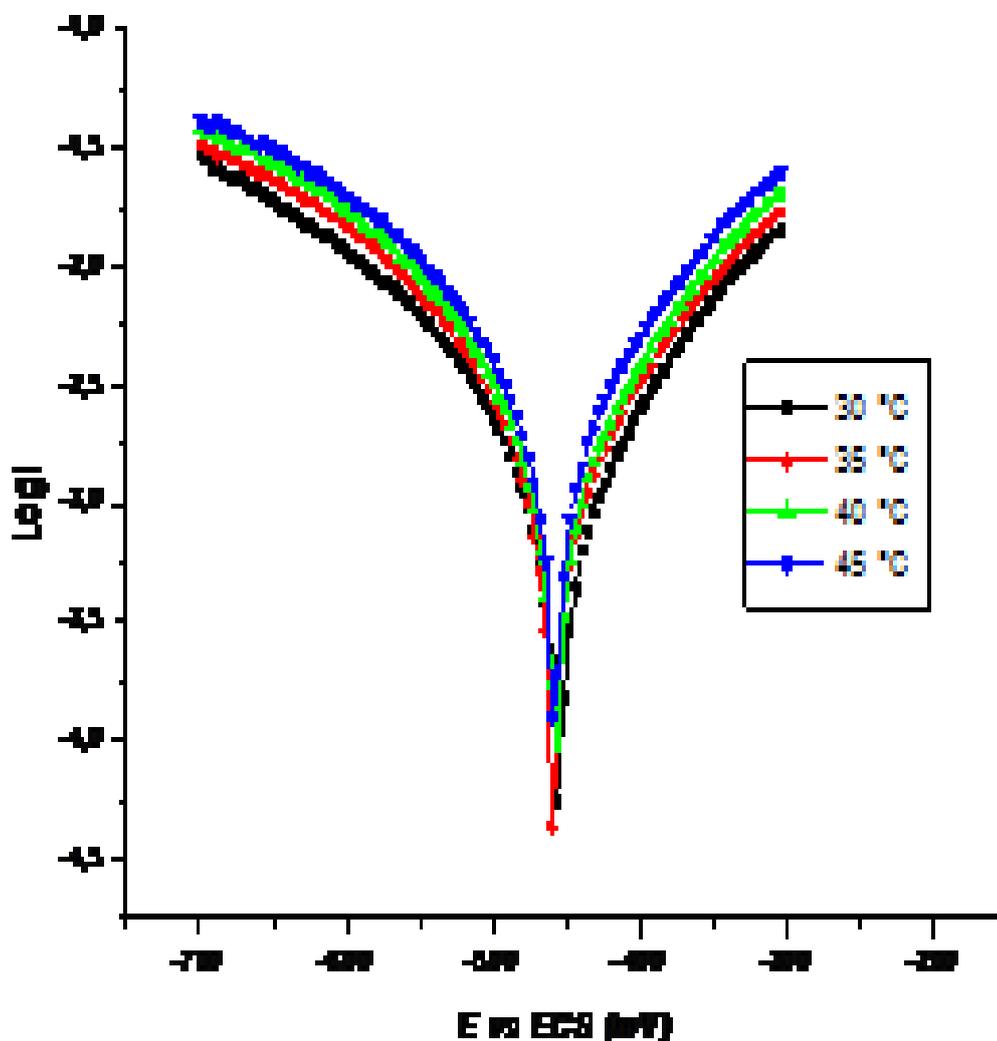


Fig. II.14. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M.

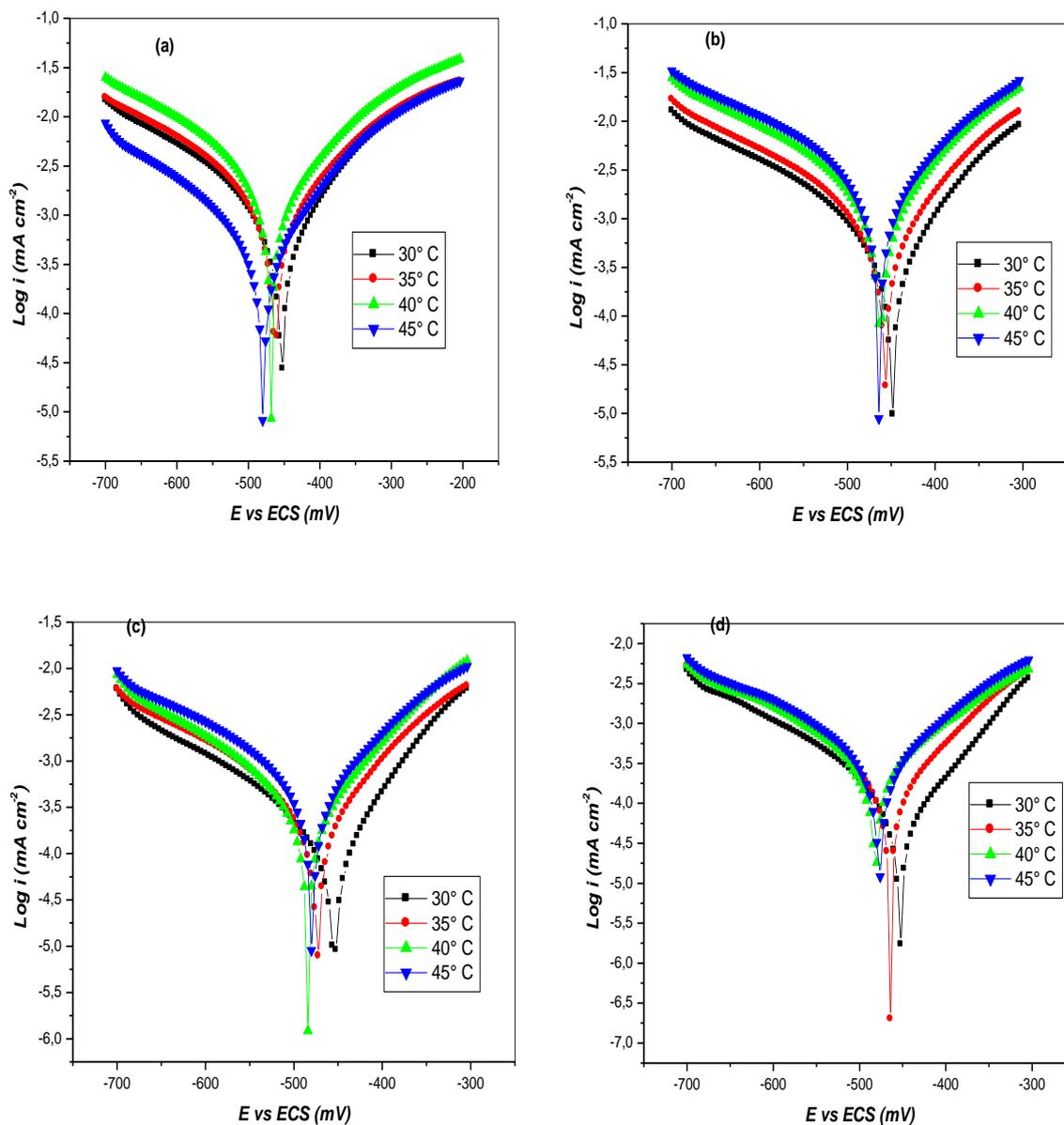


Fig. II.15. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence de DAPIMP : (a) $5 \cdot 10^{-4}$ M, (b) 10^{-3} M, (c) $5 \cdot 10^{-3}$ M, (d) 10^{-2} M.

Les valeurs électrochimiques ainsi que celle de EI associées à ces mesures sont assemblées dans le tableau II.7.

Tableau. II.7. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le taux d'inhibition de l'acier dans HCl 1M à différentes concentration en DAPIMP.

Conc. (mol/L)	T (°C)	-Ecorr (mV/SCE)	Icorr (mA/cm²)	-b_c (mV/dec)	EI (%)
HCl (1M)					
	30	459,96	3,087	224	---
	35	463,49	4,330	257	---
	40	463,49	6,561	288	---
	45	463,49	7,700	314	---
DAPIMP					
5.10⁻⁴	30	451,68	1,759	212	43,03
	35	459,37	1,950	214	54,97
	40	466,81	2,409	215	63,28
	45	466,81	2,785	249	63,83
10⁻³	30	447,78	1,053	205	65,89
	35	454,91	1,090	211	74,83
	40	463,09	1.835	217	72,03
	45	463,09	1.915	225	75,13
5.10⁻³	30	452,68	0,264	175	91,45
	35	470,52	0,377	201	91,29
	40	483,90	0,538	217	91,80
	45	478,70	0,636	225	91,74
10⁻²	30	451,68	0,153	172	95,04
	35	462,73	0,264	177	93,90
	40	478,70	0,315	180	95,20
	45	474,98	0,400	185	94,04

D'après les résultats obtenus, nous remarquons ce qui suit:

- ❖ Les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 30 à 45°C, les courbes dans la partie cathodique des droites, indiquant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.
- ❖ Le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs négatives en absence et en présence de l'inhibiteur.
- ❖ L'efficacité inhibitrice est globalement quasi-indépendante de la température. notons que pour les faibles concentrations, la température semble avoir un effet sur les taux d'inhibition. Ceci est mieux illustré par la figure II.16 qui représente la variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en DAPIMP.

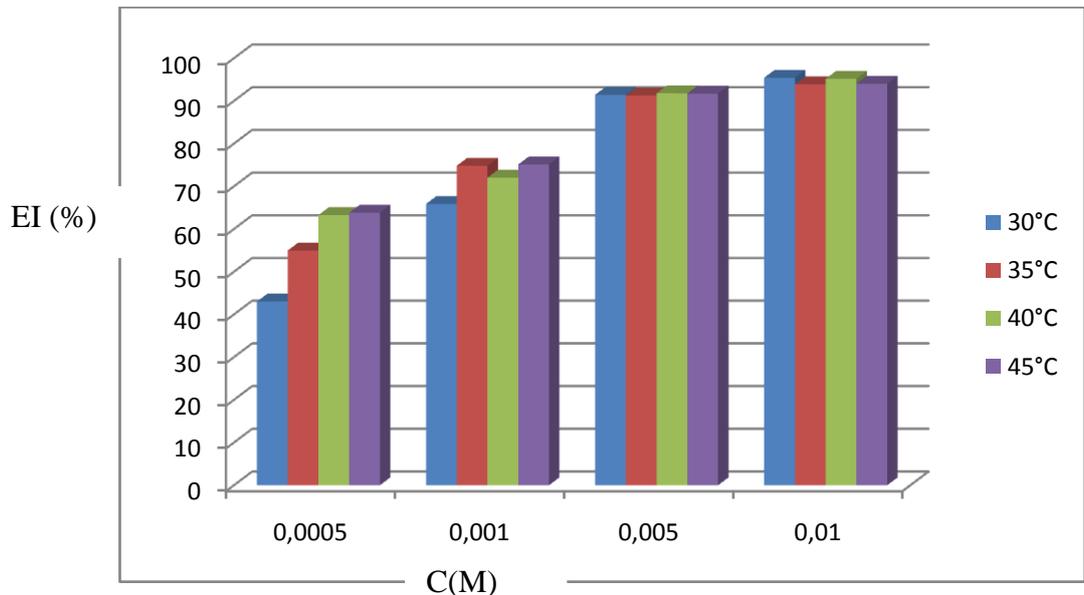


Fig. II.16. Variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en DAPIMP dans HCl 1M

II. 2. 6. 3. Détermination des énergies d'activation

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, entre la vitesse de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation pour les différentes concentrations en DAPIMP.

$$I_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (II.13)$$

où E_a est l'énergie d'activation, k = constante [63].

La figure II.17 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolu. Cette variation du $\ln I_{\text{corr}} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation.

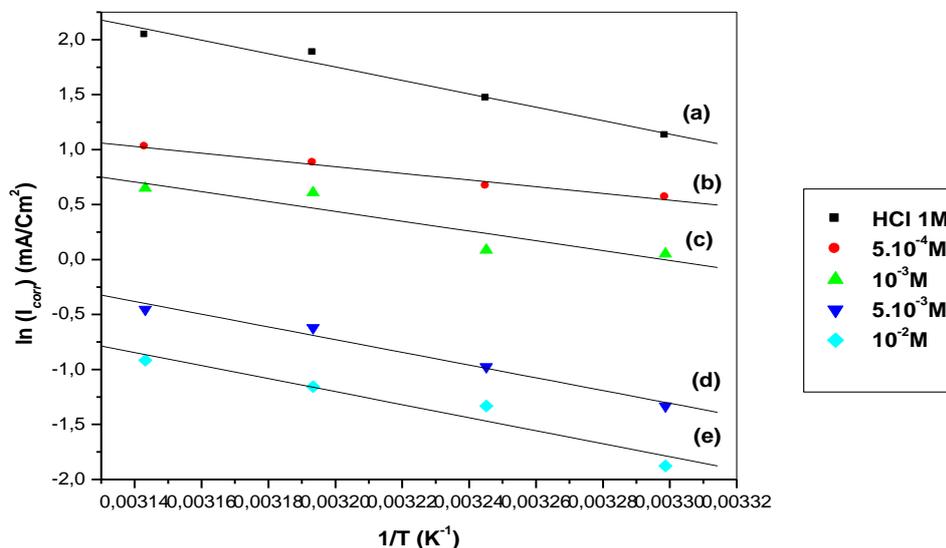


Fig. II.17. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5×10^{-4} M (DAPIMP); (c) 1M HCl + 10^{-3} M (DAPIMP); (d) 1 M HCl + 5×10^{-3} M (DAPIMP) et (e) 1M HCl + 10^{-2} M (DAPIMP).

Les énergies d'activation calculées pour les différentes concentrations en DAPIMP sont données sur le tableau II.8.

