الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université KasdiMerbahOuargla

Faculté des Mathématiques et desSciences de la Matière

Département de Chimie

Réf :

Thèse

Présentée par

M: ZERROUKI HAYAT

en vue de l'obtentiondu diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option **: CHIMIE DES MATERIAUX**

THEME

Synthèse et caractérisation de nouveaux composés organiquescontenant du phosphore; Etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion

Soutenue publiquement le : 28 / 11 / 2019

Devant le jury composé de

Rapporteur	**Sekhri Lakhdar**	Professeur	U.K.M.Ouargla
Président	**Hadjadj Mohamed**	Professeur	U.K.M.Ouargla
Examinateur	**Rebiai Abdelkrim**	M.C.A	U.H.L.l'Oued
Examinateur	**Laouini Salah Eddine**	M.C.A	U.H.L.l'Oued
Examinateur	**BechkiLazhar**	Professeur	U.Ghardaia
Examinateur	**SmaraOuanissa**	M.C.A	U.K.M.Ouargla

♥ *Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut… .*♥

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,

le respect, la reconnaissance…♥

Aussi, c'est tout simplement que…♥

A ALLAH

Le très Haut, Le très Grand,

le Clément, L'omniscient, L'Omnipotent.

Le Tout Puissant, le très miséricordieux

d'avoir permis a ce travail d'aboutir à son terme.

Au PROPHETE MOHAMED paix et salut sur lui.

A la mémoire de mon Père hadj Saci

Aucune dédicace ne saurait exprimer ***l'amour,***

l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu

pour toi.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et

nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as

consentis pour mon éducation et ma formation.

A MA TRES CHERE MERE

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. **Ta prière** et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie.

Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices.

Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A mon très cher mari Mohamed

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme

sœur et la lumière de mon chemin.

Ma vie à tes cotés est remplie de belles surprises.

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans

égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mesétudes.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail

n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein

et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de

mon amour sincère et fidèle.

A MA PETITE PERLE Hanine

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut…

Tous les mots ne sauraient exprimer l'amour….

Bref, tu es la joie de ma vie.

J'espère que ma thèse sera pour toi source de fierté et qu'elle sera un exemple àsuivre.

Ta joie de vivre et ton sourire ont été pour moi le meilleur encouragement que jepuisse avoir.

Que Dieu te garde et te protège.

A mes chers frères, chères sœurs

Mohamed , Ali , Sofiane, Khaled, Farouk, Saci, Lakhdar, Abdelkrim, Aicha, Nadia, Khaoula, Nadjla, Abir pour leurs encouragements permanents, et leurs soutiens moraux,

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection

Remerciements

Je remercie, en premier lieu, **Allah** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il ma données pour terminer ce mémoire.

Ce travail a été effectué aux laboratoires de corrosion et électrochimie d'université de El Oued, sous la direction de Monsieur **Touhami Lanez** professeur d'enseignement supérieur à l'université d'El Oued, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie, sa gentillesse, sa réflexion et sa disponibilité, je le remercie pour m'avoir fait profiter de ses grandes connaissances en corrosion. Je le remercie également pour l'aide constante et efficace.

Je présente mes sincères remerciements avec mes profonds respects à mon directeur de thèse Monsieur **Lakhdar Sekhri**, professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences appliquées d'université Kasdi Merbah Ouargla pour l'aide et d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, ainsi que pour les conseils qui m'ont toujours prodigues durant toute la période de préparation de ce travail.

Je tiens à remercier également le jury composé de :

- Je souhaiterais d'exprimer mes profonds remerciements au : **Pr. Mohamed Hadjadj** de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je l'en remercie vivement.

- Mes remerciements vont aussi au Professeur **Lazhar Bechki** Professeur à Université de Ghardaia pour avoir accepté de juger ce travail.

- J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelkrim Rebiai** maître de conférence à l'université d'El Oued, pour avoir mis à ma disposition ses compétences scientifiques et accepté d'examiner mon travail.

- Je remercie Monsieur **LAOUINI Salah Eddine** maitre de conférence, à l'université d'El Oued, qu'il a accepté de faire partie de ce jury et de juger mon travail.

- Je remercie vivement madame **Ouanissa Smara**, maître de conférences à l'université Kasdi Merbah Ouargla, qui a accepté de faire partie de ce jury et de juger ce mémoire.

Ce travail n'aurait pu avancer sans l'aide précieuse de monsieur **Mohamed Lakhdar Belfar**, Madame **Louiza Zenkhri** , **Ghiaba Zineb** et **Cherbi Rekia** Qu'ils trouvent ici les témoignages de ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, d'une manière ou d'une

autre, à la réalisation de ce travail. Sans oublier de présenter mes remerciements à : ma famille, mes enseignants et toutes mes amies.

ملخـص

للفولاذ وسبائكه العديد من التطبيقات الصناعية، وخاصة في الصناعات الكيماوية والحرارية والنووية ومؤخرا في صناعة البترول. نتيجة لذلك، دراسة التآكل وتثبيط تآكل هذا المعدن هو موضوعجد مهم.

في هذا العمل قمنا بدراسة سلوك التآكل الفولاذ XC 70 في وسط حامض الكبريتيك وتقييم القدرة التثبيطية لسلسلة من المركبات المحضرة و المتمثلة في المركبات: ميثيل تريفينيلفوسفونيوم يوديد وأملاح إيميدازوليم (Bromure de 1-phényl-3- (3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1Himidazol- 3-ium) (Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium)

وقد أجريت الدراسة باستخدام طريقةTafelللخط الثابت وطيف الممانعة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن ميثيل ثلاثي فينيل فسفونيوم يوديد هو مثبط مختلط فعال للغاية ويصل إلى 83.71٪ كحد أقصى عند C = 30 ppm وللحالة الدورانية 1500 دورة في الدقيقة ؛ تصل الفعالية التثبيطية لهذا المركب إلى 97.80 % كحد أقصى عند C = 60 ppm وتشير النتائج إلى أن الامتزاز يتبعLangmur

من ناحية أخرى ، فإن مركبات الإيميدازولوم مثل (Bromure de 1-phényl-3- (3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1Himidazol- 3-ium) و (Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium)من المواد المؤكسدة القوية للغاية وتزيد من معدل تآكل الفولاذ XC 70في وسط حمض الكبريتيك H_2SO_4(0.1 M)

الكلمات المفتاحية :الفولاذ XC 70 ، حمض الكبريتيك H_2SO_4، التآكل ، مثبط التآكل، الطرق الكهروكيميائية .

Résumé

L'acier et ses alliages ont de nombreuses applications industrielles, en particulier dans les industries chimique, thermique et nucléaire et plus récemment dans l'industrie pétrolière. En conséquence, l'étude de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion de ce métal est un sujet très important.

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement à la corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique et évalué la capacité inhibitrice d'une série de composés synthétisés : l'iodure de méthyl trivinylphosphonium et les sels d'imidazolim(Bromure de 1-phényl-3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1Himidazol- 3-ium) (Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium)

L'étude a été réalisée à l'aide de la méthode des droites de Tafel et du spectre d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que l'iodure de méthyltriphénylphosphonium est un inhibiteur mixte hautement efficace, atteignant un maximum de 83,71% à 30 ppm et état de rotation de 1500 cpml'efficacité inhibitrice atteinte un maximum de 97% à C = 60 ppm Les résultats indiquent que l'adsorption suit Langmur

Par contre les composés (Bromure de 1-phényl-3- (3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1Himidazol- 3-ium) et(Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium) sont des oxydants très forts ce qui provoque une augmentation dela vitesse de corrosion de l'acier XC 70 au milieu de l'acide sulfuriqueH_2SO_4 0,1 molaire.

Mots clés: acier XC 70, acide sulfurique H_2SO_4, corrosion, inhibiteur de corrosion, méthodes électrochimiques

Abstract

Steel and its alloys have many industrial applications, especially in the chemical, thermal, nuclear and, recently, in the petroleum industry. As a result, the study of corrosion and the inhibition of corrosion of this metal is a very important subject.

This work describes the study of the corrosion behavior of XC 70 steel in sulfuric acid medium and the evaluation of the protective power of a series of synthesized compounds such as methyltriphenylphosphonium iodide and imidazoliumsalts (Bromure de 1-phényl-3-(3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1Himidazol- 3-ium) (Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium).

The study was carried out using the Tafel straight line method and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained show that methyltriphenylphosphonium iodide is a very effective mixed inhibitor and reaches a maximum of 83.71% at C = 30 ppm and for the rotational state of 1500 rpm; The inhibitory efficacy of this compound reaches a maximum of 97.80 % at C = 60 ppm and the results indicate that adsorption is following isotherm Langmur.

On the other hand, imidazolium compounds such as imidazolium salts (Bromure de 1-phényl-3- (3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1Himidazol- 3-ium) and (Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium) are very strong oxidants and increase the corrosion rate of XC 70 steel in 0.1M sulfuric acid H_2SO_4 medium.

Key words: XC 70steel, sulfuric acidH_2SO_4, corrosion, corrosion inhibitor, electrochemical methods.

SOMMAIRE

Introduction générale ……1

Références bibliographiques …….3

CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

I. Généralités sur la corrosion et la lutte contre la corrosion …… 5

I.1. la corrosion ……..…….…..5

I.1.1. Définition …….……..…….....5

I.1.2. Facteurs de corrosion …….……..6

I.1.3.Réactions de corrosion …….……6

I.2. La lutte contre la corrosion : Les inhibiteurs de corrosion ……7

I. 2.1. Historique ……...……7

1.2.2. Définition ……8

1.2.3. Conditions d'utilisations …….…8

1.2.3.1. Fonctions essentielles …….……..9

1.2.3.2. Utilisations industrielles courantes ….……9

1.2.4. Les classes d'inhibiteurs ……10

I.2.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur …….…….10

- a- Les inhibiteurs organiques …….……10
- b- Les inhibiteurs minéraux ……..…….11

I.2.4.2. Classement selon le mécanisme d'action …….……..……11

- a- Mécanisme d'action électrochimique …….……..…….12
- b- Mécanismes d'action interfaciale …….….13
- c- Type d'adsorption ……..……13
  - Adsorption physique …….……...14

- Adsorption chimique ……..……..…14

I.2.4.3. Classement selon le domaine d'application ……..……..…14

1.2.5 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur …….….….…15

- **1.2.5.1.** Isotherme de Langmuir …….…...15
- **1.2.5.2.** Isotherme de Temkin: …….16

1.2.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide ……..…….…….……16

1.2.7. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux …….…….……17

1.3. LES INHIBITEURS PHOSPHORIQUES ……..……..……..…….18

I.3.1- Histoire du phosphore ……..…….…….……18

I.3.2 - Le phosphore ……..……19

I.3.3 - Interaction Wittig ……..…….…….20

I.3.4 - Préparation d'interaction ……...……..…….20

I.3.5-Les composés organophosphoré ……..…….20

I.3.6 -Les phosphines ……..……22

I.3.6.1- Les phosphines et leurs dérivés ……..…… 22

I.3.6.2- La réactivité des phosphines …….……..……..23

I.3.6.3 -Importance industrielle de la phosphine ….…..……24

I.3.7-Composition de sel de phosphonium ……24

I.3.7.1-Halogénures de phosphonium …….25

I.3.8-Triphenylphosphine …….……..25

I.3.8.1-Préparation de triphénylphosphine ……26

I.3.8.2-Utilisation en chimie organophosphorique ……27

1.4. Conclusion ……29

Références bibliographiques …….30

CHAPITRE II: Techniques d'étude et conditions Expérimentales

II : Techniques d'étude et les conditions expérimentales ……33

II.1. Etudes électrochimiques …….……..33

II.1.1.Méthode stationnaire …….33

II.1.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert …….33

II.1.1.2 Courbes de polarisation ……...……34

a- Méthode de Tafel ……...……..35

b- Résistance de polarisation ……..…….36

II.1.2.Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ……..37

2.3.2.1 Principe ……38

2.3.2.2 Représentation traditionnelle des données ……..……41

a- Utilisation de schémas électriques équivalents ……42

b- Application aux études sur l'inhibition de la corrosion ...…..…..44

II.2. Conditions expérimentales ……46

II.2.1. Matériaux ……46

II.2.1.1. Echantillon ……..46

II.2.1.2. Polissage ……...……..……46

II.2.2. Milieu corrosif utilisé ……46

II.2.3. Composés inhibitrices …….47

II.2.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux …….47

II.2.4.1. Dispositif …….47

II.2.4.2. Protocole des mesures électrochimiques …….48

II.2.5.Méthodes électrochimiques utilisées ……48

II.2.5.1.Les courbes de polarisation ……..….48 II.2.5.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ……..……49