Tableau. II. 8. Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de DAPIMP.

	Concentration (M)	E_a (KJ.mol ⁻¹)
HCl	1	50,72
DAPIMP	5×10^{-4}	25,47
	10^{-3}	37,12
	5×10^{-3}	48,09
	10^{-2}	49,22

Nous constatons une diminution des énergies d'activation pour les différentes concentrations en DAPIMP par rapport au blanc (HCl 1M). Radovici [64] a proposé un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_{ai}), il a distingué :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du **pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière** catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, en fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [66].

Putilova et all. [65] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les énergies d'activation en présence de l'inhibiteur sont inférieures à celle correspondante à HCl 1M seul. Cette diminution de l'énergie d'activation peut être attribuée à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [35]. Riggs et Hurd ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie non couverte à la partie couverte de la surface métallique [68]. Schmid et Huang ont constatés que l'adsorption des molécules organiques stoppe les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle à lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique [69].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation [67] suivante :

$$r = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{II.14})$$

où r : constante de temps, h : Constante de Plank, N : Nombre d'Avogadro, ΔH_a° : Enthalpie d'activation et ΔS_a° : Entropie d'activation.

La variation du $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figure II.18), avec une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$.

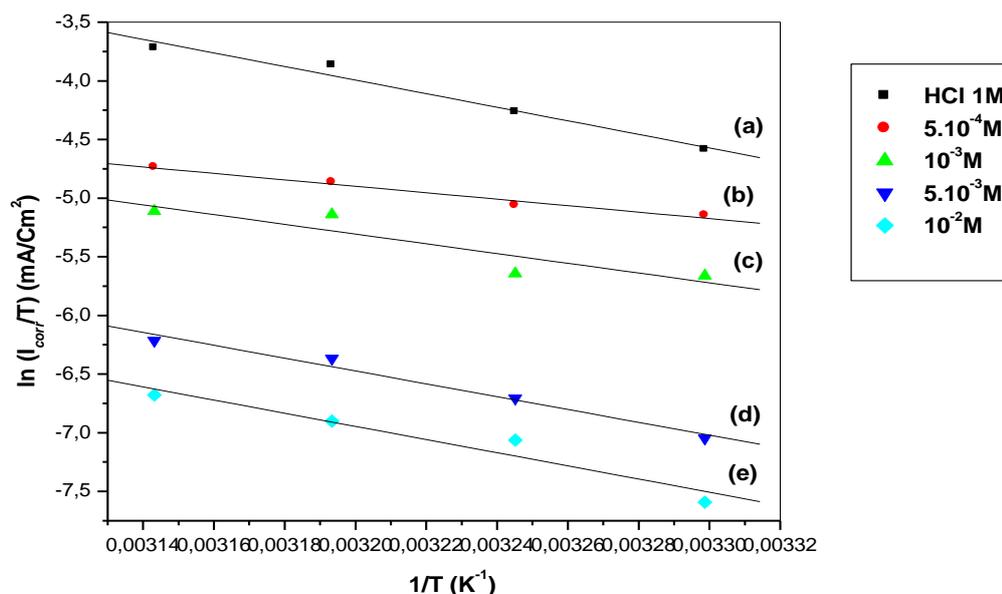


Fig. II. 18. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5×10^{-4} M (DAPIMP); (c) 1M HCl + 10^{-3} M (DAPIMP); (d) 1 M HCl + 5×10^{-3} M (DAPIMP) et (e) 1M HCl + 10^{-2} M (DAPIMP).

Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° [70]. Les valeurs des enthalpies ΔH_a° sont données dans le tableau II.9. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus grandes que les valeurs analogues de ΔH_a° indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H₂.

De plus, pour tous les systèmes, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a^\circ$) est environ $2,47 \text{ kJ mol}^{-1}$ proche de la valeur moyenne du produit RT ($2,58 \text{ kJ mol}^{-1}$), où T est comprise entre 30 et 45°C, ceci est expliqué par le fait que le processus de corrosion est une réaction unimoléculaire, caractérisé par l'équation suivante [73] :

$$E_a - \Delta H_a^0 = RT \quad (\text{II.15})$$

Tableau. II. 9. Les enthalpies ΔH_a^0 pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de DAPIMP.

	Concentration (M)	ΔH_a^0 (KJ.mol⁻¹)
HCl	1	48,14
DAPIMP	5×10^{-4}	22,89
	10^{-3}	34,53
	5×10^{-3}	45,51
	10^{-2}	46,64

II. 2. 6. 4. Les isothermes d'adsorption

La détermination du type d'isotherme nécessite le calcul du taux de recouvrement (θ).

Le taux de recouvrement (θ) est calculé à partir de la relation suivante [74]:

$$\theta = \left(\frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \right) \quad (\text{II.16})$$

ou I_{corr} et I'_{corr} sont des densités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figures II.19, II.20 et III. 21).

Tableau. II. 10. Taux de recouvrement (θ) aux différentes concentrations de DAPIMP et à différentes températures.

<i>Température (C°)</i>	<i>Concentration en inhibiteur (M)</i>	-Ecorr (mV/SCE)	Icorr (mA/cm²)	θ
30	HCl (1M)	459,96	3,087	—
	5×10 ⁻⁴	451,68	1,759	0,4303
	10 ⁻³	447,78	1,053	0,6589
	5×10 ⁻³	452,68	0,264	0,9145
	10 ⁻²	451,68	0,153	0,9504
35	HCl (1M)	463,49	4,330	—
	5×10 ⁻⁴	459,37	1,950	0,5497
	10 ⁻³	454,91	1,090	0,7483
	5×10 ⁻³	470,52	0,377	0,9129
	10 ⁻²	462,73	0,264	0,9390
40	HCl (1M)	463,49	6,561	—
	5×10 ⁻⁴	466,81	2,409	0,6328
	10 ⁻³	463,09	1,835	0,7203
	5×10 ⁻³	483,90	0,538	0,9180
	10 ⁻²	478,70	0,315	0,9520
45	HCl (1M)	463,49	7,700	—
	5×10 ⁻⁴	466,81	2,785	0,6383
	10 ⁻³	463,09	1,915	0,7513
	5×10 ⁻³	478,70	0,636	0,9174
	10 ⁻²	474,98	0,400	0,9481

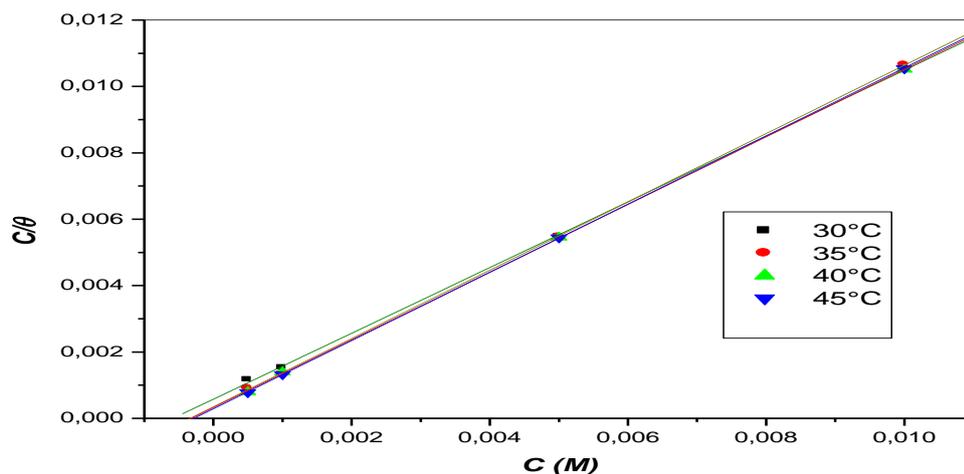


Fig. II. 19. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de DAPIMP à différentes températures.

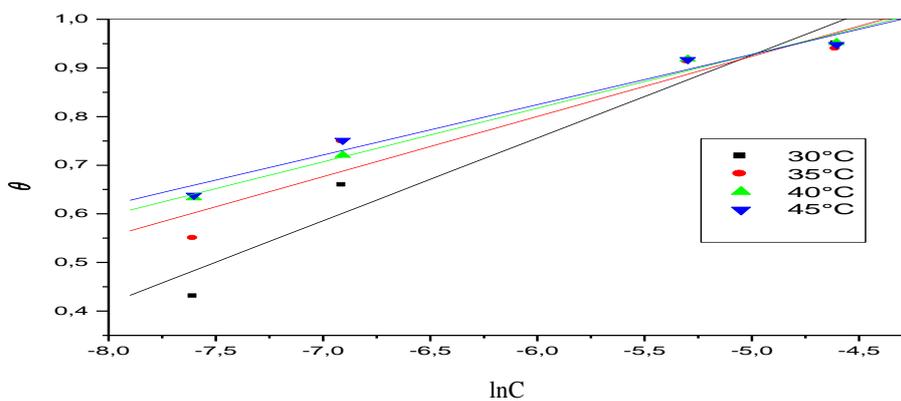


Fig. II. 20. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de DAPIMP à différentes températures.

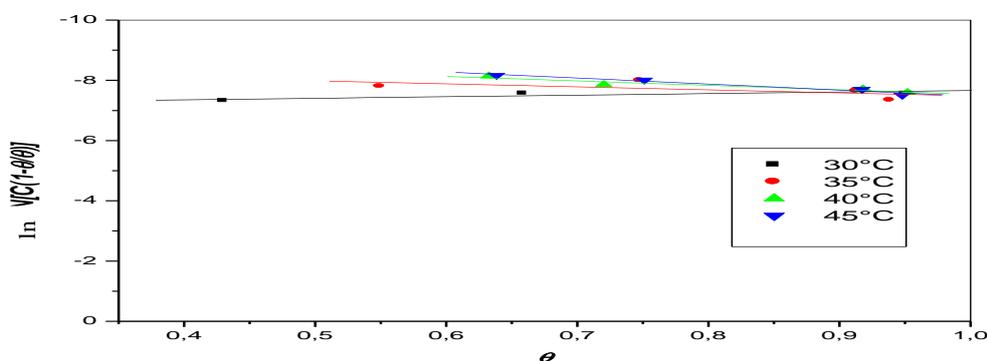


Fig. II. 21. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de DAPIMP à différentes températures.

Tableau. II. 11. Coefficients de corrélation (R) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à différentes températures.

<i>Température</i> (°C)	<i>Isotherme de Langmuir</i> <i>R</i>	<i>Isotherme de Temkin</i> <i>R</i>	<i>Isotherme de Frumkin</i> <i>R</i>
30	0.9998	0.9728	-0.8564
35	0.9999	0.9566	0.6464
40	0.9999	0.99308	0.9488
45	0.9999	0.98657	0.9779

Les courbes C_{inh} / θ en fonction de la concentration en DAPIMP sont linéaires aux différentes températures avec un coefficient de corrélation égal à 0,99 (figure II.19), cela montre que l'adsorption du DAPIMP sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et ceci pour toutes les températures étudiées.

II. 2. 6. 5. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (\text{II.17})$$

Le réarrangement de cette équation donne:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (\text{II.18})$$

où θ est le taux de recouvrement, C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur présente dans l'électrolyte et K est la constante d'adsorption.

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{II.19})$$

Nous remarquons que les valeurs de K augmentent en fonction de la température (Tableau II.12).

Tableau. II. 12. Constantes d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption à différentes températures.

<i>Température</i> (°C)	<i>K_{ads}</i> (l/mole)
30	$1,72 \times 10^3$
35	$2,88 \times 10^3$
40	$3,03 \times 10^3$
45	$3,41 \times 10^3$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}) [46]. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure II.22) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}).

L'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (\text{II.20})$$

L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour le DAPIMP en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau II.13.

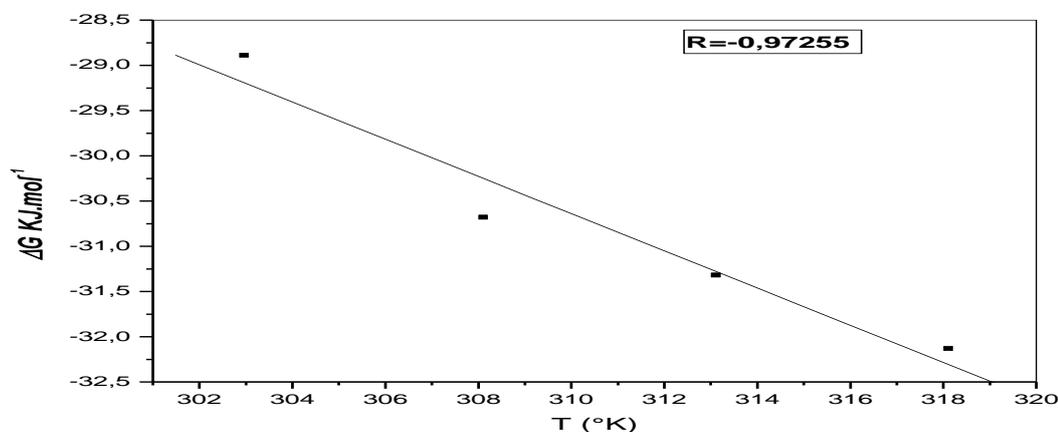


Fig. II. 22. L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Rappelons que les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [75,76].

Les valeurs absolues de ΔG°_{ads} calculées (tableau II.13) sont supérieures à 20 kJ/ mol⁻¹ et inférieures à 40 kJ mol⁻¹, ceci montre que l'inhibiteur est adsorbé physiquement et chimiquement.

La dépendance de ΔG°_{ads} à la température, peut être interprétée selon ce qui suit :

- a) Si les valeurs de ΔG°_{ads} augmentent en fonction de la température (deviennent moins négatifs), alors le processus d'adsorption est exothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est influencée par l'augmentation de la température provoquant ainsi sa désorption de la surface de l'acier.
- b) Si les valeurs de ΔG°_{ads} diminuent en fonction de la température (deviennent plus négatives), alors le processus d'adsorption est endothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est favorisée par l'augmentation de la température [77].

Le cas (b) est observé pour l'adsorption de l'inhibiteur étudié à la surface de l'acier dans une solution HCl 1M en fonction de la température, indiquant ainsi que le processus d'adsorption est endothermique.

En plus, la valeur (ΔH°_{ads}) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption [78]. Dans notre cas la valeur de ΔH°_{ads} est supérieure à zéro (33,13 kJ.mol⁻¹), ceci indique que l'inhibiteur étudié est chimisorbé à la surface de l'acier.

Tableau. II. 13. Paramètres thermodynamiques de DAPIMP en HCl 1 M pour différentes températures

Température e (°C)	K_{ads} (l/mole)	ΔG°_{ads} (kJ.m ol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ.m ol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
30	$1,72 \times 10^3$	-28,9		
35	$2,88 \times 10^3$	-30,69	33,13	205,71
40	$3,03 \times 10^3$	-31,33		
45	$3,41 \times 10^3$	-32,14		

Enfin cette étude thermodynamique nous permet de conclure :

Pour les faibles concentrations, l'efficacité inhibitrice de DAPIMP sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M est proportionnelle à l'augmentation de la température.

Pour les concentrations élevées, l'efficacité inhibitrice de DAPIMP sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M est quasi-indépendante de la température.

La détermination des différentes énergies d'activation montre que E_{ai} (en présence de l'inhibiteur) $< E_a$ (en l'absence de l'inhibiteur), ce qui explique l'augmentation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur dans le cas des faibles concentrations et la quasi-indépendance du pouvoir protecteur dans le cas des concentrations élevées (E_{ai} proche de E_a).

Le calcul des enthalpies d'activation ΔH°_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

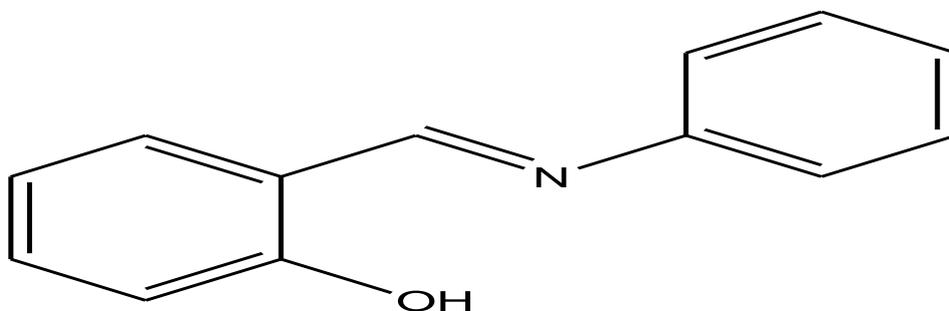
L'adsorption de DAPIMP à la surface de l'acier en milieu HCl (1M) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les valeurs des ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée, confirmant ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier ce fait chimiquement et physiquement. Ce processus d'adsorption est endothermique.

Les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ indique plutôt l'existence du phénomène d'adsorption endothermique (chimisorption) de l'inhibiteur à la surface de l'acier.

II. 3. Etude de l'effet d'inhibition du 2-(phénylimino)méthylphénol

Les mêmes techniques que celles décrites précédemment ont été utilisées pour déterminer le pouvoir inhibiteur du PIMP vis-à-vis de la corrosion de l'acier étudié dans HCl 1M.

L'inhibiteur est le 2-(phénylimino)méthylphénol (PIMP) et présente la formule développée suivante :



II. 3. 1. Résultats et discussions

II. 3. 1. 1. Mesures gravimétriques

Le Tableau II.14 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en 2-(phénylimino)méthylphénol dans HCl 1 M. Nous remarquons, d'après ce tableau, que le PIMP inhibe la corrosion de l'acier dans le milieu considéré et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur égale à 71,01% à 10^{-2} M.

Tableau. II. 14. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de PIMP à 30°C.

Inhibiteur	Concentration /M	W /mg cm ⁻² h ⁻¹	EI _w / %
Blanc	1	0,69	-----
	5.10 ⁻⁴	0,52	24,64
PIMP	10 ⁻³	0,44	36,23
	5.10 ⁻³	0,34	50,72
	10 ⁻²	0,20	71,01

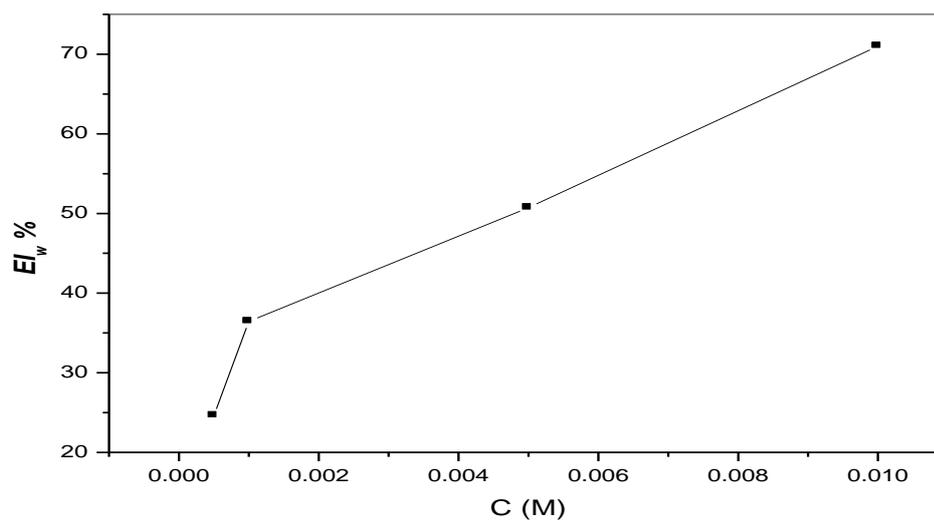


Fig. II. 23. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de PIMP en milieu acide chlorhydrique molaire

II. 3. 1. 2. Mesures électrochimiques

II. 3. 1. 2. 1. Tracé des courbes de polarisation

La figure II. 24 représente les courbes de polarisation en l'absence et en présence de l'inhibiteur, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 30°C.

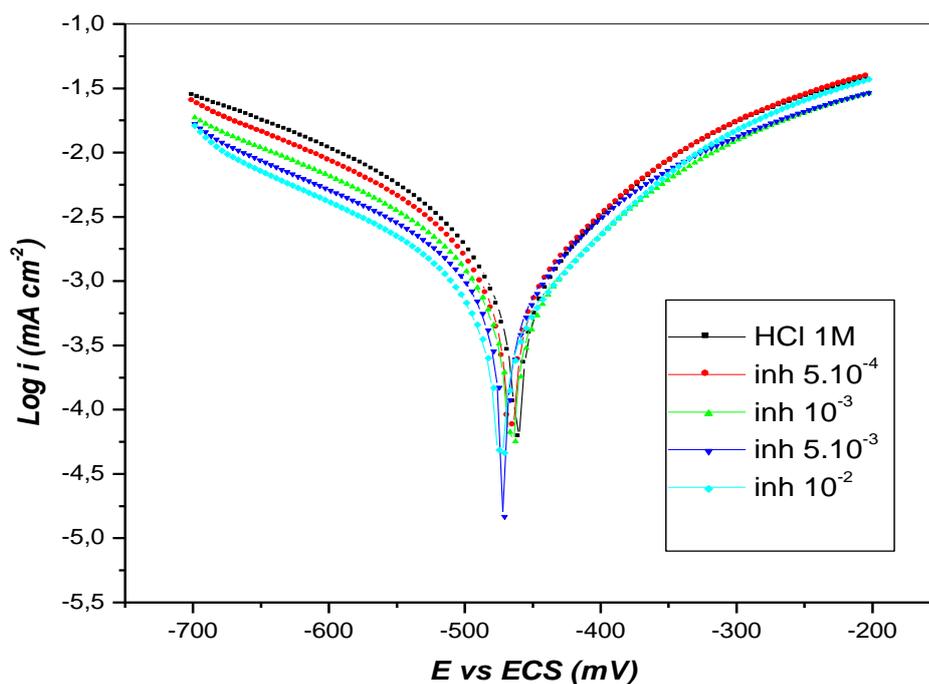


Fig. II.24. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de PIMP à 30°C.

Le tableau II. 15 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de PIMP induit une diminution du courant partiel cathodique (figure III. 24).

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [14].

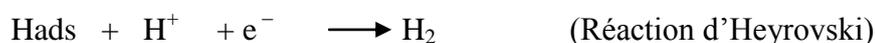
La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



L'opinion diffère sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



soit électrochimique:



Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout de PIMP au milieu corrosif se traduit par une légère modification de pentes des droites de Tafel (b_c) (tableau II.15). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton (étape la plus lente) n'est pas modifié par l'addition de PIMP [15].

Dans le domaine anodique, la présence de PIMP en milieu HCl 1 M se traduit également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons d'après la Figure II. 24 que la densité de courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliquée (valeur comprise entre -450 et -200mV/ECS), la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à b_a , dans la région des surtensions appliquée. Ce comportement a été largement documenté dans le cas du fer dans les solutions de HCl [16-19]. La croissance rapide du courant anodique, dans ce domaine de potentiel, est attribuée à la désorption des molécules du PIMP adsorbées à la surface du métal. Ceci indique clairement que le mode d'inhibition de PIMP dépend du potentiel d'électrode.

Dans ce cas, la vitesse de dissolution est accélérée par les ions OH^- , selon le mécanisme suivant [20,21] :

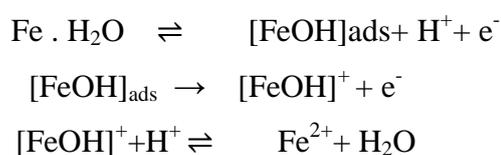


Tableau. II.15. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à 30°C

	Con /M	$-E_{corr}$ /mV/SCE	I_{corr} /mA cm ⁻²	$-b_c$ /mV dec ⁻¹	Rp /Ω cm ²	EI _I /%	EI _{Rp}
HCl	1	459,96	3,087	224	21,8	---	---
PIMP	5.10 ⁻⁴	463,09	2,062	222	28,28	33,22	22,91
	10 ⁻³	470,52	1,683	219	37,70	45,47	42,18
	5.10 ⁻³	470,52	1,208	215	53,31	60,87	59,11
	10 ⁻²	471,27	0,941	210	59,26	69,52	63,21

Ces données expérimentales nous permettent de faire quelques remarques :

- L'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 63,21% à 10⁻²M.
- Les courbes de polarisations cathodiques se présentent sous formes de droites indiquant que la présence de l'inhibiteur agit sur le mécanisme de la réaction de réduction de H⁺ à la surface de l'acier. En plus on remarque clairement que Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en PIMP croît. Il en est de même pour les vitesses de corrosion;
- la présence de PIMP se traduit par une diminution des densités de courant anodique aussi et un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives. Ce résultat indique clairement que le PIMP a un effet cathodique et anodique. Donc, le PIMP peut être classée comme un inhibiteur mixte en milieu chlorhydrique avec une prédominance cathodique. .

La figure II.25 montre l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du PIMP en milieu acide chlorhydrique molaire;

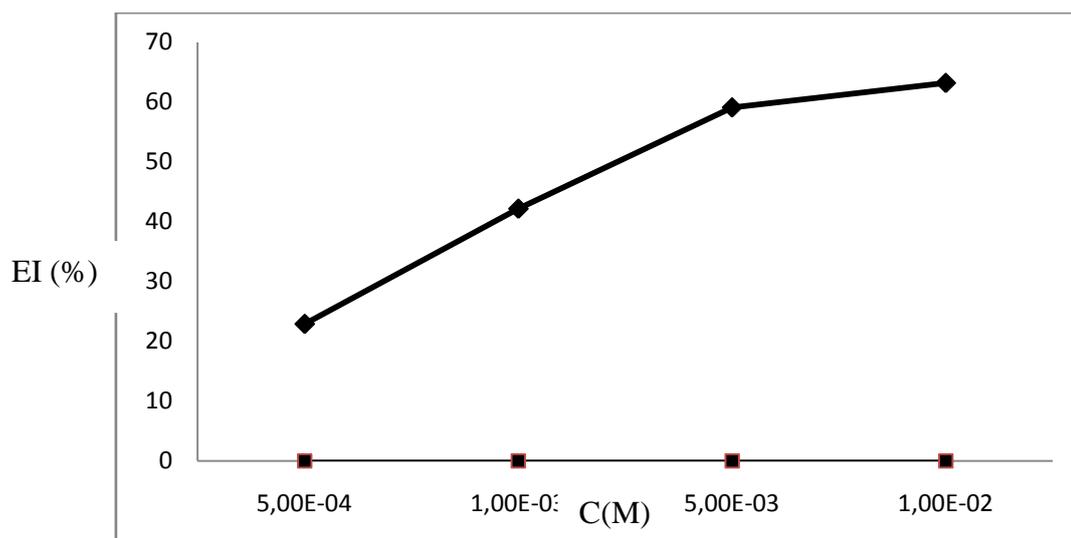


Fig. II.25. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du PIMP en milieu Chlorhydrique molaire.

II. 3. 1. 2. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode par modulation)

La Figure II. 26 représente les diagrammes d'impédance de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans HCl 1M contenant le PIMP à différentes concentrations.