Références bibliographiques ……...51

CHAPITRE III: Synthèse des inhibiteurs et étude leurs effets inhibitrice

III.1-Introduction …….52

III.2-Partie expérimentale ……...…….52

III.3.1- Produits ……..…….52

III.3.2- Synthèse de sels d'imidazolium et synthèse de l'iodure de méthyltriphényl phosphonuim ……...……53

III.3.2.1. Préparation Bromure de 1-phényl-3- (3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2- dioxaborolan-2-yl) propyl) -1 Himidazol- 3-ium (4) ……...……..….53

- Mode opératoire …….…….53

III.3.2.2. Préparation de Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium (5) ……..……54

- Mode opératoire …….…….54

III.3.2.3. Préparation de l'iodure de méthyltriphénylphosphonuim (8) ……..…55

- Mode opératoire …….....55

III.3.4. Méthodes ……...… 56

III.3.5 Mesures physiques ……..…56

III.3.6 Interprétation ……...…….57

1- Sels d'imidazolium ……...57

2- l'iodure de méthyltriphénylphosphonium …….57

III.5 Etude de la corrosion de L'acier XC 70 en milieu d'acide sulfurique H2S04 en absence des inhibiteurs …….60

III.5.1 L'effet de la concentration de l'acide sulfurique H2SO4 sur la corrosion de l'acier XC 70 en absence des inhibiteurs …….60

III.5.2 Taux de recouvrement ……..62

III.5.3 Étude le tau de corrosion de l'acier XC 70 dans un milieu d'acide sulfurique H2SO4 …….64

III.6 Etude de la corrosion de L'acier XC 70 en milieu d'acide sulfurique H2S04 en présence des inhibiteurs sans rotation ……..……..65

❖ Méthodes électrochimiques …….…....65

III.6. 1 - Les courbes de polarisation ……..…65

III.6. 2- L'effet de la concentration de composé 1 sur la corrosion de l'acier XC 70 en milieu H2SO4 (0.1M) ……..……..65

III.6. 3 Tau de recouvrement …….70

III.6. 4 Etude de la corrosion de L'acier XC 70 en milieu d'acide sulfurique H2S04 en présence des inhibiteurs avec rotation ……72

❖ Isotherme d'adsorption ……...……76

III.6. 5 L'effet de la concentration de composé 2 sur la corrosion de l'acier XC 70 en milieu H2SO4 (0.1M) ……..77

III.6. 6 L'effet de la concentration de composé 3 sur la corrosion de l'acier XC 70 en milieu H2SO4 (0.1M) …….79

III.6. 7 La spectroscopie d'impédance électrochimique ……..……....81

III.6. 8 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le composé 1 sans rotation ……..……..81

III.6. 9 Circuit équivalent de Randles ……..81

III.6. 10 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le compsé 1 avec rotation …….87

III.6. 11 L'effet des concentrations de composé 1 avec 1500 tpm sur la capacité de double couche électrique de l'acier XC70 en milieu H_2SO_4 0.1M ……89

III.6. 12 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le composé 2 dans un milieu H_2SO_4 0.1 M …….90

III.6. 13 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le composé 3 dans un milieu H_2SO_4 0.1 M …….91

III.6. 14 Interprétation des résultats …….……93

III.7 Conclusion ……..…….95

Références bibliographiques …….……..96

Conclusion générale ……..……101

Liste des tableaux

N0 de tableau	Titre	Page
Tableau I.1	L'enthalpie libre de certaines réactions de corrosion	**4**
Tableau I.2	Facteurs de corrosion [01]	**6**
Tableau I.3	Exemple d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl	**18**
Tableau I.4	Energies de quelques liaisons chimiques du phosphore	**19**
Tableau I.5	Les phosphines et leurs dérivés	**23**
Tableau I.6	propriété physique et chimique de Triphenylphosphine	**26**
Tableau II.1	Composition chimique d'acier au carbone XC70.	**46**
Tableau III.1	Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC 70 dans H2SO4 à différentes concentrations à température ambiante	**60**
Tableau III.2	Les valeurs de la variation de recouvrement (C / recouvrement Θ) calculés pour différentes concentration d'H2SO4 a température ambiante.	**62**
Tableau III.3	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H2SO4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé1 à température ambiante	**67**
Tablau III.4	Les valeurs de la variation de recouvrement (C / recouvrement Θ) calculés pour différentes concentration de composé 1 a température ambiante.	**71**
Tableau III.5	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H2SO4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé1 avec rotation à température ambiante	**74**

Tableau III.6	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H2SO4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé 2 à température ambiante	**78**
Tableau III.7	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H2SO4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé 3 à température ambiante	**80**
Tableau III.8	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC70 dans H2SO4 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 1.	**83**
Tableau III.9	Paramètres électrochimiques des courbes logZim = (log f) de la corrosion de l'acier XC 70 dans H2SO4 0.1 M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 1	**87**
Tableau III.10	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC70 dans H2SO4 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 2	**91**
Tableau III.11	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC70 dans H2SO4 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 3	**92**

Liste des figures

N^0 de Figure	Titre	Page
Figure I. 1	Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	**11**
Figure I.2	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	**13**
Figure I.3	Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux	**17**
Figure I.4	Réaction de Wittig	**20**
Figure I.5	montre différents types de composés organiques du phosphore	**22**
Figure I.6	Méthodes d'obtention des phosphines par la réaction de Michaelis – Arbizov	**24**
Figure I.7	L'obtention des sels de phosphine	**24**
Figure I.8	Reaction de sel de phosphonium	**25**
Figure I.9	Structure chimique de Triphénylphosphine	**26**
Figure I.10	Réaction d`addition d'O_2 sur le triphénylphosphine	**27**
Figure II.1	Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique	**36**
Figure II.2	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	**36**
Figure II.3	Détermination de la résistance de polarisation	**37**
Figure II.4	Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte	**38**
Figure II.5	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	**39**
Figure II.6	Schéma d'une fonction de transfert	**39**
Figure II.7	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence	**42**
Figure II.8	Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans	**43**

	diffusion)	
Figure II.9	Déphasage n observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques	**44**
Figure II.10	Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte	**45**
Figure II.11	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge)	**45**
Figure II. 12	Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique	**49**
Figure III.1	synthèse de sel d'Imidazlium -4	**53**
Figure III.2	synthèse de sel d'Imidazlium -5	**54**
Figure III.3	UV-vis (blancEtOH); UV-vis (blanc $CHCl_3$).	**55**
Figure III.4	synthèse de l' iodure de methyl triphenylphosphonium	**55**
Figure III.5	precursor de sel d'imidazolium	**57**
Figure III.6	sel de l'iodure phosphonium	**57**
Figure III. 7	Sel d'Imidazlium -4	**59**
Figure III. 8	Sel d'Imidazlium -5	**59**
Figure III. 9	L'iodure de méthyltriphénylphosphonium	**60**
Figure III.10	La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acide sulfurique H_2SO_4 à température ambiante.	**61**
Figure III.11	La variation de (C/ recouvrement Θ) en fonction de la concentration d'acide sulfurique H_2SO_4.	**63**
Figure III.12	Courbes de : (a) - Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X70 dans une solution H_2SO_4 à 0 .1 M	**64**

	(b) - polarisation de Tfel de corrosion de l'acier XC70 dans un milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M	
Figure III.13	Courbes de polarisation de la corrosion de l'acier XC 70 dans H_2SO_4 0.1M sans et avec addition des différentes concentrations de composé1	**66**
Figure III.14	La variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1	**69**
Figure III.15	La variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1	**69**
Figure III.16	La variation de rendement de l'efficacité inhibitrice en fonction des différents concentrations de composé 1 sur la corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M	**70**
Figure III.17	La variation de (C /le recouvrement Θ) de corrosion de l'acier XC 70 en l'acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1	**71**
Figure III.18	Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1	**72**
Figure III.19	La variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide H_2SO_4 0.1 M en fonction de concentration de composé 1 avec rotation de 1500 tpm	**75**
Figure III.20	La variation de l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide H_2SO_4 0.1 M en fonction de concentration de composé 1 avec rotation de 1500 tpm	**76**
Figure III.21	La variation de (C /le recouvrement Θ) de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de	**77**

	la concentration de composé 1 avec rotation de 1500 tpm	
Figure III.22	Courbes de polarisation de l'acier XC 70 en l'H_2SO_4 0 ,1M en absence et en présence de composé 2 à différentes concentrations	**77**
Figure III.23	Courbes de polarisation de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0 ,1M en absence et en présence de composé 3 à différentes concentrations	**79**
Figure III.24	Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M	**81**
Figure III.25	Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution	**81**
Figure III.26	Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M sans et avec addition de composé1 à différentes concentrations	**82**
Figure III.27	La variation de la capacité de double couche électrique en fonction de concentration de composé 1 en milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0.1 M	**84**
Figure III.28	Zoom sur les courbes d'impédance électrochimique de Nyquist dans la partie des hautes fréquences pour le composé 1 en 0.1 M d'H_2SO_4	**85**
Figure III.29	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).	**86**
Figure III.30	Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M avec rotation de 1500 tpm; sans et avec addition de composé1 à différentes concentrations.	**88**
Figure III.31	Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences pour l'inhibiteur 1 en 0.1 M d'H_2SO_4 avec 1500 tpm	**89**
Figure III.32	La variation de la capacité de double couche électrique en	**89**

	fonction de concentration de composé1 dans L'H_2SO_4 à 0.1 M avec 1500 tpm	
Figure III.33	Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M sans et avec addition de composé2 à différentes concentrations.	**90**
Figure III.34	Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M sans et avec addition de composé 3 à différentes concentrations	**92**
Figure III.35	Formation de la couche à la surface du métal par le sel de phosphonium	**93**
Figure III.36	Oxydation du métal par les sels d'imidazole.	**94**

Liste des abréviations

μ : moment dipolaire

C_{inh} : concentration en inhibiteur

(1-θ) : la fraction de sites d'adsorption non occupée

θ : la fraction de sites occupés par l'inhibiteur

b : désigne le coefficient d'adsorption.

a : constante d'interaction entre particules adsorbées

: le coefficient d'adsorption

C_{in} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

E_{corr} : le potentiel de corrosion .

***I*corr** : Le courant de corrosion

***E*corr** : le potentiel de corrosion ,

***R*p** : la résistance de polarisation,

η : la surtension d'électrode

I_a : les densités des courants partiels anodique

I_c : les densités des courants partiels cathodique,

I_{corr} : le courant de corrosion,

b_a : les pentes de Tafel des réactions anodique

b_c : les pentes de Tafel des réactions cathodique

F : étant la constante de Faraday,

R : la constante universelle des gaz parfaits,

T : la température absolue,

α : le coefficient de transfert de charge.

ηa : surtensions anodique

ηc : surtensions cathodique

A : étant la surface de l'échantillon

(SIE) : La spectroscopie d'impédance électrochimique

ϕ : déphasée d'un angle par rapport au potentiel.

$Z(\omega)$: L'impédance

$Z_{Re}(\omega)$: L'impédance Réel en abscisse

$-Z_{im}(\omega)$: L'impédance imaginaire en ordonnée [7].

Re	: résistance de l'électrolyte
R_t	: la résistance de transfert de charge
C_{dc}	: la capacité de double couche
C	: la capacité
XC70	: Acier
ET	: une électrode de travail
CE	: une contre électrode en Platine
ECS	: une électrode de référence au calomel saturée
bc	: Les pentes de Tafel cathodiques
ba	: Les pentes anodiques
EI	**:** L'efficacité inhibitrice
Rt	: La résistance de transfert de charge
Rs	: La résistance de la solution
Cdl	: La capacité de double couche
R %	: les efficacités inhibitrices
I^0_{corr}	: les valeurs de densité de courant en absence de l'inhibiteur
I_{corr}	: les valeurs de densité de courant et en présence de l'inhibiteur.
f	: la fréquence
(max $-Z''$)	: la partie imaginaire de l'impédance est maximal
Rt	: les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur
R't	: les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence de l'inhibiteur.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement.

La corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue [1, 2].

Au niveau mondiale, d'un point de vue économique, Le cout global(impacts directs et indirects) de la corrosion et de sa prévention pour l'industrie pétrolière américaine peut être estimé à environ 10 milliards de dollar par an et, pour l'industrie pétrolière mondiale, à environ 35 milliards de dollar par an [3 , 4, 5, 6]

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs à savoir la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température etc…. La corrosion est une combinaison de multiples phénomènes d'origine physique, chimique et mécanique. La compréhension de ces phénomènes doit permettre de lutter plus efficacement contre la dégradation des matériaux en choisissant la méthode de protection la mieux appropriées [7]

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait par sur le métal luimême mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [8].

Les inhibiteurs sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques (inhibiteurs) reste aussi un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

Dans le cadre de cette thèse, nous sommes intéressés à la synthèse de quelque dérivés phosphoriques. Ensuite. nous avons réalisé une étude électrochimique afin d'évaluer la capacité inhibitrice de ces composés synthétisés comme des inhibiteurs de corrosion de l'acier XC70 en milieu acide 0.1M.

Le plan du travail est le suivant :

Dans **le premier chapitre**, nous présentons succinctement des éléments généraux sur la protection par les inhibiteurs, puis nous faisons une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection de l'acier, les dérivés phosphoriques , les phosphines …etc

Le second chapitre nous décrivons les techniques d'études électrochimiques et les conditions expérimentales ; la méthode stationnaire (droites de Tafel) et la méthode transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE))

Le troisième chapitre présente la synthèse de quelques composés pour tester leurs effets inhibitrices sur la corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique. Le comportement électrochimique sera étudié par des méthodes électrochimiques ; droites de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

CHAPITRE I

SYNTHE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction: corrosion et protection

Quand est ce que la corrosion a lieu?

Pour répondre à cette question on a recours à deux branches scientifiques : la thermodynamique et la cinétique. La thermodynamique nous renseigne sur la possibilité ou l'impossibilité d'une réaction (tableau I.1) c'est-à-dire elle permet de savoir si le matériau réagirait ou pas avec son environnement.

Ainsi, la corrosion ne peut se produire que si les produits de corrosion sont plus stables que les réactifs Par exemple, le fer est plus stable sous la forme d'oxyde ferrique Fe_2O_3 (la rouille). Alors que l'Or, qui existe à l'état pur dans la nature a une excellente résistance à la corrosion. Autrement dit, une corrosion ne se développe que si le système formé par le métal et le milieu environnant possède « une enthalpie libre » négative. Cette enthalpie libre, appelée également potentiel thermodynamique, correspond à la différence d'énergie entre les produits et les réactifs de la réaction. Elle s'annule lorsque le système est en équilibre.[02]

Tableau I.1: L'enthalpie libre de certaines réactions de corrosion

Réaction	Enthalpie libre (kJ/mol)	
$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$	-742.2	***Possible***
$4Au_{(s)} + 6H_2O_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 4Au(OH)_{3(s)}$	+24.0	***Impossible***
$Zn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$	-147.0	***Possible***

Cependant, la thermodynamique ne donne pas nécessairement des informations sur les réactions qui vont se produire (l'enthalpie libre donne la direction de la réaction, mais ne donne aucune indication sur la vitesse de corrosion). Pour simplifier : une réaction peut être possible, thermodynamiquement parlant, mais sa vitesse est tellement lente qu'on ne puisse voir les produits de réaction qu'après des milliers d'années c'est pour cette raison que la cinétique chimique est primordiale pour étudier les phénomènes de corrosion.[02]

I. Généralités sur la corrosion et la lutte contre la corrosion

I.1. la corrosion

I.1.1. Définition:

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant. On peut donner une définition plus générale de la corrosion, la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.[01]

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- Corrosion chimique ;
- Corrosion électrochimique
- Corrosion bactérienne.

La corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système matériau/surface/ milieu. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu(atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.).

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc……) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant

I.1.2. Facteurs de corrosion

Puisque la corrosion résulte des interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement, il s'avère indispensable de mettre au point une méthodologie d'expertise des incidents de corrosion rencontrés et de prendre en compte en plus des facteurs métallurgiques du métal ou l'alliage mis en cause, les facteurs relatifs au milieu et ceux correspondants aux conditions locales d'exploitation(température, concentration en impuretés, etc…) et aussi du temps de fonctionnement puisque le temps limité des études ne permet pas toujours de bien prévoir l'attaque corrosive. [01]

Tableau I. 2: Facteurs de corrosion [01]

Liés au matériau	Liés à la surface	Liés au milieu
- Composition - Structure cristallographique - Taille des grains - Texture - Etat de déformation - Contraintes résiduelles - Gradient thermique Appauvrissement ou enrichissement (précipités) au joints de grains et/ ou dans les zones voisines	- Orientation des grains - Film superficiel - Composition de la surface - Précipités et inclusions émergeant en surface - Rugosité - Ségrégations intergranulaires	- Composition - Teneur en oxygene - Différence d'aeration - PH - Température - Cyclage thermique - Gradient thermique - Agitation et écoulement - Contraintes appliques (statiques et dynamiques) - Bactéries - Complexants - Irradiation

I.1.3.Réactions de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement [01]. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur

Ainsi, la corrosion du fer dans l'acide sulfurique est due à la réaction :

$$Fe + 2\ H^{+} \rightarrow Fe^{+2} + H_2$$

En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence, par exemple, le Fer se corrode et forme de la rouille (FeOOH) [01]

$$4Fe + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 4FeOOH$$

La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde de Fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de la couche. En effet, les couches de rouille contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite(Fe_3O_4) et de phases amorphes du FeOOH, ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite (γFeOOH) et de goethite (αFeOOH).

I.2. La lutte contre la corrosion : Les inhibiteurs de corrosion

Pour protéger les matériaux contre la corrosion, plusieurs procédés peuvent être utilisés telque la prévention par une forme adaptée des pieces, prévention par choix judicieux des matériaux, protection par revêtements, protection électrochimique, et protection par inhibiteurs de corrosion. Ce qui fait l'objet de notre étude.

I. 2.1. Historique:

Il est délicat de situer exactement l'origine temporelle de l'inhibition. Le phénomène de corrosion a été déjà connu par les romains qui avaient mentionné quelque méthodes de protection basées sur l'inhibition pour éviter la corrosion du fer et du bronze. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17ème siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19ème siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre elle. Jusqu'à en 1945 la littérature ne comportait qu'un nombre restreint de références se rapportant aux inhibiteurs de corrosion (<30). Dans un article de 1948 [5], Waldrip se référait déjà à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole….

Plusieurs articles relatifs à l'inhibition de corrosion ont vu le jour durant la période couvrant 1945 à 1954. Ces articles restent témoins du grand développement technologique en matière d'inhibition qu'a connu cette période.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de papiers et de livres traitant ce sujet a été recensé : par exemple en 1970 quelques 647 articles ayant trait à l'inhibition de corrosion sont dénombrés [6]. En 2012, près 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

1.2.2. Définition:

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif " [7]

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : : «An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents there action of the metal with the environment » "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration " [8].

un inhibiteur de corrosion: est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. [9]

1.2.3. Conditions d'utilisations

■ 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 [10] ;

— 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 a 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.[pub09] : tech ing)]

1.2.3.1. Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit : [09]

— 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.

1.2.3.2. 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 : [09]

— le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

— l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à 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.

1.2.4. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières **[11]** :

-Soit à partir de la nature 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).

-Soit à partir du domaine d'application.

I.2.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

➢ a - Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, 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 haute température.

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure. I.1). 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 [12] ;

-L'influence exercée par le poids moléculaire [13].

-L'importance de la configuration moléculaire**,** descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ...) [14].
-L'influence de la nature de substituant [15].

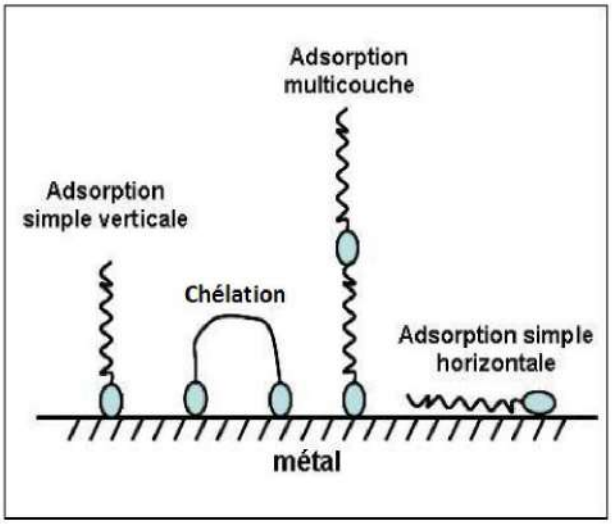


Figure. I. 1. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

➢ b - 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_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, …. **[16,17].**

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 **[18].**

I.2.4.2. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Toutefois, que soit le mécanisme exact pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de bas les inhibiteurs.

a- Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

Exemple : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :

$H+ + e- \rightarrow ½ H2$ (milieu acide non aéré)

ou : $O2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (milieu acide aéré)

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé *inhibiteur anodique*. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H+ en milieu acide), il est appelé *inhibiteur cathodique*. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quelque soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les *inhibiteurs mixtes* agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure I.2).

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 (réactions avec les cations métalliques) ;

-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.

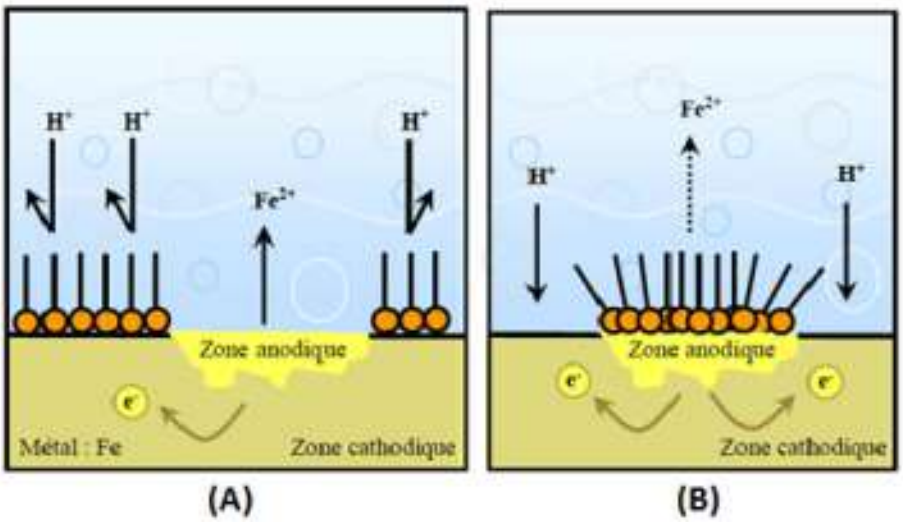


Figure I.2: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [19].