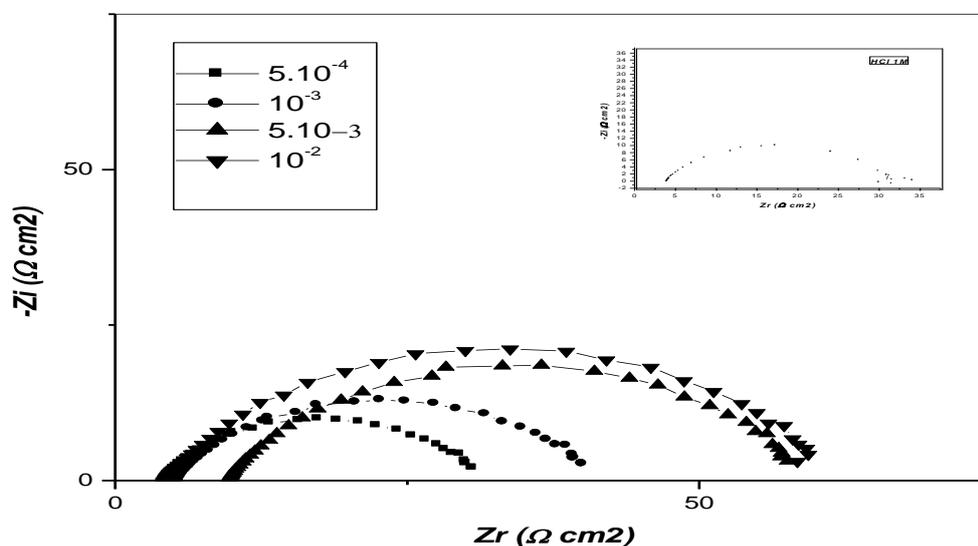


Fig. II.26. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations du PIMP

Nous remarquons, pour toutes les concentrations, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge. Ainsi nous avons pu accéder

aux valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et de la capacité de la double couche (C_{dl}) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice.

Le Tableau II.16 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance relatives au milieu investi.

Tableau. II.16. Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations de PIMP.

	Conc.	R_s	R_t	Q	n	C_{dl}	EI
	(M)	($\Omega \text{ cm}^2$)	($\Omega \text{ cm}^2$)	($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ S}^n$)		(μFcm^{-2})	(%)
HCl	1	1,91	19,71	$75,4 \cdot 10^{-5}$	0,77	215	-----
	$5 \cdot 10^{-4}$	4,10	27,59	$53,6 \cdot 10^{-5}$	0,77	152	28,56
PIMP	10^{-3}	5,36	36,06	$40,9 \cdot 10^{-5}$	0,78	125	45,34
	$5 \cdot 10^{-3}$	9,64	50,64	$28,4 \cdot 10^{-5}$	0,78	86	61,08
	10^{-2}	4,48	57,07	$26,1 \cdot 10^{-5}$	0,78	80	65,46

Les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) sont calculées à partir de la même formule déjà décrite dans le cas précédant (II.6). L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation (II.7)

D'après ces résultats on peut faire les remarques suivantes :

- La valeur de la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue. La diminution de C_{dl} est dû à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu ϵ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique d ($C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$).
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur égale à 65,46 % à 10^{-2} M.

Notons aussi qu'un très bon fittage a été obtenu en utilisant le circuit décrit dans la figure II. 6 et ceci pour tous les résultats expérimentaux.

A titre exemple, les figures II. 27 et II. 28 montrent les spectres d'impédance, dans respectivement le plan de Nyquist et celui de Bode, de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} M et 10^{-2} M en PIMP à 30°C ainsi que les courbes de fittage correspondantes.

De plus, d'après la figure II. 28 (a et b) représente le spectre d'impédance dans le plan de Bode nous remarquons l'existence d'une seule constante de temps illustrée par l'apparition d'un seul maximum et d'une seule droite dans le domaine de fréquence intermédiaire.

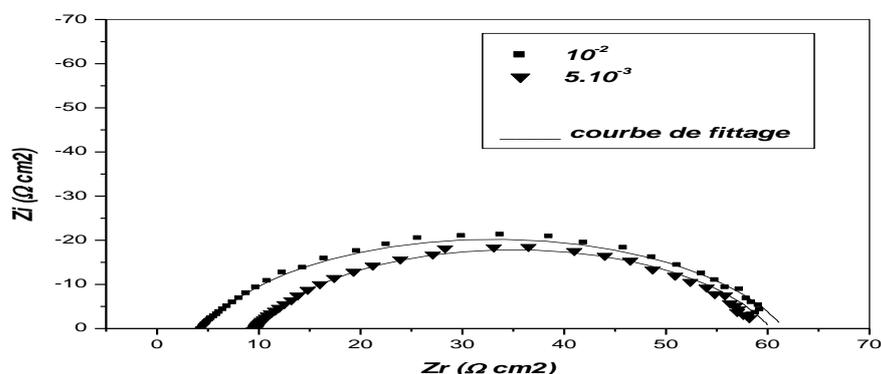


Fig. II. 27. Spectre d'impédance de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} et 10^{-2} en PIMP à 30°C (fittage par CPE)

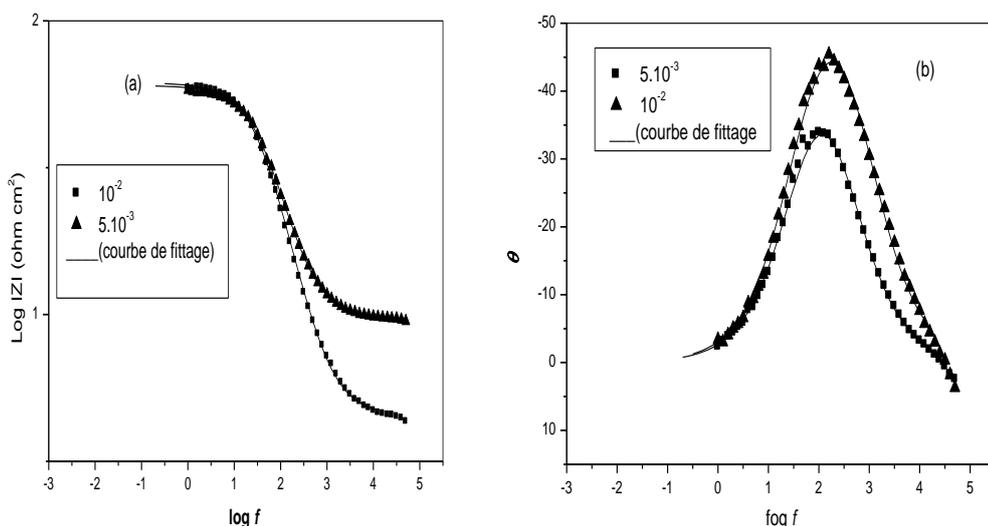


Fig. II. 28. Spectre d'impédance de Bode de l'acier dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-3} et 10^{-2} en PIMP à 30°C (fittage par CPE).

Enfin, à l'issue des résultats obtenus par gravimétrie, par impédancemétrie, par résistance de polarisation et par courbe de polarisation nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par les quatre méthodes sont en bon accord (figure II. 29).

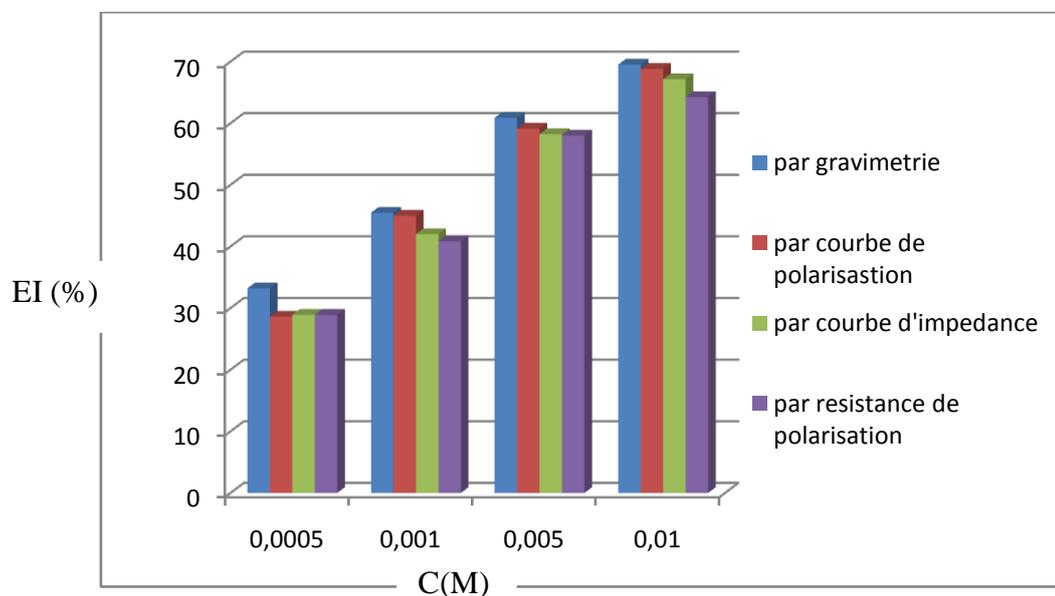


Fig. II. 29. Variation de l'efficacité inhibitrice du PIMP en fonction de sa concentration

dans HCl 1M obtenu par les quatre méthodes d'études.

II. 3. 2. Isotherme d'adsorption

Le tableau II. 17. donne les valeurs de θ en fonction de la concentration en PIMP.

Tableau. II. 17. Variation de θ en fonction de la concentration en PIMP.

Concentration en inhibiteur (M)	θ
0,0001	0,2464
0,001	0,3623
0,005	0,5072
0,01	0,7101

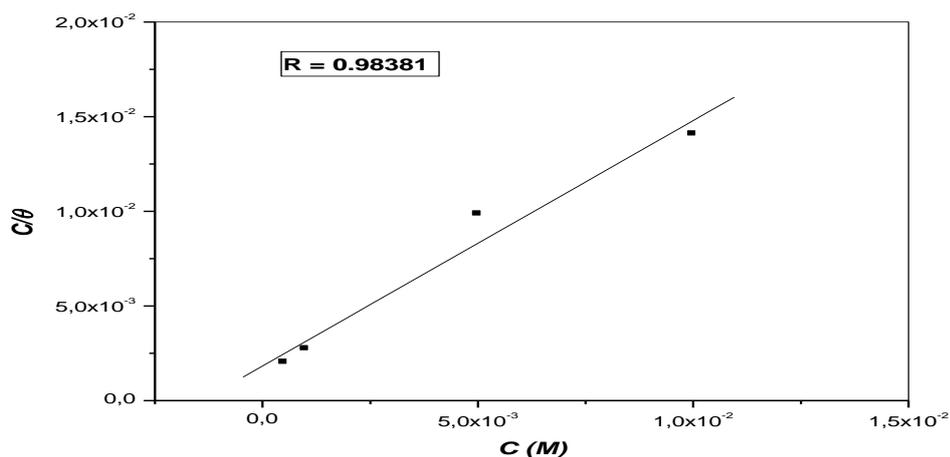


Fig. II. 30. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du PIMP à 30°C.

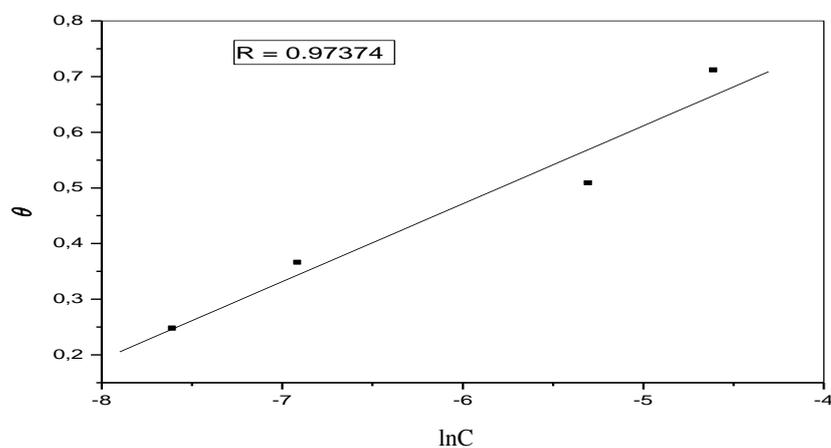


Fig. II. 31. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence du PIMP à 30°C.

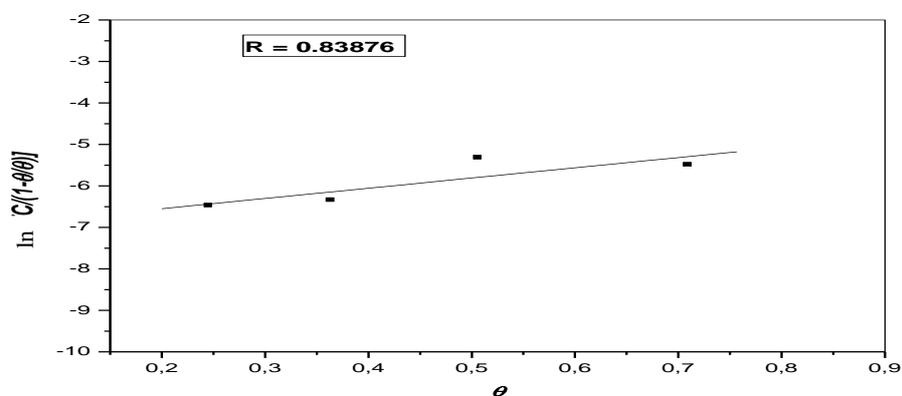


Fig. II. 32. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence du PIMP à 30°C.

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration en PIMP à 30°C est linéaire et prend une valeur de R égale à 0,98 (figure II. 30), cela montre que l'adsorption de PIMP à la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La valeur du coefficient d'adsorption obtenue égale à $5,46 \times 10^2$ L/mole.

La valeur de ΔG°_{ads} calculée égale à $-26,01$ kJ.mole⁻¹.

La valeur négative de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines de 20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [47,48].