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

b- Mécanismes d'action interfaciale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

c- Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chemisorption. 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 [20].

- ***Adsorption physique***

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [21].

- **Adsorption chimique: *Chimisorption***

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [22]. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [23,24].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :

O < N < S < Se < P

I.2.4.3. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage :

instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.
Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide.

1.2.5 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir et Temkin.

- **1.2.5.1. Isotherme de Langmuir*:***

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante **[25].** La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée (1-θ), sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ad\ s} = K_{ads}(1-\Theta)C_{inh} \qquad \text{(Eq.I.1)}$$

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

$$V_{des} = K_{des}\,\Theta \qquad \text{(Eq.I.2)}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1-\Theta)C_{inh} = K_{des}\,\Theta \qquad \text{(Eq.I.3)}$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante : K_{ads}

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}}C_{inh} = bC_{inh} \qquad \text{(Eq.I.4)}$$

La fraction de sites occupés θ, aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b\,C_{inh}}{1+b\,C_{inh}} \qquad \text{(Eq.I.5)}$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

- **1.2.5.2. Isotherme de Temkin*:***

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ. Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \qquad \text{(Eq.I.6)}$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et Cinh la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

1.2.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

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 avant adsorption (figure I.3). D'après Bockris [26] l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:

$$\text{Inh}_{(sol)} + n\ H_2O_{(ads)} \rightarrow \text{Inh}_{ads} + n\ H_2O_{(s)}$$

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.

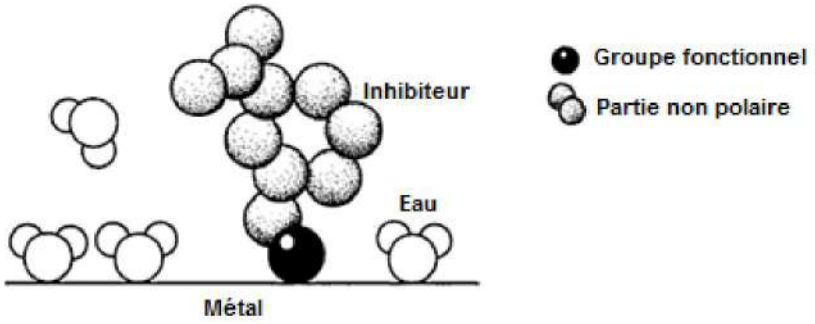


Figure I.3 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

1.2.7. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions **[27]**. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs.

Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organométalliques en milieu acide sulfurique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau 1.1 et de façon non exhaustive quelques uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau I.3 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	**[28]**
	Diazoles : imidazole et ses dérivés tels que le	**[29]**
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	**[30-31]**
	Dérivés du bipyrazole	**[27,32]**
	Oxadiazoles	**[33,34]**
	Dérivés de la quinoléine	**[35,36]**
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	**[37]**
	Dérivés de la pyridine	**[38]**
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	**[39-40]**
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	**[41,42]**
	Thiadiazole et ses dérivés	**[43-44]**
Oxygénés	Lactones	**[45]**
	Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,…)	**[46,47]**

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

1.3. LES INHIBITEURS PHOSPHORIQUES

I.3.1- Histoire du phosphore :

Il a été découvert au 12ème siècle par le chimiste arabe Rachid el Bechil, Alors que sa découverte du phosphore appartient au chimiste Hennig Brand en 1669 en Allemagne. Il cherchait à extraire la pierre philosophale de l'urine humaine. Après évaporation et distillation répétées d'une grande quantité d'urine, il a chauffé le mélange obtenu pendant des heures dans une cornue en pierre. Des nuages blancs se sont dégagés, et une substance solide s'est déposée sur la pierre. Le matériau obtenu luisait dans l'obscurité et brûlait en produisant une lumière éclatante.

Les propriétés lumineuses du matériau l'ont amené à lui donner le nom de phosphore, du grec phos (lumière) et phoros (porteur), pour porteur de lumière.

En 1838, le phosphore commence à être préparé industriellement .l'utilisation du phosphore en industrie ne se limite pas à la fabrication desallumettes, mais intervient dans des domaines assez variés, allant de l'alimentation à lapyrotechnie, même si les quantités employées ne sont pas phénoménales.[47]

I.3.2 - Le phosphore

Le phosphore est le Quinzième élément de la classification périodique selon Mendeleïev, Sa distribution électronique est $1s^2,2s^2,2p^6,3s^2,3p^3$, et la masse molaire est 30.97 g/mol [1].

Le phosphore se présente sous des formes fortes différentes. Connu pour ses propriétés lumineuses et son inflammabilité, il est utilisé dans l'industrie mais constitue également un élément essentiel à la vie. Son usage dans les engrais est d'ailleurs largement répandu. [1]Les phosphore jaunes les plus communs (blanc jaunâtre) et le phosphore rouge, il devrait également être conservé sous l'eau en raison de son inflammabilité. [48]

Il présente un vaste système de composés organiques ; quelques-unes de ses liaisons Chimiques sont citées dans le tableau-1.[49]

Tableau I.4: Energies de quelques liaisons chimiques du phosphore

Liaisons	P-H	P-C	P-O	P=O	P-Cl	P-P

Composes	PH_3	$P(CH3)_3$	-	-	PCl_3	P_4
E(Kcal/mole)	77	63	95	140	78	48

La structure électronique du phosphore est semblable à celle de l'azote mais il existe des différences importantes en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ainsi, contrairement à l'azote, le phosphore peut avoir plus de quatre liaisons covalentes, il ne forme pas de composés non saturés stables ayant des doubles liaisons du type $P\pi - P\pi$ avec l'oxygène, l'azote ou le carbone et il ne forme pas de composés hétérocycliques aromatiques stables analogues à la pyridine. L e phosphore rentre dans la structure d'un vaste système de composés chimiques dont le rôle est important dans la nature et dont les applications sont diverses dans les domaines de l'industrie, des insecticides et des pesticides, diverses molécules d'organophosphorés sont utilisées, on cite entre autres, le tétraéthylpyrophosphate, l'acide éthylhydrogènophosphonique et les trialkylphosphates à courtes chaînes hydrocarbonées, aussi dans le domaine de la médecine nucléaire, les molécules de pyrophosphates, de polyphosphates et de diphosphonates, marquées par le technétium 99m, sont très utilisées en scintigraphie osseuse pour le diagnostic précoce des lésions secondaires ou inflammatoires des os, et dans le domaine de l'agro-alimentaire et autres[49].

I.3.3 - Interaction Wittig

I.3.4 - Préparation d'interaction

Des méthodes de préparation de composés appelés phosphorides ont été développées par le monde Wittig (1897-1987) et ses collègues de l'Université de Heidelberg.

L'interaction de Wittig est un cas particulier de réactions d'addition nucléophiles où la formation est autorisée (Aldéhyde ou Aston), ElidePhosphores, Alcène de Carbonyle

Alors que ce dernier produit un réactif de base avec un sel d'alkyl-phosphonium et du sel Selon le phosphonium, le solvant et la nature de la base utilisée, nous obtenons alcène forme E ou Z

Les interactions de Wittig doivent généralement fonctionner dans des conditions expérimentales spéciales : eau solvant, et une base forte telle que l'hydroxyde de sodium. [50]

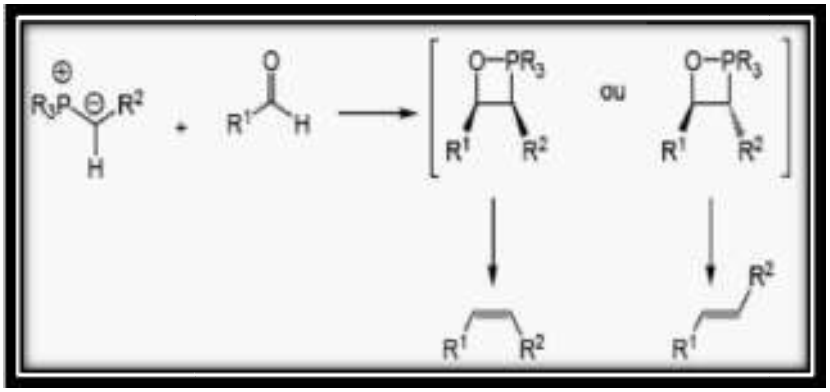


Figure I.4: Réaction de Wittig.

I.3.5-Les composés organophosphoré:

La première étude de la synthèse chimique des composés organophosphorés a été commencée au début du 19eme siècle. La plupart des composés organophosphorés sont produits à partir du phosphore élémentaire et celle-ci est obtenue par la réduction électrothermique du phosphate de calcium avec le coke en présence de la silice, Le phosphore élémentaire peut être préparé par réduction de n'importe quel composé le contenant. Obtenu initialement à partir de l'urine, il a longtemps été préparé à partir d'os. La préparation comportait alors une succession de traitements à l'acide, de dessèchements, et se terminait par distillation et chauffage.

L'invention du four électrique a permis de généraliser la préparation industrielle du Phosphore. Il est maintenant obtenu par réduction de phosphates à l'aide de charbon et de gravier dans un four électrique à une température de réaction de 1450°C. La silice transforme le phosphate en anhydride phosphorique P2O5, ce dernier étant immédiatement réduit par le carbone.[48], selon la réaction suivante :

$$2\ Ca_3(PO_4)_2 + 6\ SiO_2 + 10\ C \rightarrow 2\ P_2O_5 + 6\ CaSiO_3 + 10\ C \rightarrow P_4 + 6\ CaSiO_3 + 10\ CO$$

Ce phosphore est converti au trichlorure phosphorique par une réaction directe avec un excès de chlorite où le chlorure phosphoryle, POCl3 est formé par le trichlorure phosphorique exposé à l'air. Le trichlorure phosphorique (PCl3) et le chlorure phosphoryle (POCL3) sont utilisés comme des matières premières pour préparer la majorité des composés organophosphorés.

La chimie des composés organophosphorés est réalisée dans deux cas :

1)- Les réactions qui impliquent sur l'atome de phosphore contribuent à des réactions de la synthèse organiques. Le phosphore lie au groupe V dans le tableau

périodique et forme deux séries des composés. Dans la première série le phosphore est dans l'état d'oxydation +3 et le phosphore contient un doublet d'électron libre, contribue à la chimie et à la stéréochimie de ces composés. Ce doublet d'électron libre permettre aux composés de phosphore (III) de subir une attaque nucléophile sur une grande gamme de composés. Le phosphore est un élément relativement électropositif et peut aussi agir comme un électrophile ; comme ses réactions sont particulièrement importantes pour les composés phosphoriques qui ont un nombre d'oxydation+5.

2)- Les phosphores forment des bondes stables avec une grande gamme d'éléments. Ils forment particulièrement des bandes stables avec l'oxygène, ainsi que les composés phosphorés tendent à former comme ses bandes et dans la plupart des cas accompa-gnés par une oxydation. En plus de ça les phosphores forment des bondes stables avec l'hydrogène carbone, l'azote, fluore et le chlore. Bien que les électrons de valence de phosphore sont deux 3S et trois 3P électrons, les orbitales vides du 3d sont relative-ment contribuer significativement dans plusieurs aspect de la chimie phosphorique [51].