La valeur absolue de ΔG°_{ads} calculée est voisine à 20 kJ mol⁻¹ (égale à 26,01 kJ mol⁻¹), Popova et all ont annoncé que la charge superficielle de l'acier au potentiel de corrosion E_{corr} dans un milieu HCl est positive, permettant tout d'abord aux anions de s'adsorber, ce qui crée un excès de charges négatives à la surface de l'acier qui à son tour facilite l'adsorption physique des cations de l'inhibiteur [50]. En effet, les molécules de PIMP en milieu acide sont facilement protonées se mettant en forme ionique. Il est logique de supposer que dans ce cas l'adsorption électrostatique des cations est principalement la responsable des propriétés inhibitrices de PIMP de la corrosion de l'acier en milieu HCl.

II. 3. 3. Effet de la température

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur du composé organique étudié (PIMP), nous avons effectué une étude à différentes températures (30°C, 35°C, 40°C et 45°C) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique.

Les figures II. 33, II. 34 (a, b, c, d) représentent l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de PIMP à 5×10^{-4} M, 10^{-3} M, 5×10^{-3} M et 10^{-2} M,

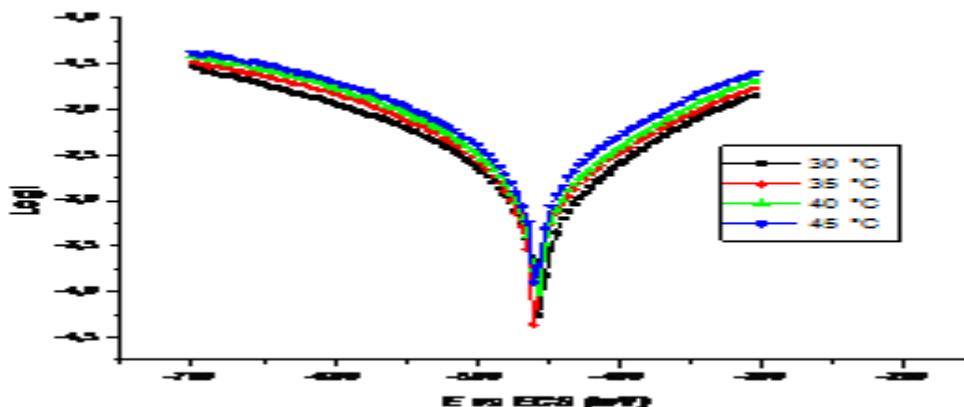


Fig. II. 33. Effet de la temperature sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M.

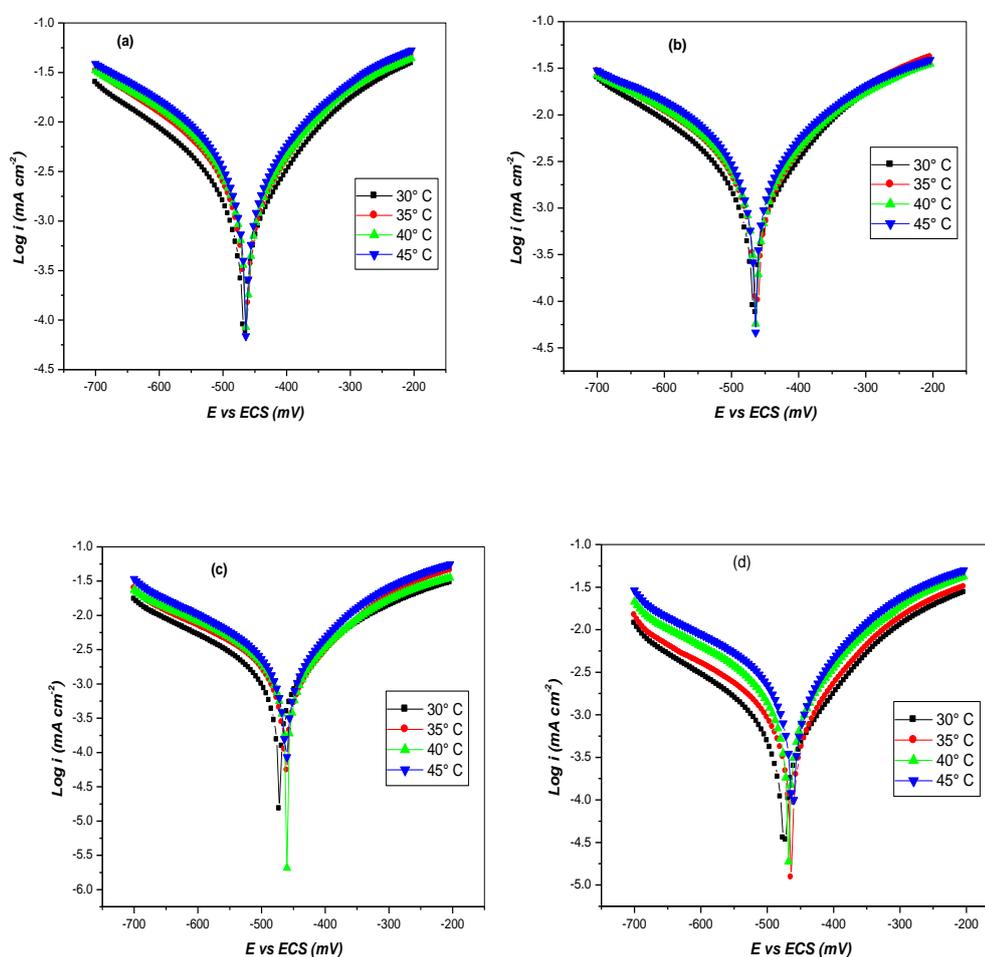


Fig. II. 34. Effet de la temperature sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en présence de PIMP : (a) pour $5 \cdot 10^{-4}$ M, (b) pour 10^{-3} , (c) pour $5 \cdot 10^{-3}$, (d) pour 10^{-2} .

Les valeurs électrochimiques ainsi que celle de l'efficacité inhibitrice associées à ces mesures sont assemblées dans le tableau II. 18.

Tableau. II. 18. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le taux d'inhibition de l'acier laminé à froid dans HCl 1M à différentes concentration en PIMP.

Conc. (mol/L)	T (°C)	-E _{corr} (mV/SCE)	I _{corr} (mA/cm ²)	-b _c (mV/dec)	EI (%)
HCl (1M)					
	30	459,96	3,087	224	---
	35	463,49	4,330	257	---
	40	463,49	6,561	288	---
	45	463,49	7,700	314	---
PIMP					
5.10⁻⁴	30	463,09	2,062	222	33,20
	35	463,09	3,091	229	28,61
	40	463,09	4,473	258	28,93
	45	463,09	5,475	272	28,90
10⁻³	30	470,52	1,683	219	45,48
	35	459,37	2,381	244	45,00
	40	463,09	3,805	255	42,00
	45	463,09	4,555	266	40,84
5.10⁻³	30	470,52	1,208	215	60,87
	35	458,63	1,769	232	59,15
	40	468,43	2,739	235	58,25
	45	458,63	3,234	241	58,00
10⁻²	30	471,27	0,940	210	69,52
	35	463,09	1,350	242	68,82
	40	466,81	2,155	246	67,15
	45	459,37	2,753	255	64,25

D'après les résultats obtenus, nous remarquons ce qui suit:

- ❖ Les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 30 à 45°C, les courbes dans la partie cathodique sont sous forme de droites, indiquant que la réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.
- ❖ Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est peu modifié par l'accroissement de la température de 30 à 45°C dans HCl 1M sans et avec inhibiteur.
- ❖ L'efficacité inhibitrice diminue avec la température dans l'intervalle de 30 à 45°C, ce qui confirme la nature physique de l'adsorption. Ceci est mieux illustré par la figure II. 35. qui représente la variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en PIMP.

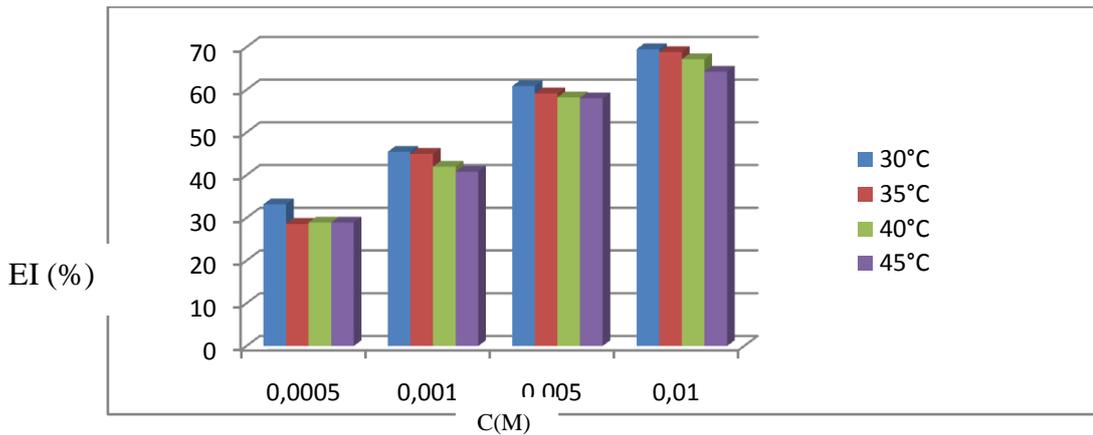


Fig. II. 35. Variation du taux d'inhibition en fonction de la température pour les différentes concentrations en PIMP dans HCl 1M

II. 3. 3. 1. Détermination des énergies d'activation

La même chose dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, entre la vitesse de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation pour les différentes concentrations en PIMP.

$$I_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (II.21)$$

où E_a est l'énergie d'activation, k = constante [61].

La figure II. 36. illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolu. Cette variation du $\ln I_{corr} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation.

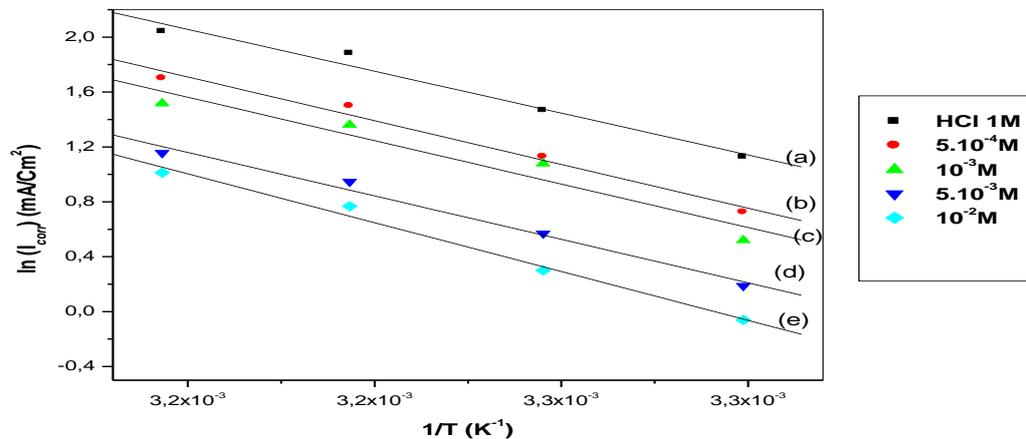


Fig. II. 36. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5 x 10⁻⁴ M (PIMP); (c) 1M HCl + 10⁻³ M (PIMP); (d) 1 M HCl + 5 x 10⁻³ M (PIMP) ; (e) 1M HCl + 10⁻² M (PIMP).

Les énergies d'activation calculées pour les différentes concentrations en PIMP sont données sur le tableau II.19.

Tableau. II. 19. Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de PIMP.

	Concentration (M)	E_a (KJ.mol⁻¹)
HCl	1	50,72
PIMP	5×10^{-4}	53,00
	10^{-3}	55,50
	5×10^{-3}	53,69
	10^{-2}	59,25

Nous constatons une augmentation des énergies d'activation pour les différentes concentrations en PIMP par rapport au blanc (HCl 1M).

D'après les résultats obtenus et selon le classement de Radovici [64], nous pouvons conclure que l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode).

Rappelons formule alternative de l'équation d'Arrhenius qui permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie :

$$r = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{II.22})$$

où r : constante de temps, h : Constante de Plank , N : Nombre d'Avogadro, ΔG_a° : Enthalpie d'activation et ΔS_a° : Entropie d'activation.

La variation du $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figure II. 37), avec une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$.

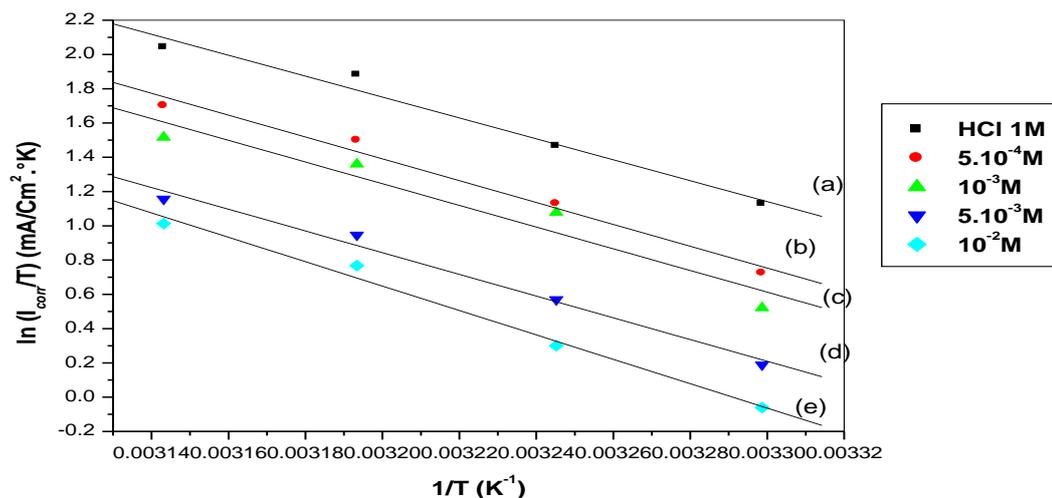


Fig. II. 37. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans : (a) 1M HCl; (b) 1M HCl + 5×10^{-4} M (PIMP); (c) 1M HCl + 10^{-3} M (PIMP); (d) 1 M HCl + 5×10^{-3} M (PIMP) ; (e) 1M HCl + 10^{-2} M (PIMP)

Les valeurs des enthalpies ΔH_a° sont données dans le tableau II. 20. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus grandes que les valeurs analogues de ΔH_a° indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H_2 .

Tableau. II. 20. Les enthalpies et entropie ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de PIMP.

	Concentration (M)	ΔH_a° (KJ.mol ⁻¹)
HCl	1	48,14
PIMP	5×10^{-4}	50,42
	10^{-3}	50,04
	5×10^{-3}	51,11
	10^{-2}	56,67

II. 3. 3. 2. Les isothermes d'adsorption

Le taux de recouvrement (θ) est calculé à partir de la relation déjà décrite précédemment (II.16).

Tableau II. 21. Taux de recouvrement (θ) aux différentes concentrations de PIMP et à différentes températures.

<i>Température (C°)</i>	<i>Concentration en inhibiteur (M)</i>	-Ecorr (mV/SCE)	Icorr (mA/cm²)	θ
30	HCl (1M)	459,96	3,087	—
	5×10 ⁻⁴	463,09	2,062	0,3320
	10 ⁻³	470,52	1,683	0,4548
	5×10 ⁻³	470,52	1,208	0,6087
	10 ⁻²	471,27	0,941	0,6952
35	HCl (1M)	463,49	4,330	—
	5×10 ⁻⁴	463,59	3,091	0,2861
	10 ⁻³	459,37	2,381	0,4500
	5×10 ⁻³	458,63	1,769	0,5915
	10 ⁻²	463,09	1,350	0,6882
40	HCl (1M)	463,49	6,561	—
	5×10 ⁻⁴	463,09	4,473	0,2893
	10 ⁻³	463,09	3,805	0,4200
	5×10 ⁻³	468,43	2,739	0,5825
	10 ⁻²	466,81	2,155	0,6715
45	HCl (1M)	463,49	7,700	—
	5×10 ⁻⁴	463,09	5,475	0,2890
	10 ⁻³	463,09	4,555	0,4084
	5×10 ⁻³	458,63	3,234	0,5800
	10 ⁻²	459,37	2,753	0,6425

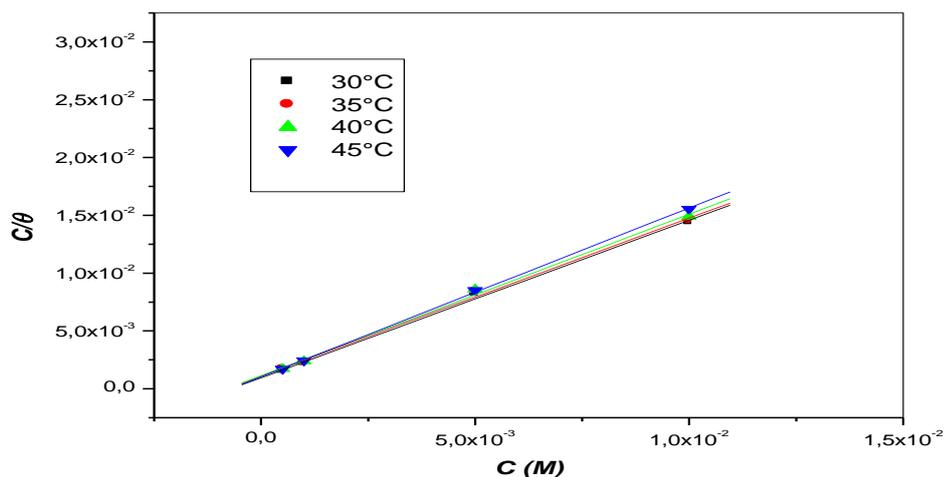


Fig. II. 38. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de PIMP à différentes températures.

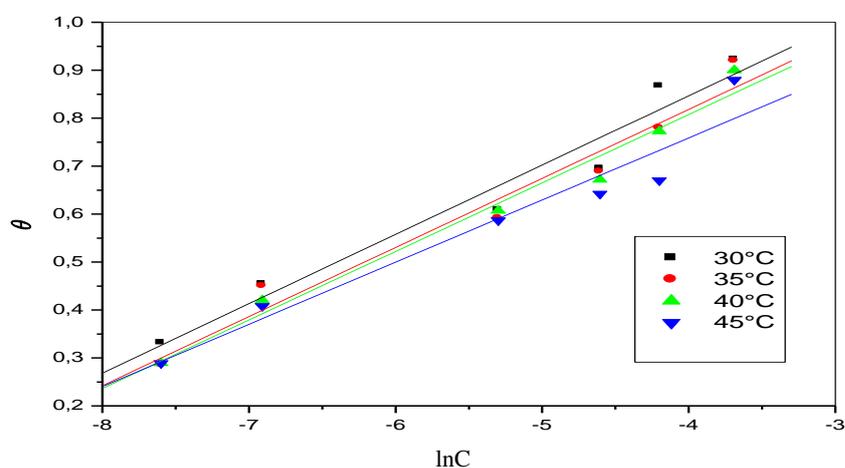


Fig. II. 39. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de PIMP à différentes températures.

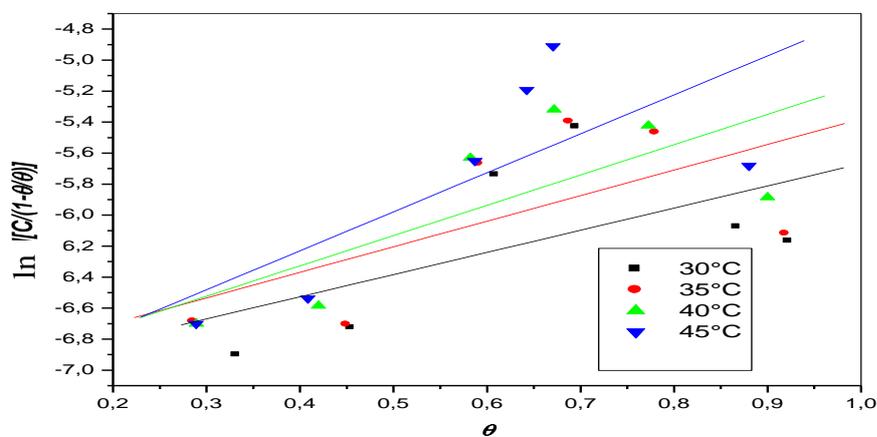


Fig. II. 40. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de PIMP à différentes températures.

Tableau. II.22. Coefficients de corrélation (R) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à différentes températures.

<i>Température</i>	<i>Isotherme de Langmuir</i>	<i>Isotherme de Temkin</i>	<i>Isotherme de Frumkin</i>
(°C)	R	R	R
30	0.99877	0.97923	0.58383
35	0.99823	0.98183	0.63811
40	0.99872	0.98845	0.74611
45	0.99983	0.97022	0.73007

Les courbes C_{inh} / θ en fonction de la concentration en PIMP sont linéaires aux différentes températures avec un coefficient de corrélation de 0,99 (pour 45°C on a $R > 0.98$) (figure II. 38), cela montre que l'adsorption du PIMP sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et ceci pour toutes les températures étudiées.

II. 3. 3. 3. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption

Nous remarquons que les valeurs de K_{ads} qui sont regroupées dans le tableau II. 23. diminuent en fonction de la température.

Tableau. II. 23. Constantes d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption à différentes températures.

<i>Température</i>	K_{ads}
(°C)	(l/mole)
30	$1,05 \times 10^3$
35	$9,09 \times 10^2$
40	$8,85 \times 10^2$
45	$9,62 \times 10^2$

L'évolution de (ΔG°_{ads}) en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour le PIMP sont données dans le tableau II. 24.

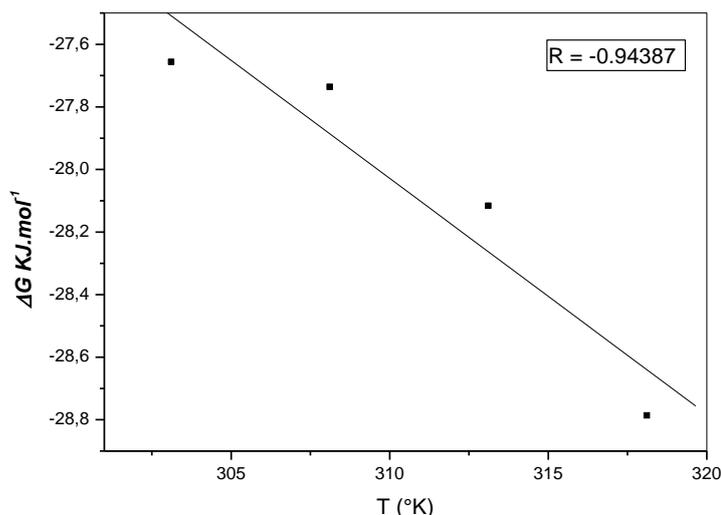


Fig. II. 41. L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Rappelons que les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines de 20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [75,76].

Les valeurs absolues de ΔG°_{ads} calculées (tableau II. 24) sont plus proche à 20 kJ/mol⁻¹ qu'à 40 kJ/mol⁻¹, dans le cas de PIMP, montrant que cet inhibiteur est physisorbé sur la surface métallique. Cependant, on ne peut exclure le phénomène de chimisorption.

En plus, la valeur (ΔH°_{ads}) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption [78], alors qu'un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) peut impliquer une physisorption et/ou une chimisorption. Dans la littérature, les valeurs absolues de $\Delta H^{\circ}_{ads} < 40$ kJ. mol⁻¹ impliquent une physisorption tandis que les valeurs absolues de ΔH°_{ads} proches de 100 kJ mol⁻¹ impliquent une chimisorption [80-82]. Dans notre cas, la valeur absolue de ΔH°_{ads} trouvé est de l'ordre de -4,65 kJ mol⁻¹, cette valeur est inférieur à la valeur de ΔH°_{ads} impliquant la physisorption, ceci indique que cet inhibiteur est physisorbé à la surface de l'acier. Nous remarquons aussi que ΔS°_{ads} en présence de PIMP a une grande valeur positive. Cela signifie qu'il y a une augmentation de désordre qui

accompagne la réaction complexe d'adsorption des molécules d'inhibiteur, venant de la solution, sur la surface du métal [61].

Par ailleurs, puisque l'enthalpie d'adsorption a une faible valeur négative et l'entropie d'adsorption une grande valeur positive, nous pouvons déduire que la force d'entraînement des molécules vers la surface du métal pendant le processus d'adsorption est plutôt gouvernée par une augmentation de l'entropie que par une diminution de l'enthalpie.

Tableau. II. 24. Paramètres thermodynamiques de PIMP en HCl 1 M pour différentes températures

<i>Température</i> (°C)	K_{ads} (l/mole)	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
30	1,05×10 ³	-27,66	-4,65	75,4
35	9,09×10 ²	-27,74		
40	8,85×10 ²	-28,12		
45	9,62×10 ²	-28,79		

Enfin cette étude thermodynamique nous permet de conclure que:

L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice de PIMP sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

La détermination des différentes énergies d'activation montre que E_{ai} (en présence de l'inhibiteur) > E_a (en l'absence de l'inhibiteur), ceci peut être expliqué par le fait que le PIMP s'adsorbe à la surface de l'acier en formant des liaisons de nature électrostatique (physisorption). Le calcul des enthalpies d'activation ΔH°_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

L'adsorption de PIMP à la surface de l'acier en milieu HCl (1 M) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, la détermination des ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée, confirmant ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier ce fait physiquement.

Les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ indique plutôt la physisorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier et confirme aussi que le processus d'adsorption est exothermique.

II. 4. Conclusion :

L'influence de l'addition du 2-((N,N-4-diéthylamino)phénylimino)méthyl]phénol (DAPIMP) et du 2-(phénylimino)méthyl]phénol (PIMP) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M a été étudiée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques. Nous pouvons conclure que :

- Le DAPIMP est plus efficace que le PIMP. La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint l'ordre de 91,30 % pour le DAPIMP et 71,01 % pour le PIMP à 10^{-2} M (mesures gravimétrique).
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrices estimées par les méthodes gravimétriques et électrochimique sont en bon accord.
- L'addition de ces inhibiteurs au milieu corrosif provoque une diminution des densités des courants cathodiques et anodiques et un léger déplacement du potentiel vers les valeurs positives dans le cas du DAPIMP et un déplacement du potentiel vers les valeurs négatives dans le cas du PIMP. Il a été constaté aussi que ces molécules inhibitrices testées peuvent être classées comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance anodique dans le cas du DAPIMP et prédominance cathodique dans le cas du PIMP.
- En présence de DAPIMP les performances inhibitrices de la couche adsorbée ont plutôt tendance à diminuer avec le temps de séjour de l'électrode dans la solution.
- Pour l'effet de la température on remarque que :
 - L'efficacité inhibitrice du DAPIMP dépend de la température (augmente avec l'augmentation de la température) pour les faibles concentrations et quasi-independante pour les concentrations plus élevées.
 - L'efficacité inhibitrice du PIMP dépend de la température (diminue avec l'augmentation de la température).
- Les inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.
- Le DAPIMP s'adsorbe sur la surface de l'acier par chimisorption et physisorption tandis que le PIMP s'adsorbe à la surface de l'acier en formant des liaisons de nature électrostatique (physisorption).