La figure ci-dessous représente les différentes classes des composés organophospho-rés :

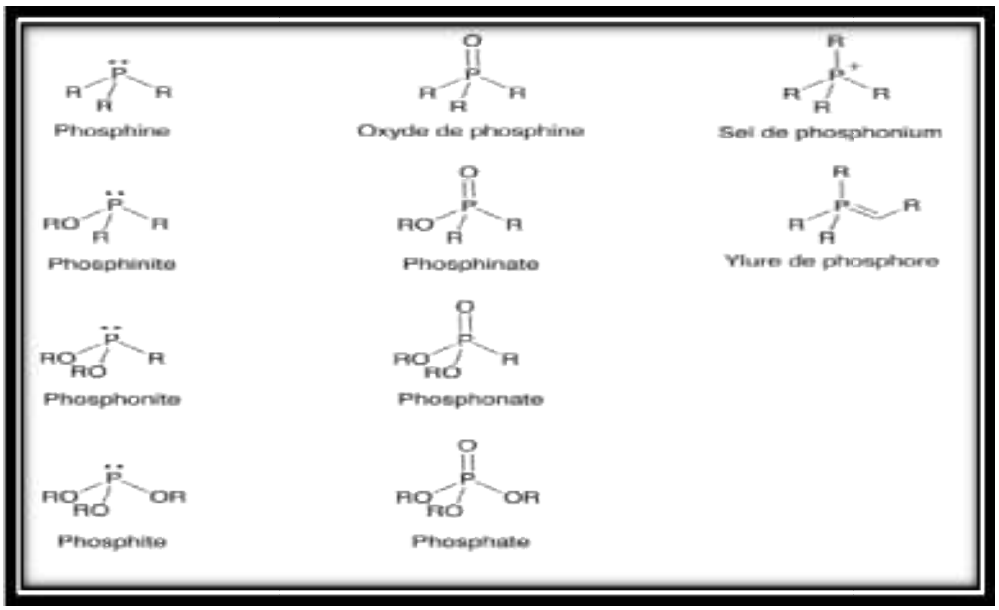


Figure I.5 : montre différents types de composés organiques du phosphore.[52]

I.3.6 -Les phosphines :

Les phosphines sont les hydrides phosphorés ou les dérivés d'elles. La principale

hydride du phosphore est la phosphine (PH_3) (dans d'autre terme le phosphore est connecté toujours au carbone ou à l'hydrogène), un gaz incolore, Peb: 87.7 C° , Pf : - 133.5 C°, un peu soluble dans l'eau , spontanément inflammable dans l'air, et a une odeur de poisson forte.

La phosphine est aussi un analogue ressemblé à l'ammoniac dans la formation des

Complexes avec les sels métalliques. Les phosphines d alkyl sont formées de la substitution des atomes d'hydrogène par des groupements d alkyls.[53]

I.3.6.1- Les phosphines et leurs dérivés :

Les phosphines et leurs dérivés sont parmi les composés organiques du phosphore trivalent les plus importants dans la chimie de synthèse des organophosphorés **.**

Tableau I.5: Les phosphines et leurs dérivés

Formule chimique	Nomenclature
H_3P :	Phosphine
RH_2P :	Monoalkylphosphine
R_2HP :	Dialkylphosphine
R_3P :	Trialkylphosphine
$[R_2P]_2(CH_2)n$	Bis (dialkylphosphino)-alcane ou tétraalkylalkylènediphosphine

Le doublet d'électron libre sur l'atome de phosphore offre à ces molécules une potentialité de réaction importante qui se manifeste par le caractère basique et nucléophile de ces produits. A titre de comparaison, les phosphines sont plus nucléophiles que les amines correspondantes car l'atome de phosphore est plus électropositif que l'azote. Ces caractéristiques permettent aux phosphines de former des sels de phosphonium, par réaction avec les acides protoniques ou les halogénures d'alkyle (réaction I.1 et I.2) et des produits d'addition par action des acides de Lewis.

$$R_3P : + HCl \rightarrow R_3HP^+Cl^- \qquad (I.1)$$

$$R_3P : + R'_3Cl \rightarrow R_3R'P^+Cl^- \qquad (I.2)$$

Les phosphines s'oxydent facilement sous l'action de l'oxygène et peuvent réagir aussi suivant des mécanismes radicalaires et de substitution en tant qu'électrophile quand l'atome de phosphore porte des substituants électronégatifs [54].

I.3.6.2- La réactivité des phosphines :

Les phosphines peuvent également réagir comme des nucléophiles, les quels sont plus réactifs que les amines analogues, et peuvent former les sels, de phosphoniumquater-naires, quisont le produit final ou un intermédiaire réactionnel comme il est représenté ci-dessous [55] :

Réaction de Michaelis – Arbizov

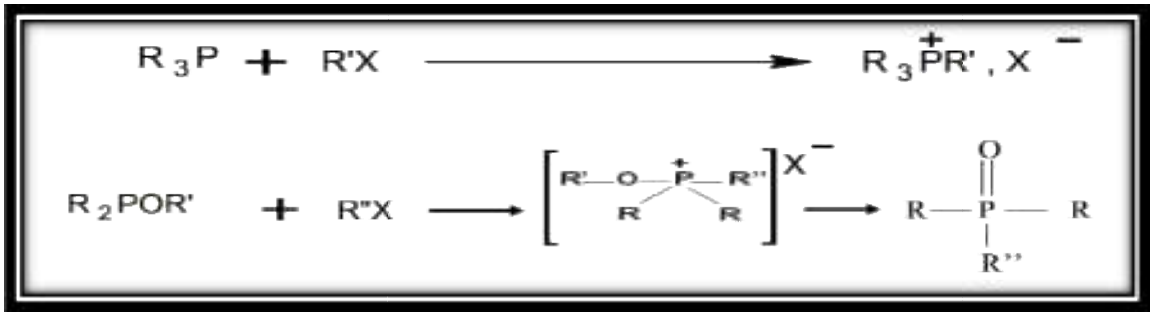


Figure I.6: Méthodes d'obtention des phosphines par la réaction de Michaelis – Arbizov

Le phosphine réagit avec l'halogénure d'alkyl suivant un mécanisme SN2, qui mène à une inversion de la configuration au niveau du carbone, puisque l'attaque a eu lieu du côté opposé au nucléophile comme il est représenté par la réaction suivante :

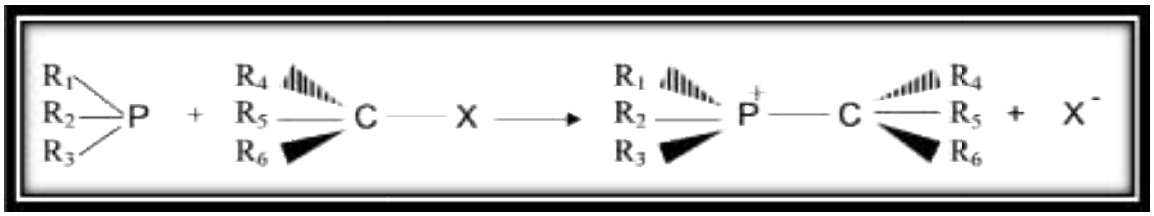


Figure I.7 : L'obtention des sels de phosphine

La vitesse de l'attaque nucléophilie dépend de plusieurs facteurs tels que, l'effet électronique, l'effet stérique et l'effet du solvant. Pour les solutions, la vitesse de la réaction augmente en présence des groupements donneur d'électrons sur le phosphore, et même en présence des groupements donneurs d'électrons volumineux [56]. En plus de l'effet strique et électronique, le solvant joue aussi un rôle très important dans la réactivité des phosphines. Ainsi, Maccarone et al [57] ont étudié l'effet du solvant sur la vitesse de la réaction entre

chlorure de benzyl et triphenyl phosphine dans 18 solvants. Il a été montré que la contribution majeure de l'effet du solvant sur la réactivité est due à la constante diélectrique du solvant. La vitesse de la réaction augmente avec la cons-tante diélectrique et cela du a la stabilisation du complexe activé par le solvant.

I.3.6.3 -Importance industrielle de la phosphine

Les composés organiques phosphorés ont acquis une importance significative dans plusieurs domaines, en particulier Ayant prouvé son efficacité dans de nombreuses applications, il a été utilisé comme engrais, insecticides, Déjeuner pour les animaux, les composés pharmaceutiques, les antioxydants et une recherche continue Sur leur utilisation comme polymères dans la chimie des polymères (caoutchouc, plastiques). [58]

I.3.7-Composition de sel de phosphonium[59]

Figure I.8: Reaction de sel de phosphonium.

I.3.7.1-Halogénures de phosphonium :

Les phosphines (R_3P) peuvent réagir avec des dihalogènes (X_2) pour former des halogénures de phosphonium (R_3PX_2). Le composé Ph_3PBr_2 issu de la réaction entre la triphénylphosphine et le dibrome est appelé bromure debromotriphénylphosphonium ou dibromotriphénylphosphorane (à présent défini comme « phosphorane ») ou simplement dibromure de triphénylphosphine.

Le dibromureet le dichlorure sont disponibles dans le commerce comme réactifs pour halogénation, comme l'halogénation des alcools et des phénols [60].

Le dichlorure de triphénylphosphine, Ph_3PCl_2, a été rapporté comme composé ionique $(PPh_3Cl)^+$ Cl^- dans les solutions polaires et comme espèce moléculaire avec une géométrie trigonale bipyrmidale dans les solutions apolaires et à l'état solide [61].

I.3.8-Triphenylphosphine :

- Poudre blanche pure utilisée dans l'engrais organique avec une pureté de 80 °C

- Sa solubilité est bonne dans l'éther, le chloroforme, le benzène et l'acide méthanoïque et soluble dans Acidité, faible solubilité dans l'eau.et la triphénylphosphine est nocive si elle est introduite dans l'estomac, et devrait éviter le contact avec Peau, mais porte des sauts spéciaux, et conseillé d'éviter de le jeter dans la nature.**[58]**

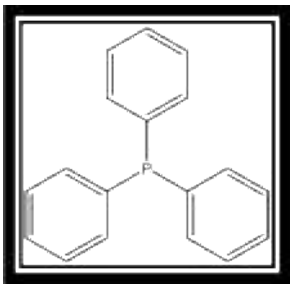


Figure I.9: Structure chimique de Triphénylphosphine

Tableau I.6: propriété physique et chimique de Triphenylphosphine:

Point de fusion	**79-81 °C**
point d'ébullition	**79-81 °C**
Densité	**1.132**
densité de vapeur	**9 (vs air)**
la pression de vapeur	**5 mm Hg (20 °C)**
Fp	**181 °C**
Solubilité L`eau	**soluble 0.00017 g/Lat 22°C**
Forme	**Cristaux, poudre crystallineou flacons**
couleur	**Blanc**
Solubilité de l`eau	**Insoluble**
Merck	**14,9743**
BRN	**610776**
Stabilité	**agents oxydants, les acides**
Masse molaire	**262,2855 ± 0,0155 g/mol** **C 82,43 %, H 5,76 %,**

	P 11,81 %
Forme general	**$C_{18}H_{15}P$ [Isomères]**
EPA Substance RegistréSystem	**Phosphine, triphenyl-(603-35-0)**

I.3.8.1-Préparation de triphénylphosphine:

Même si elle n'est pas chère, la triphénylphosphine peut être préparée en laboratoire par traitement du trichlorure de phosphore avec le bromure de phényl magnésium ou le phényllithium.

La synthèse industrielle met en jeu la réaction de Friedel-Crafts entre le trichlorure de phosphore et le benzène. La triphénylphosphine peut être recristallisée soit dans l'éthanol chaud soit dans l'isopropanol chaud. Cette purification est parfois conseillée pour enlever l'oxyde de triphénylphosphine, de formule $OP(C_6H5)_3$, qui s'est formé par oxydation lente par l'air.[62]

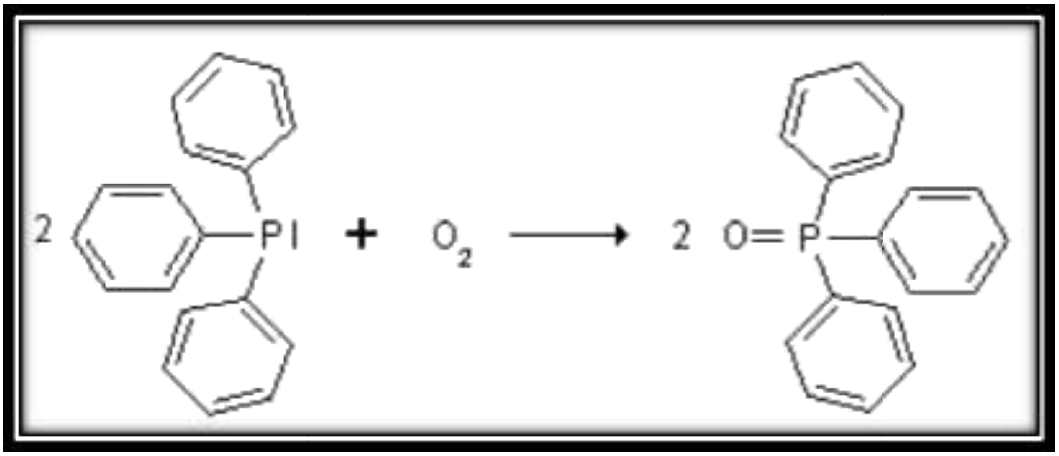


Figure I.10: Réaction d`addition d'O_2 sur le triphénylphosphine.

I.3.8.2-Utilisation en chimie organophosphorique :

La triphénylphosphine est couramment employée comme précurseur pour d'autres organophosphines. Du lithium dans du THF et du sodium (Na) ou potassium (K) dans de l'ammoniaque NH_3 réagissent pour donner $(C_6H_5)_2PM$ (M = Li, Na, K). Un des défauts de cesréactions est de générer autant de phényllithium (ou sodium, ou potassium) C_6H_5M, mais cesespèces peuvent être sélectivement converties en benzène par utilisation attentive d'acide. Letraitement du diphénylphosphure de métal alcalin par un agent d'alkylation RX donne $PRC_6H_5)_2$.

Cette méthode peut être utilisée pour préparer des ligands comme $PMe(C_6H_5)_2$ (méthyldiphénylphosphine). La réaction avec les dihalogénoalcanes correspondante donne des bis (diphénylphosphino) alcanes. Par exemple, le dibromure d'éthylène et Ph_2PM réagissent pour donner $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, appelé 1,2-bis (diphénylphosphino) éthane ou dppe. L'addition d'acide, même faibles comme le chlorure d'ammonium, convertit $(C_6H_5)_2PM$ en $(C_6H_5)_2PH$, ou diphénylphosphine. La sulfonation de $P(C_6H_5)_3$ donne la tris (3-sulfophényl) phosphine, P $(C_6H_4\text{-}3\text{-}SO_3\text{-})_3$. Cette phosphine anionique est habituellement isolée comme sel de trisodium et est connu comme TPPTS. Contrairement à $P(C_6H_5)_3$, TPPTS est soluble dans l'eau, comme ses dérivés métalliques. Les complexes TPPTS de rhodium sont utilisés dans certaines réactions industrielles d'hydroformylation en raison d'un catalyseur hydrosoluble séparable des composés organiques [63].

1.4. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés.

L'objet de ce travail porte sur la synthese des inhibiteurs organometalliques a base de sel de phosphonium et etude de leurs propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier x70 en milieu acide 0.1 M.

Références bibliographiques

[1] D. Landolt, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp188-200. ISBN2-88074-245-5 (1993).

[2] M. Essadaoui , Bulletin d'Information Technologique Chimie / Parachimie, Institut Marocain de l'Information Scientifique et Technique - IMIST CNRST - IMIST Angle Allal Al Fassi et Avenue des FAR, Hay Ryad, N° 4 - (2013).

[3] F. Ropital, Corrosion Et Dégradation Des Matériaux Métalliques - Compréhension Des Phénomènes Et Applications Dans L'industrie Pétrolière Et Des Procédés, technip (Edition) paru le : 01/08/2009

[4] A. Groysman, Corrosion for everybody, Library of Congress Control Number: 2009938491, Springer Science et Business Media B.V.(2010)

[5] H.E. Waldrip, Present day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 4,(1948) 611.

[6] E.Hammer Norman, Scope and importance of inhibitor technology, Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers,(1973) 28.

[7]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).

[8] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79 (1965). [pub 9] :technique de l'ingenieur)]

[10] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.

[11] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.

[12] R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.

[13] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe and corrosion, (1968) 407.

[14] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, Electrochimica Metallorm, 3, 407 (1968) 407

[15] N. Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.

[16] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).

[17] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).

[18] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).

[19] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.

[20] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.

[21] L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.[22] N. Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.

[23] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.

[24] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.

[25] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.

[26] J.OM. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc. 111 (1965) 736.

[27] M. Benabdellah, R. Touzani et al, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 373.

[28] E. Bayol, K. Kayakırılmaz, M. Erbil, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007) 74.

[29] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836.

[30] H.H. Hassan, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1722.

[31] W. Li, Q. Heb, C. Pei et al, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6386.

[32] Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti et al, *Applied Surface Science*, 241 (2005) 326.

[33] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini et al, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1670.

[34] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 528.

[35] G. Achary, H.P. Sachin et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 44.

[36] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corrosion Science*, 50 (2008) 55.

[37] Y. Abboud, A. Abourriche et al, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 1.

[38] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 84.

[39] A.B. da Silva, E. D'Elia et al, *Corrosion Science*, 52 (2010) 788.

[40] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani et al, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2172.

[41] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita et al, *Materials Chemistry and Physics*, 60 (1999) 79.

[42] S. D. Shetty, P. Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, *Materials Letters*, 61 (2007) 2347.

[43] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1373.

[44] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, *Corrosion Science*, 47 (2005) 485.

[45] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi et al, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 260.

[46] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim et al, Electrochim. Acta, 52 (2007) 3588. [47] G. Avci, Colloids Surf., A 317 (2008) 730.

[47] A. Boutaric, A. Raynaud, Phosphore arsenic antimoine, Doin (1920).

[48]S. D. hellemmes, Contribution à l'étude de l'épitaxie par jets moléculaires à grande échelle de semi-conducteurs phosphorés, Université des Sciences et Technologies de Lille , Ecole Doctorale Sciences des Matériaux du Rayonnement et de l'Environnement , 2006

[49]M.A .DIDI, A.H. ELIAS et al, 2004. Science et technologie des agents extractantsorganophosphores., OPU; P. 15- 16,17,19,20,21.

[50]C. Spino. J. Chapuzet, Coure en Chimie Organique .Université de Sherbrooke, Version 4.0 , 2005.

[51]J. J. Kiddle, TetrahedronLetters. Microwave irradiation in organophosphoruschemistry. Part2: Synthesis of phosphonium salts1. University of North Carolina at Wilmington. USA. 2000.

[52]https://fr.wikipedia.org/wiki/Compos%C3%A9_organophosphor%C3%A9

[53]https://dspace.univouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/413/1/BOUHOUN_ALI_%20Mustapha.pdf

[54]M.A. DIDI, A.H. ELIAS et al., 2004. Science et technologie des agents extractantsorganophosphores., OPU; P. 15- 16,17,19,20,21.

[55]HORTLEY F. R., 1990. The chemistry of organophosphorescompounds. Vol 1, Ed John Wiley and sons, New York.

[56]W. C.DAVIES, P.G. LEWIS 1934. J. ThemLoc, 1599.

[57]E.MASCARPONE, G.PERRINI, TORRE M. Gazz. Chem. Ital; (1982), 112-25.

[58]memoirBouhrira Abdel Aziz.pdf

[59]J. J. Kiddle, TetrahedronLetters. Microwave irradiation in organophosphoruschemistry. Part2: Synthesis of phosphonium salts1.University of North Carolina at Wilmington. USA. 2000.

[60]G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein, B. C. Chung Studies in OrganphosphorusChemistry. I. Conversion of Alcohols and Phenols toHalides by Tertiary Phosphine Dihalides J. Am. Chem. Soc., 1964, 86 (5), pp 964–965 .

[61] M. Stephen Godfrey,A.Charles McAuliffe, G. Robin Pritchard and M.Joanne Sheffield. Structural dependence of the reagent Ph_3PCl_2 on the nature of the solvent, both in thesolid state and in solution; X-ray crystal structure of trigonal bipyramidal Ph_3PCl_2, thefirst structurallycharacterised five-coordinate R_3PCl_2 compound Chem. Commun, 1998.

[62] Lang (editor), L., Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, 1965, 5, 189

[63]C. L. Yaws, Handbook of ThermodynamicDiagrams, vol. 3, Huston, Texas, GulfPub. Co., 1996 (ISBN 0-88415-85)

CHAPITRE II

TECHNIQUES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

II : Techniques d'étude et les conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques utilisées dans cette thèse. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués, est également donnée.

II.1. Etudes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts :

- les méthodes stationnaires
- les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption de composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge,..).

II.1.1.Méthode stationnaire

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [1,2].

II.1.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (2 électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation…..).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. Dans notre cas, 2 heures sont nécessaires pour atteindre cet équilibre. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{corr} mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.1.1.2 Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (Rp), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [3], on distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique de transfert de charge (activation),
- Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,
- Cinétique de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II. 2).

a- Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = (E-E_{corr})$, est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$\boldsymbol{I = I_a + I_c = I_{corr}\left(exp\left(\frac{2.303}{b_a}\eta\right) - exp\left(\frac{-2.303}{b_c}\eta\right)\right)} \qquad \text{(Eq. II.1)}$$

Où $\boldsymbol{I_a}$ **et** $\boldsymbol{I_c}$ sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, $\boldsymbol{I_{corr}}$ le courant de corrosion, $\boldsymbol{b_a}$ **et** $\boldsymbol{b_c}$ les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$\boldsymbol{b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha nF}} \qquad \text{(Eq. II.2)}$$

$$\boldsymbol{b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha)nF}} \qquad \text{(Eq. II.3)}$$

F étant la constante de Faraday, *R* la constante universelle des gaz parfaits, *T* la température absolue, η le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (ηa) ou cathodique (ηc) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure 2.5 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\boldsymbol{LogI = a + \frac{\eta_a}{b_a}} \quad \text{pour la branche anodique} \qquad \text{(Eq. II.4)}$$

$$\boldsymbol{LogI = a + \frac{\eta_c}{b_c}} \quad \text{pour la branche cathodique} \qquad \text{(Eq. II.5)}$$

Où $\boldsymbol{a}$ est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} (figure 2.6).