Références bibliographiques

- [1] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 833.
- [2] Y. Harek, L. Larabi, *kem. Ind.*, 53 (2004) 55.
- [3] L.Larabi, Y.Harek, *Port. Electrochim. Acta*, 22 (2004) 227.
- [4] O.Benali, L. Larabi, B.Tabti et Y.Harek, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 52 (2005) 280.
- [5] L. Larabi, Y.Harek, O.Benali, S. Ghalem, *Prog.Org.Coat.*, 54(2005)256.
- [6] O.Benali, L. Larabi, S.M. Mekelleche, Y.Harek,*J. Mat. Sci.* 41(2006)7064.
- [7] O.Benali, L. Larabi, M. Traisnel, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci*, 263 (2006) 1371.
- [8] O.Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L.Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci*, 253 (2007)6130.
- [9]L. Larabi, O.Benali, Y.Harek, *Mat. Letters*, 61(2007)3287.
- [10] H. Harek, Y. Harek, L. Larabi, *Mat. Sci.Ind.J.*, 3(2007)108.
- [11] W.Neil et C.Garrard, *Corros.Sci.*, 36(1994)837.
- [12] W.M.Carrol et C.B.Berslin, *Corros.Sci*, 33(1992)1161.
- [13] C.B.Breslin, L.P.Friery et W.M.Carrol, *Corros. Sci.*, 36(1944)85.
- [14] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76, 36 (1988).
- [15] A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 22, 611 (1982).
- [16] M.Bartos et N.Hakcerman, *J.Electrochem. Soc.*, 139(1992)3428.
- [17] H.C.Kuo, K.J.Noka, *J.Electrochem.Soc.*, 125(1988)853.
- [18] D.R.Mc Farlane, S.I.Smedley, *J.Electrochem. Soc.* 133(1986)2240.
- [19] Y.Freng, K.S.Siow, W.K.Teo, A.K.Hseich, *Corros. Sci.*, 41(1999)829.
- [20] J.O'M. Bockris, D. Drazic, R. Despic, *Electrochim. Acta*, 4, 325 (1961).
- [21] E.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 124 (1965).
- [22] A.Popova et M.Christov, *Corros.Sci.*, 48(2006)3208.
- [23] Z.B.stoynov, B.M.Grafov, B.Savova-Stoynova et V.V.Elkin, *Electrochemical*

Impedance, Nauka, Moscow, 1991.

[24] Z.Stoynov, *Electrochim. Acta*, 35(1990)1493.

[25] J.R.MacDonald, *J.Electroanal. Chem. Soc.*, 233(1987)233.

[26] F.B.Growcock, R.J.Jasinski, *J.Electrochem. Soc.*, 136(1989) 2310.

[27] G.Reinhard, U.Rammelt, *In Proceeding of 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1985*, p183.

[28] P.Li, J.Y.Lin, K.L.Tan, j.Y.Lee, *Electrochim. Acta*, 42(1997)605.

[29] D.Alopez, S.N.Sinson, S.R.de Sanchez, *Electrochim. Acta*, 48(2003)845 .

[30] U.R .Rammlet, G.Reinhard, *Corros. Sci.*, 27(1987)373.

[31] J.Pang, A.Briceno, S.Chander, *J.Electrochem. Soc.*, 137(1990)3447.

[32] W.H.Mulder, J.H.Sluyters, *Electrochim. Acta*, 33(1988)303.

[33] A.H.Mehaute, G.Grepy, *Solide State Ion*, 910(1983)17.

[34] A.A.Hermas, M.S.Morad, M.H.Wahdan, *J.Appl.Electrochem*, 34(2004)95.

[35] A.Popova, S.Raicheva, E.Sokolova, M.Christov, *Langmuir*, 12(1996)1083.

[36] G.Schmit, *Int. Course Corros. Inhib.*, 5(1988)1.

[37] F.Bentiss, M.Lagrennee, M.Traisnel, J.C.Hornez, *Corros. Sci.*, 41(1999)789.

[38] S.Martinez, M.Metikoš-Huković, *J.Appl.Electrochem*. 33.(2003)1137.

[39] X.Wu, H.Ma, S .Chen, Z.Xu, A.Sui, *J .Electrochem. Soc.*, 146(1999)1847.

[40] H.Ma, X.Cheng, G.Li, S.Chen, Z.Quan, S.Zhao, L.Niu, *Corros. Sci.*, 42(2000)1669.

[41]R.D. Armstrong, R. E. Firman et H. R. Thirk, *Disc. Faraday Soc.*, 56 (1973).224.

[42]R.D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, *J.Appl.Electrochem*. 77 (1977).287.

[43]S. Muralidharan, K. L. N Phani, S. Pitchmani, S Ravichanrdran et S. V. K. Iyer, *J. Electrochem.Soc.*, 142 (1995) 1478.

[44] D.Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, 1993.

[45]T.Tsuru, S.haruyama, *Boshuku Gijutsu(Corros.Eng.)* 27,573 (1978).

[46] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).

[47] F.M. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).

- [48] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, 47, 677 (1991).
- [49] F. Hongbo, *Synthesis and Application of New Type Inhibitors*, Chemical Industry Press, Beijing, 166 (2002).
- [50] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, 33 (2003).
- [51] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 52, 200 (1998).
- [52] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 55, 131 (1998).
- [53] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, 46, 2421 (2004).
- [54] H. Hassan, *Electrochim. Acta.*, 53, 1722 (2007).
- [55] M. M. Singh, A. Gupta, *Bull. Electrochem.*, 12, 511 (1996).
- [56] M. H. Wahdan, A. A. Hermas and M. S. Morad, *Mater. Chem. Phys.*, 76, 111 (2002).
- [57] S. T. Arab, E. A. Noor, *Corrosion (NACE) February*, 122 (1993).
- [58] Z. Jiang, J. Wang, Q. Hu, S. Huang, *Corros. Sci.*, 37, 1245 (1995).
- [59] S. S. Abd El-Rehim, S. A. M. Refaey, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 429 (2001).
- [60] S. T. Arab, A. M. Al-Turkustani, *Inter. J. Chem.*, 12, 249 (2002).
- [61] H.-L. Wang, H.-B. Fan, J.-S. Zheng, *Mater. Chem. Phys.*, 77, 655 (2003).
- [62] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, *Mater. Letters*, 60, 1901 (2006).
- [63] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, 249, 375 (2005).
- [64] O. Radovico, *Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [65] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, 196 (1960).
- [66] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta*, 51, 1076 (2005).
- [67] J.O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry vol. 2*, Plenum Press, New York, 1267 (1977).
- [68] L.O. Riggs Jr., T.J. Hurd, *Corrosion*, **23**, 252 (1967).
- [69] G.M. Schmid, H.J. Huang, *Corros. Sci.*, **20**, 1041 (1980).
- [70] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 47, 2915 (2005)..

- [71] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi*, (1988).
- [72] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199, 83 (2002).
- [73] K. J. Laidler, *Reaction kinetics, Vol. 1, 1st Edn., Pergamon Press, New York* (1963).
- [74] E. Khamis, *Corrosion*, 6, 46 (1990).
- [75] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [76] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, 47, 677 (1991).
- [77] L. Tang, G. Mu, G. Liu, *Corros. Sci.*, 45, 2251 (2003).
- [78] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1751 (1999).
- [79] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, 5th Ed, Academic Press, London* 14 (1981).
- [80] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Dafali, M. Hammouti, S. El Kadiri, *Mater. Lett.*, 61, 1197 (2007).
- [81] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199, 83 (2002).
- [82] A. Ehteram, H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.*, 110, 145 (2008).
- [83] Michel Mitov. *Les cristaux liquides*.

CHAPITRE III: CORRELATION ENTRE
EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE
MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES

CHAPITRE III: CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [1-8].

Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de deux dérivés de bases de Schiff (voir figure III.1) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (%EI).

les indices quantiques à savoir les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charge de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice %EI.

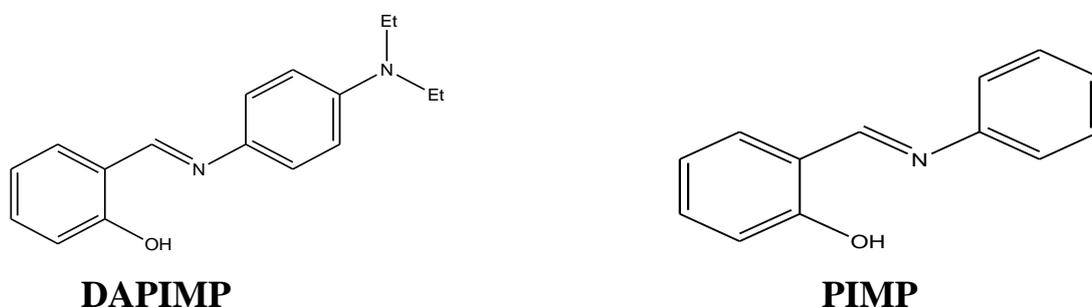


Fig. III.1. Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 03 W [35], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d,p).

III.I. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie [9]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. Une revue de littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiel du métal [10]. Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relation similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap), ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [11-13]. L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [14,15].

Les indices chimiques quantiques tels que : E_{HOMO} , E_{LUMO} , et ΔE ont été calculés pour chacun des inhibiteurs et sont regroupés dans le tableau III.I.

Tableau. III.I. E_{tot} , E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap (ΔE) et EI obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de 5.10^{-4} en inhibiteur.

<i>inhibiteur</i>	E_{Tot} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	EI (%)
DAPIMP	-22981,1687	-5,1563	-1,1972	3,9601	82,61
PIMP	-17196,1051	-5,8093	-1,4476	4,3607	50,72

A partir de ce tableau les remarques suivantes peuvent être formulées :

- Les valeurs de E_{HOMO} évoluent dans le sens : DAPIMP > PIMP
- Les valeurs de E_{HOMO} sont élevées et voisine (un écart inférieur à l'unité).

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [17,22]. Donc ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires.

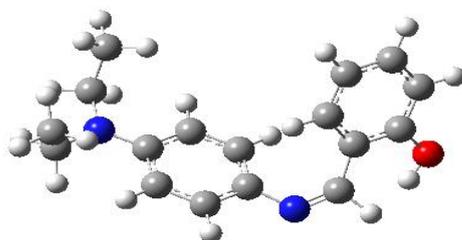
- La différence, $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (band gap), qui est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [16-19]. La molécule DAPIMP a la plus faible de ΔE (3,9601 eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique et augmente donc son efficacité inhibitrice (EI).

III.2. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO

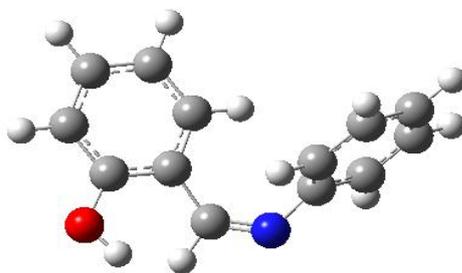
Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique naturelle et la distribution des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité *HOMO* et *LUMO* des inhibiteurs étudiés sont représentées, respectivement dans les figures III.2 et III.3. Les charges de Mulliken des hétéroatomes ont été calculées et sont regroupées dans le tableau IV.2. L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer [20].

Tableau. III .2. Densité de charges de Mulliken des molécules d'inhibiteurs

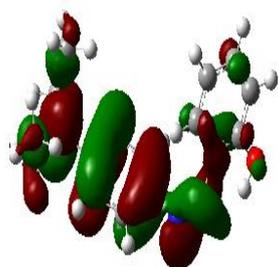
	<i>DAPIMP</i>	<i>PIMP</i>
N(15)	-0.418	-0.439
O(11)	-0.546	-0.546
N(26)	-0.500	---



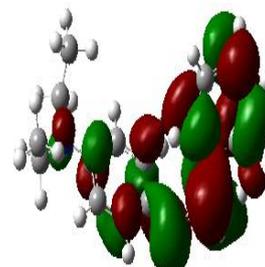
DAPI



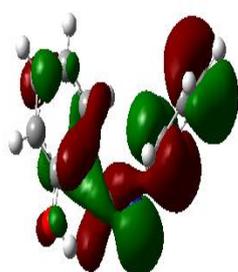
PIMP



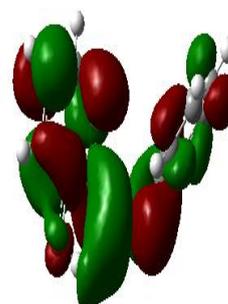
DAPIMP (HOMO)



DAPIMP (LUMO)



PIMP (HOMO)



PIMP (LUMO)

Fig. III.3. Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules d'inhibiteur.

III.3. Le moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [20]. Les faibles valeurs du moment dipolaire favorisent l'accumulation des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal [21,22].

Bien que la littérature ne rapporte pas suffisamment de preuves sur la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice [17], de nombreux chercheurs ont soutenu l'idée que l'adsorption des composés polaires, ayant des moments dipolaires élevés, est plus grande à la surface métallique, ce qui augmente leur pouvoir d'inhibiteur [24].

Les valeurs théoriques des moments dipolaires (μ) et l'efficacité inhibitrice EI sont représentées dans le tableau III.3

Tableau. III.3. Moment dipolaire (μ) et efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de 5.10^{-4} en inhibiteur.

<i>inhibiteur</i>	μ (<i>Debye</i>)	<i>EI</i> (%)
DAIMP	3.4939	82,61
PIMP	1.3416	50,72

La molécule qui a un moment dipolaire faible donnerait une efficacité inhibitrice plus grande, ce qui n'est pas le cas. Donc les efficacités inhibitrices et les moments dipolaires ne sont pas corrélés.

III.4. La dureté et la mollesse

La dureté absolue est un autre descripteur de la réactivité dans les réactions chimiques, elle est définie comme suit :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu} \quad (\text{III.1})$$

E étant l'énergie en eV, N le nombre d'électrons et ν le potentiel externe dû au noyau. La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule [26-32]. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [19] :

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (\text{III.2})$$

CHAPITRE III CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES

Le tableau III.4 regroupe les valeurs de la dureté, la mollesse (inverse de la dureté) et l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés.