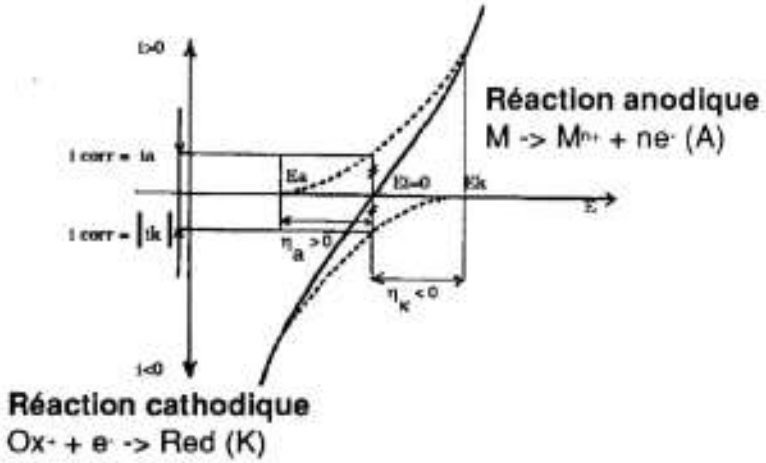


Figure II.1 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Au potentiel de corrosion $\boldsymbol{\eta} = 0$, le courant I= I_{corr} et la vitesse de corrosion :

$$\boldsymbol{v_{corr}} \frac{\boldsymbol{I_{corr}}}{\boldsymbol{nFA}}$$ A étant la surface de l'échantillon (Eq. II.6)

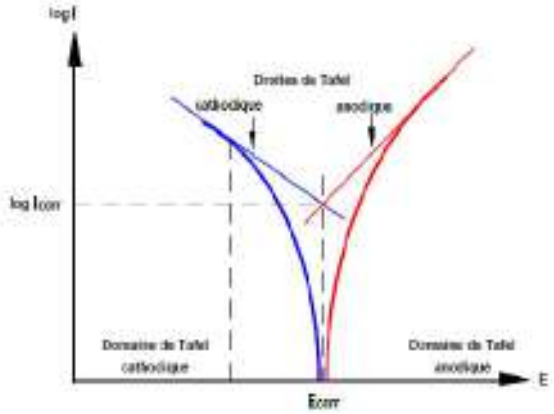


Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel**.**

b- Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe *E=f(I)* au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à + ou – 20mV (figure 2.7). La résistance de polarisation est la pente ΔE/ΔI de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/ cm². Elle est définie par la formule de Stern-Geary (Eq. II.7), qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer (Eq. II.1) précédemment citée, selon la relation (pour $E= E_{corr}$) :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a+b_c)} \times \frac{1}{I_{corr}}$$ (Eq. II.7)

En posant $B = \frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)}$; on arrive à l'expression (Eq. II.8)

$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$ (Eq. II.9)

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion.

Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe *E=f(I)* au voisinage de E_{corr} (figure 2.7).

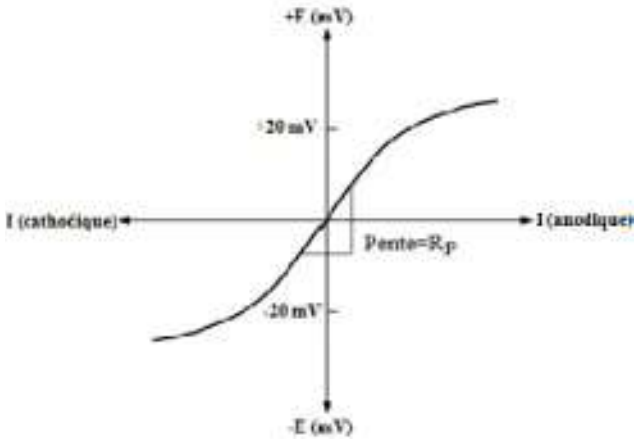


Figure II.3 : Détermination de la résistance de polarisation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est souvent le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique (figure .II.3.) en fonction de la fréquence . Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [6].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lien où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure. II.3.).

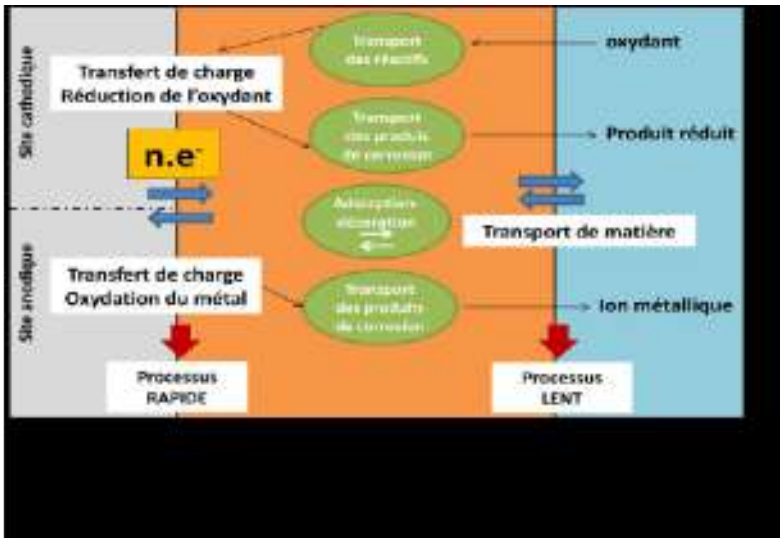


Figure. II.4 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

2.3.2.1 Principe

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 global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure 2.8).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $\gamma(t)$ quand il est soumis à une perturbation $\chi(t)$ (figure 2.9).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) \times (\omega) \qquad \text{(Eq. II.10)}$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

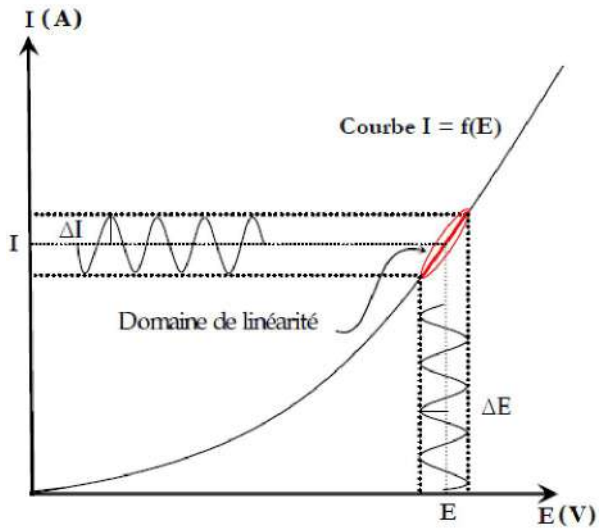
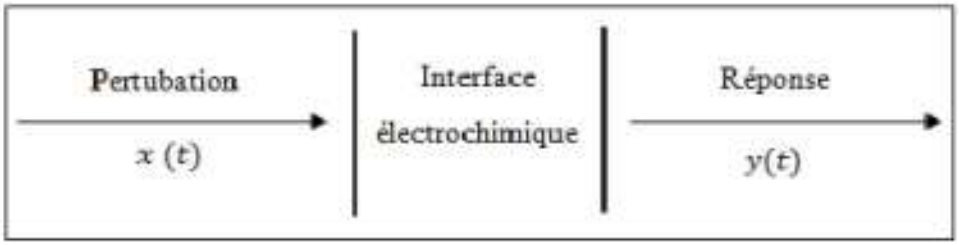


Figure II.5: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale**.**

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation II.11 :

$$\boldsymbol{E(t) = E_0 + |\Delta E| \, sin(\omega t)} \qquad \text{(Eq. II.11)}$$

Avec $\omega = 2\Pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.



igure II.6 : Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0, qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation II.12 suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \, sin(\omega t + \varphi) \qquad \text{(Eq. II.12)}$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| exp(j\omega t)}{|\Delta I| exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| exp(j\varphi) \qquad \text{(Eq. II.13)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ.
Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \qquad \text{avec } j = \sqrt{-1} \qquad \text{(Eq. II.14)}$$

Le module vaut : $|Z| = \left(Z_{Re}^2 + Z_{im}^2\right)^{1/2}$ (Eq. II.15)

et la phase : $\varphi = tan^{-1}\left({Z_{im}}/{Z_{Re}}\right)$ (Eq. II.16)

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

2.3.2.2 Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (figure 2.10). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_{Re}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{im}(\omega)$ en ordonnée [4].

Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance |Z| (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (*Re*), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques [4].

La résistance de transfert de charge *Rt* est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de l'électrolyte est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité double couche *Cdc* est déterminé à partir de la relation suivante :

$\mathbf{C_{dc}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{R_t 2\pi f}}$ f étant la fréquence correspondant au sommet du demi-boucle (Eq. II.17)

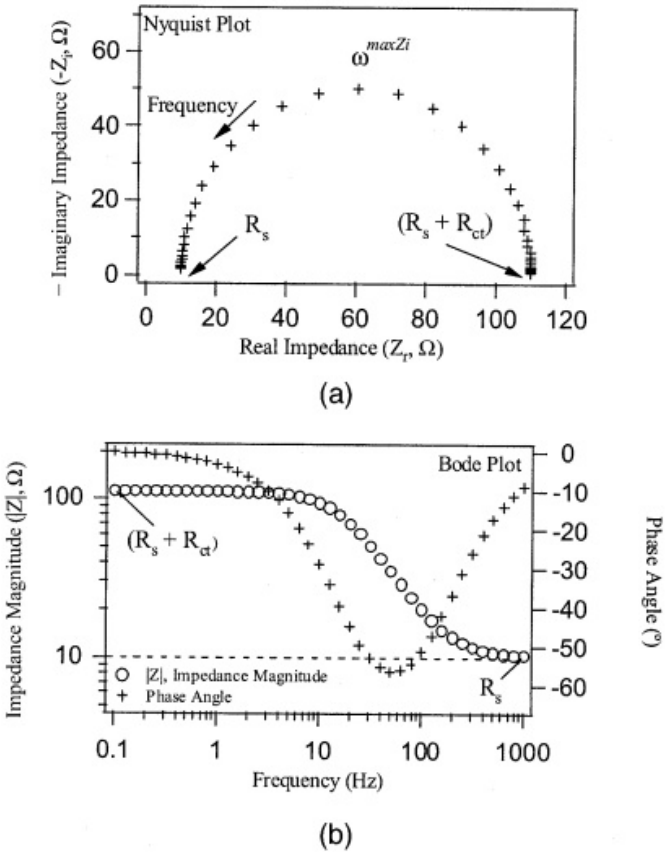


Figure II.7 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

a- Utilisation de schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle semble suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance *R*, la capacité *C* et l'inductance *L*. D'autres composants sont propres aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg liée à une diffusion.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté Cdc; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmotz, Gouy-Chapman et Stern [3,5]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure 2.11, appelé circuit de Randles généralisé.

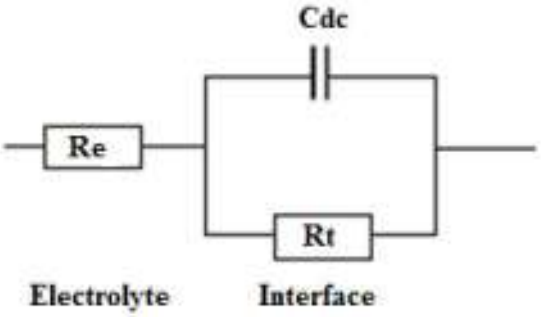


Figure II.8 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges (*Rt*), la résistance de l'électrolyte (*Re*) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que *Cdc* et *Rt* sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branchée chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique

équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes s'y produisant.

b- Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé.

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplanie, pouvant présenter un déphasage *n* par rapport à l'axe des réels (figure 2.12).

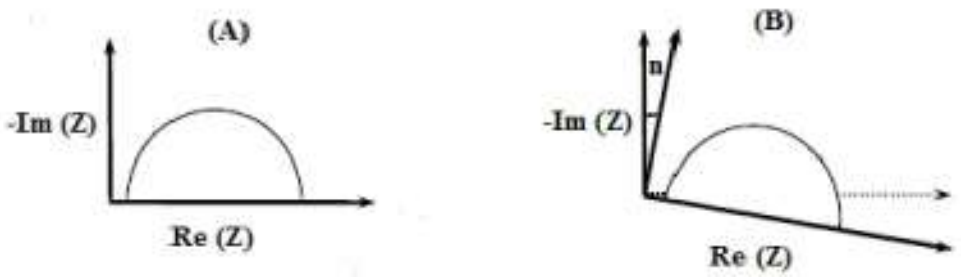


Figure II.9 : Déphasage n observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage, est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion de la fréquence. Cette dispersion de la fréquence est due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [6,7] comme cela est décrit sur la figure 2.13.