Une entité dure est caractérisée par une énergie du bande (ΔE) élevée contrairement à une entité molle. Cette dernière est généralement plus réactive que la première. De plus selon les interactions de type mou-mou, le pouvoir inhibiteur augmente avec la diminution de l'énergie de bande (ΔE).

Tableau. III.4. La dureté (η), la mollesse (σ) et l'efficacité inhibitrice (EI) obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ en inhibiteur.

<i>inhibiteur</i>	η (eV)	σ (eV)	EI (%)
<i>DAPIMP</i>	1,9796	0,5052	82,61
<i>PIMP</i>	2,1809	0,4585	50,72

Ces résultats montrent qu'il y a une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice. D'après ces résultats, le meilleur inhibiteur (DAPIMP) présente une mollesse plus élevée (0,5052).

D'autre part, l'aptitude de l'inhibiteur à se lier aux atomes du métal peut être discutée au moyen de la théorie *HSAB* (*Hard and Soft Acids and Bases* : acides durs et bases molles) et du concept des interactions sous contrôle frontalier [14]. La théorie *HSAB* est basée sur le fait qu'un acide dur réagit avec une base molle. Egalement les molécules dures ont un gap (ΔE) élevés contrairement aux molécules molles qui ont un gap (ΔE) faible et les atomes métalliques sont connus comme des acides mous.

Les valeurs de ΔE (tableau III.1) montrent que l'inhibiteur DAPIMP présente un gap (ΔE) plus faible que ce du composé PIMP. Ceci suggère que la molécule DAPIMP est une base plus molle qui a par conséquent une plus grande aptitude à se lier aux atomes de fer (acide mou). Donc l'inhibiteur DAPIMP a la plus grande efficacité inhibitrice (EI %).

III.5. La fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [11, 13,14a] :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (III.3)$$

CHAPITRE III CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES

où χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de la molécule d'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons, et la somme des duretés agit comme une résistance au transfert électronique [14a].

D'après le théorème de Koopmans [11], l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A sont calculées par les relations suivantes :

$$I = -E_{HOMO} \quad (III.4)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (III.5)$$

L'électronégativité absolue χ de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit [14a] :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (III.6)$$

A fin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} \approx 7 \text{ eV}$ et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ ont été utilisées [9,33-34].

En accord avec l'étude de Lukovit [13], si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Dans cette étude, les deux inhibiteurs étudiés ont présenté des valeurs de $\Delta N < 3,6$ (tableau IV.5) et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur.

Les résultats du calcul théorique (tableau III.5) indiquent aussi que le composé DAPIMP a la plus grande valeur de ΔN et donc a la plus grande aptitude à donner des électrons.

Une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice (EI) et la fraction (ΔN) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est observée.

CHAPITRE III CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES

Tableau. III.5. L'électronégativité (χ), la fraction (ΔN) des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité inhibitrice (EI) obtenue par gravimétrie à 30°C en milieu HCl 1M en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ en inhibiteur.

inhibiteur	<i>I</i>	<i>A</i>	χ	ΔN	EI(%)
<i>DAPIMP</i>	5,1563	1,1972	3,1768	0,9657	82,61
<i>PIMP</i>	5,8093	1,4476	3,6285	0,7730	50,72

III.6. Conclusion

Le présent travail avait pour objectif d'étudier les structures moléculaires électroniques de ces deux composés (le DAPIMP et le PIMP) afin de corréler l'efficacité inhibitrice (EI) de ces composés avec quelques indices quantiques à savoir les énergies des orbitales moléculaires E_{HOMO} et E_{LUMO} , le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), L'électronégativité absolue (χ), La dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome de du métal.

- Les valeurs de ΔE montrent l'ordre suivant : DAPIMP < PIMP, se qui signifie que la molécule de DAPIMP est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son efficacité inhibitrice (EI).
- Une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice (l'efficacité inhibitrice augmente avec la mollesse). L'inhibiteur DAPIMP présente la mollesse la plus élevée (0,5052 eV) et par conséquent a la plus grande aptitude à se lier aux atomes de fer (donc plus grande EI)
- Egalement, la fraction (ΔN) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est corrélée à EI (le pouvoir d'inhibiteur augmente avec l'augmentation de ΔN).
- Il n'existe aucun lien direct entre l'efficacité inhibitrice (EI) et le moment dipolaire.

Références bibliographiques

- [01] H.El Sayed, A. ElNemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim.Acta*, 51 (2006)3957.
- [02] J. Vosta, J. Elia'sek, *corros.Sci.*, 11(1971) 223.
- [03] P.Zhao, Q.Liang, Y. Li, *Appl. Surf.Sci.*,252 (2005) 1596.
- [04] J.M.Costa, J.M.Luch, *Corros. Sci.*, 24 (1984) 929.
- [05] Y. Xiao6Ci, Z. Hong, L. Ming-DAO, R. hong-Xuang, Y. Lu-An, *corros.Sci.*, 42 (2000) 645.
- [06] Daxi Wang, Shuyuan Li, Yu Ying, Mingjun Wang, Heming Xiao, Zhaoxu Chen, *corros.Sci.*, 41 (1999) 1911.
- [07] G. Bereket, E. Hur,*J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 578 (2002) 79.
- [08] C. Ogretir, G. Bereket,*J.Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 488 (1999) 223.
- [09] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722.
- [10] N. Hackerman, E. Jr. Snavely, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966)677.
- [11] V.S.Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros. Sci.*, 53 (1997) 617.
- [12] C. Ögretir, B. Mihçi, G. Bereket, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 488 (1999) 223-231
- [13] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.
- [14] a) R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27(1988) 734 ; b) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons Chichester, New York, Brishone, Toronto, Singapore, p. 33. ; c)G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1967) 223; d) R.G. Pearson, *J. Am. Chem.Soc.*, 85 (1963) 3533.
- [15] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, *Corrosion*, 53 (1997) 915.
- [16] Zhang DQ, Gao LW, Zhou GD, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 3031
- [17] G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554
- [18] Y. Feng, S.Chen, Q Guo, Y . Zhang, *J. Electroanalytical. Chem.*, 602 (2007) 115

*CHAPITRE III CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET
STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES*

- [19] J.H. Henriquez-Roman, L. Padilla-Campos, M.A. Paez., J.H. Zagal, M.A. Rubio, C.M. Rangel, J. Costamangna, G. cardenas-Iron, *J.Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 757 (2005) 1
- [20] L.M. Rodroquez-Valdez, A. artinez-Villafane, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 713 (2005)65
- [21] N. Khalil, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2635
- [22] L.M. Rodroquez-Valdez, et Al., *J.Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 716 (2005) 61
- [23] I. Lukovits, E. Kálmán, I. Bakó, I. Felhosi, J. Telegdi, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 10, 1995, p. 543.
- [24] A. Stoyanova, G. Petkova, SD. Peyerimhoff, *Chem., Phys.*, 279 (2002) 1.
- [25] R. G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem.Soc.*, 105 (1983) 7512.
- [26] P. Geerlings, F. De Proft, *Int. J. Quantum Chem.*, 80 (2000) 227.
- [27] R.G. Pearson, *Proc. Nat. acad. Sci. USA* 83 (1986) 8440.
- [28] R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pa, 1973.
- [29] R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 64 (1987) 561.
- [30] R.G. Pearson, *J. Org., Chem.*, 54 (1989) 1423.
- [31] F. Kandemirirli, M. Hoscan, A. Dimoglo, S. Esen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the related elements*, 183 (2008) 1954.
- [32] P.K. Chattaraj, S. Sengupta, *J. Phys.*, 100 (1996) 16126.
- [33] S. Martinez, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 97.
- [34] M.J.S. Deawar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,

*CHAPITRE III CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET
STRUCTURE MOLECULAIRE ET INDICES QUANTIQUES*

T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

le travail que nous avons réalisé à porté sur l'étude de l'influence de deux dérivée de bases de Schiff sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1 M. dans le cadre de ce travail nous avons synthétisé le 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol (DAPIMP) et le 2-(phénylimino)méthyl)phénol (PIMP). Ces composés présentent un certain nombre de caractéristiques, notamment la présence des électrons π délocalisés du cycle aromatique et des hétéros atomes tels que l'atome d'azote et d'oxygène. La corrélation efficacité inhibitrice – structure moléculaire et les indices de réactivité moléculaire en l'occurrence, E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel a été effectué en utilisant la méthode B3LYP qui est l'une des variantes les plus réussites des méthodes de DFT (*Density Functional Theory*).

L'étude que nous avons menée a été effectuée en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique).

Le travail mené sur le DAPIMP a révélé que cet inhibiteur est efficace contre la corrosion de l'acier au carbone étudié en milieu HCl 1M et son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur de 91,30% à 10^{-2} M (gravimétrie).

D'autre part, l'étude mené sur le PIMP a révélé que cet inhibiteur est efficace contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur de 71,01% à 10^{-2} M (gravimétrie).

L'effet de la substitution d'un atome d'hydrogène en position para du substituant phénol de la molécule DAPIMP par un groupement fonctionnel donneur d'élections ($-N(C_2H_5)_2$) a montré son influence bénéfique quand à l'inhibition de l'acier étudié.

CONCLUSION GENERALE

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, estimé par les méthodes gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord.

L'étude des courbes de polarisation, relatives aux composés testés (DAPIMP, PIMP), sont sous forme de droites de Tafel en absence et en présence d'inhibiteur. Ceci nous amène à suggérer que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Par ailleurs, l'addition de ces inhibiteurs au milieu corrosif provoque une diminution des densités des courants cathodiques et anodiques et un léger déplacement du potentiel vers les valeurs positives dans le cas du DAPIMP et un déplacement du potentiel vers les valeurs négatives dans le cas du PIMP. Il a été constaté aussi que ces molécules inhibitrices testées peuvent être classées comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance anodique dans le cas du DAPIMP et prédominance cathodique dans le cas du PIMP.

Les spectres d'impédance électrochimiques pour les deux inhibiteurs étudiés montrent que les valeurs de la résistance de transfert de charge croient avec l'augmentation de la concentration au moment où celles de la capacité de la double couche diminuent. Ceci est assigné à l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier qui provoque un blocage du transfert de charge à la surface de l'électrode. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour les inhibiteurs étudiés a été obtenu en utilisant un circuit équivalent constitué d'une combinaison parallèle de l'élément à phase constante (CPE) et de la résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec la résistance de l'électrolyte (R_s). En employant ce model du circuit équivalent et à l'aide d'un logiciel de simulation électrique Zview 2.80, nous avons accéder à la résistance de transfert de charge (R_t), aux valeurs de Q et de n et donc à la capacité de la double couche (C_{dc}).

L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice du DAPIMP a été menée dans l'intervalle 30-45°C. Elle a montré que pour les faibles concentrations, l'efficacité inhibitrice du DAPIMP sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M est proportionnelle à l'augmentation de la température et pour les concentrations élevées, l'efficacité inhibitrice du DAPIMP sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M est quasi-indépendante de la température.

CONCLUSION GENERALE

Le calcul des paramètres thermodynamiques nous a permis de constater que pour :

- **Le DAPIMP :**

- énergies d'activation montre que E_{ai} (en présence de l'inhibiteur) $< E_a$ (en l'absence de l'inhibiteur), ce qui explique l'augmentation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur dans le cas des faibles concentrations et la quasi-indépendance du pouvoir protecteur dans le cas des concentrations élevées (E_{ai} proche de E_a). Le calcul des enthalpies d'activation ΔH_a° reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- Les valeurs des ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée, confirmant ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier ce fait chimiquement et physiquement. Ce processus d'adsorption est endothermique.

- **Le PIMP :**

- La détermination des différentes énergies d'activation montre que E_{ai} (en présence de l'inhibiteur) $> E_a$ (en l'absence de l'inhibiteur), ceci peut être expliqué par le fait que le PIMP s'adsorbe à la surface de l'acier en formant des liaisons de nature électrostatique (physisorption). Le calcul des enthalpies d'activation ΔH_a° reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- La détermination des ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée, confirmant ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier ce fait physiquement. Ce processus d'adsorption est exothermique.

Concernant le mode d'adsorption sur la surface de l'acier, les résultats trouvés ont vérifié le modèle de Langmuir et cela pour tous les composés étudiés en milieu HCl 1M.

Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (*Density Functional Theory*) au niveau B3LYP avec le logiciel Gaucion03. Les indices chimiques quantiques à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel sont calculées. L'analyse des

CONCLUSION GENERALE

résultats obtenus a mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices ΔE , η et σ et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés. En effet la molécule DAPIMP a la plus faible valeur de ΔE et présente la mollesse la plus élevée (la dureté la plus faible), par conséquent cet inhibiteur a une plus grande aptitude à s'adsorber à la surface métallique se qui augmente donc son efficacité inhibitrice EI(%). En revanche les valeurs de E_{HOMO} et E_{LUMO} pour les deux composés testés ne montrent aucune différence importante indiquant que ces inhibiteurs ont des pouvoirs donneurs d'électrons similaire à la surface métallique.

En conclusion, l'étude réalisée a montré que le DAPIMP est plus efficace que le PIMP à cause probablement de la présence du groupement fonctionnel donneur d'électrons (-N(C₂H₅)₂) dans la structure du DAPIMP.

En fin il est souhaitable que cette étude soit poursuivie en faisant appel par exemples aux techniques de caractérisation de surface et ceci afin de vérifier la nature de l'adsorption des composés testés sur la surface du métal à savoir la spectroscopie des photoélectrons XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) et au Microscopie Electronique à balayage MEB .