C'est par un élément à phase constante CPE (A,) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient (compris entre 0 et 1).
L'impédance d'un tel élément est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A}(j\omega)^{-n} \qquad \text{(Eq. II.18)}$$

Où A est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (cas de l'électrode de mercure par exemple qui tout comme un liquide, est parfaitement lisse à l'échelle atomique), le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

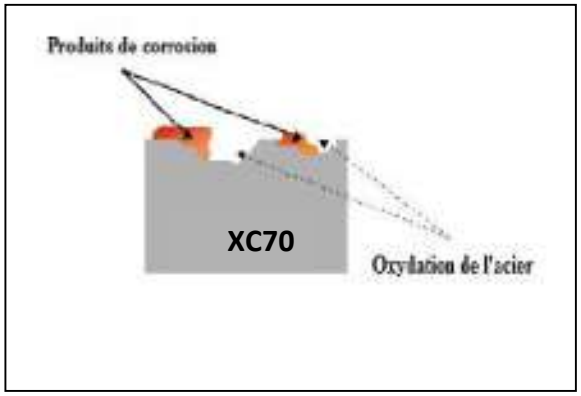


Figure II.10 : Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure 2.14 suivant :

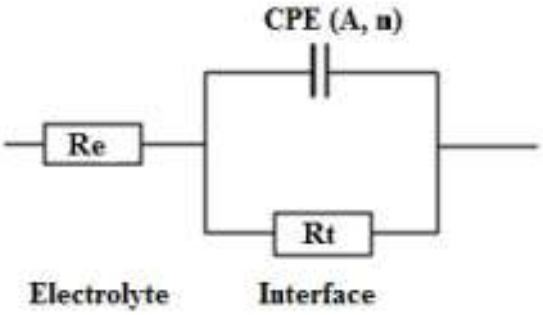


Figure II.11 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (*CPE*), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (*Re*), et de la résistance de transfert de charge (*Rt*). La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation II.19 suivant :

$$C_{dc} = \left(AR_t^{1-n}\right)^{1/n} \qquad \text{(Eq. II.19)}$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive, et donc une augmentation de *Rt* conjointement à une diminution de *Cdc*.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Matériaux

II.2.1.1. Echantillon

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est l'acier (XC70) dont la composition chimique donnée dans le tableau II-1.

Tableau II.1: Composition chimique d'acier au carbone XC70.

Eléments	**C**	**P**	**S**	**Si**	**Mn**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Al**	**Nb**	**V**	**Ti**	**Mo**	**Fe**
Teneur $(\times 10^{-3})$	**65**	**2**	**1**	**245**	**1685**	**42**	**26**	**10**	**42**	**67**	**14**	**19**	**5**	**Rest**

II.2.1.2. Polissage:

L'électrode de travail est polie pour prendre l'aspect d'un miroir à l'aide d'un papier abrasif SiC de finesse de 800 et 4000 µm, en suite, l'électrode est nettoyée à chaque fois à l'aide de l'acétone et de l'eau distillée.

II.2.2. Milieu corrosif utilisé

Le milieu corrosif utilisé est une solution aqueuse d'acide sulfurique à la concentration 0.1 mol/l, préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (1.84 densité et 96 - 98 % pureté).

II.2.3. Composés inhibitrices

La chimie des composés organophosphorés se divise en deux domaines, les réactions impliquant l'atome de phosphore lui-même, qui constituent la majorité de la chimie et des réactions dans lesquelles la présence de l'atome de phosphore contribue aux réactions des fragments organiques présents dans la molécule. Les sels de phosphonium suscitent un intérêt

croissant en raison de leurs applications réussies dans différents domaines de la chimie, tels que les inhibiteurs de corrosion.

Pour étayer notre développement d'une étude électrochimique sur l'inhibition de la corrosion du fer par des listes de nombreux composés chimiques présentant des propriétés inhibitrices telles que les dérivés d'halogénure de phosphonamide dans les milieux acides, nous avons besoin d'une synthèse de différents sels de phosphonium tels que l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) et Synthèse de sels d'imidazolium tels que imidazolium (4) et (5) . Ainsi, la stratégie que nous avons adoptée pour ce projet comprend les étapes suivantes:

(i) la synthèse de l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) et imidazolium (4) et (5) avec des considérations de coût, de toxicité, de disponibilité et de respect de l'environnement.

(ii) (ii) L'utilisation de ces produits en tant qu'inhibiteurs chimiques pour réduire le taux de corrosion.

II.2.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.2.4.1. Dispositif

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaine électrochimique qui comprend :

- un potentiostat/galvanostat PGZ 301 (figure II.1).
- une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel «Voltalab 4» permettant de calculer les paramètres électrochimiques.
- une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes thermostatées et à double paroi. De contenance 25 ml de forme cylindrique.
- une électrode de travail (ET) (acier XC70), sous forme cylindrique d'une hauteur de 1cm et un diamètre de 3mm (surface active 0.07302cm²).
- une contre électrode en Platine (CE), assure le passage du courant.
- une électrode de référence au calomel saturée (ECS) (tacussel XR100).

II.2.4.2. Protocole des mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont réalisés dans une cellule en verre Pyrex à trois électrodes, thermostatée et à double paroi (Tacussel type CEC/TH), avec trois électrodes (voir la page 47).

Le balayage du potentiel est réalisé par un un potentiostat/galvanostat PGZ 301, relié à une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel «Voltalab 4» permettant de calculer les paramètres électrochimiques, et d'une imprimante.

II.2.5.Méthodes électrochimiques utilisées:

II.2.5.1.Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, potentiodynamiques, sont tracées dans un domaine de potentiel de [-700 mV/ ECS à -200mV/ ECS] avec une vitesse de balayage de 30 mV/min , après 30 minutes d'immersion de l'électrode dans la solution.

Les pentes de Tafel cathodiques *(bc)* et anodiques *(ba) et* les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

L'efficacité inhibitrice (***EI***), peut aussi être calculée en appliquant la relation (2):

$$\boldsymbol{EI}(\%) = \left(\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{i'_{corr}}}{\boldsymbol{i_{corr}}}\right) \times \mathbf{100} \qquad \textbf{(2)}$$

Dans laquelle i_{corr} et i'_{corr} sont les densités de courant de corrosion de l'acier XC70, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

II.2.5.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique est représenté sur la figure (II.9)

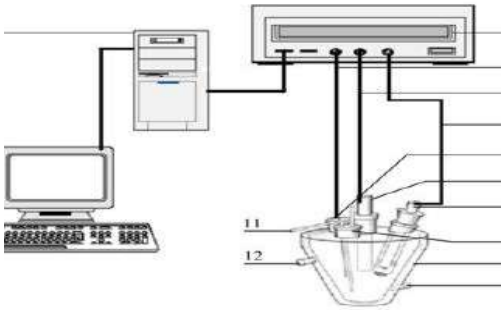


Figure II. 12: Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique

Le trace des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectuée à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGZ301 (voir la page 47)

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [8]

Il peut s'agir d'un phénomène électrochimique rapide (transfert de charge) est sollicité dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière: diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibiteur et déterminer des paramètres tels que la résistance de la solution Rs , la résistance de transfert de charge Rt et la capacité de double couche Cdl . La résistance de transfert de charge Rt est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à base fréquence. La résistance de la solution Rs est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de double couche Cdl est déterminée à partir de la relation: Cdl = 1/2pRf

fc : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle. Les valeurs de résistances de transfert de charge Rt sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [9].

En pratique, la boucle capacitive n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [10].

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, après différentes concentrations, temps d'immersion à température ambiante. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 100 kHz – 10 mHz avec cinq points par décade et une amplitude de 10 mV.

Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à température ambiante et réalisées au moins trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.

Références bibliographiques

[1] S. Gastard, These de Doctorat. INSA, Lyon, France (2002)

[2] W. Neil, C. Gauard, Corros. Sci. 36, 837 (1994)

[3] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).

[4] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2007)

[5] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).

[6] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta, 46(2001) 3619.

[7] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, Electrochim. Acta, 48 (2003) 845.

[8] H. Takenouti, Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques, Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes, 2004, pp.123-145. ISBN2- 88074-5438..

[9] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, J. Jap. Soc. Corros. Engng., 27 (1978) 573.

[10] M. Lebrini, Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Univ. Sciences et Technologies de Lille, 2005.

CHAPITRE III

SYNTHESE DES INHIBITEURS ET ETUDE LEURS EFFETS INHIBITRICES

III.1-Introduction

La chimie des composés organophosphorés se divise en deux domaines, les réactions impliquant l'atome de phosphore lui-même, qui constituent la majorité de la chimie et des réactions dans lesquelles la présence de l'atome de phosphore contribue aux réactions des fragments organiques présents dans la molécule. Les sels de phosphonium suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications réussies dans différents domaines de la chimie, tels que les inhibiteurs de corrosion.

III.2-Partie expérimentale

Pour étayer notre développement d'une étude électrochimique sur l'inhibition de la corrosion du fer par des listes de nombreux composés chimiques présentant des propriétés inhibitrices telles que les dérivés d'halogénure de phosphonamide dans les milieux acides, nous avons besoin d'une synthèse de différents sels de phosphonium tels que l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) et Synthèse de sels d'imidazolium tels que imidazolium (4) et (5) . Ainsi, la stratégie que nous avons adoptée pour ce projet comprend les étapes suivantes:

- **la synthèse de l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) et imidazolium (4) et (5)** avec des considérations de coût, de toxicité, de disponibilité et de respect de l'environnement.
- **L'utilisation de ces produits** en tant qu'inhibiteurs chimiques pour réduire le taux de corrosion.

III.3.1- Produits

La triphénylphosphine (98%), l'iodure de méthyle (98%), l'acétone (99,5%) et l'hexane (99%) ont été achetés chez Alfa Aesar; sulfate de magnésium anhydre (97%) et acétate d'éthyle ont été achetés chez Acros Organics; L'éthanol, le chloroforme et le toluène p.a ont été achetés à Biochem Chemopharma Co (Canada). Tous les autres réactifs utilisés étaient de qualité analytique.

III.3.2- Synthèse des sels d'imidazolium et synthèse de l'iodure de méthyltriphényl phosphonuim:

III.3.2.1. Préparation de Bromure de 1-phényl-3- (3- (4, 4,5,5- tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1Himidazol- 3-ium (4)

Mode opératoire :

Dans un 25 mL de Schlenk séché à la flamme tube avec agitateur magnétique contenant 2- (3-Bromopropyl) -4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-Du dioxaborolane (3,0 g, 12,05 mmol, 1,0 éq) a été ajouté1-phényl-1H-imidazole (1,73 g, 12,05 mmol,1,0 éq) et CH_3CN (4 ml). Le mélange était alors chauffé à 100°C pendant 12 heures. Le mélange de réaction a ensuite été refroidi à la température ambiante et diéthylique de l'éther (20 ml) a été ajouté pour précipiter le sel d'imidazole, filtré et lavé au diéthyle éther (20 ml). Le solide a été séché sous pression réduite pour donner le Bromure de 1-phényl-3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1H-imidazol-3-ium (2,87 g, rendement 60%) sous forme de solide blanc fondant à 182,5°C.

La structure de ce produit a été identifiée en comparant ses spectres avec celles d'échantillon authentique [1,2].

^{1}H RMN (400 MHz, $CDC1_3$) δ (ppm) 0,85 (t, ^{3}J = 7,9 Hz, 2H), 1,21 (s, 12H), 2,06 (qt, ^{3}J = 7,6 Hz, 2H), 4,56(t, ^{3}J = 7,3 Hz, 2H), 7,47-7,56 (m, 4H), 7,73(s, 1H), 7,78 (d, ^{3}J = 7,9 Hz, 2H), 11,03 (s, 1H)

$C_{18}H_{26}BBrN_20_2$ (393,1262). Solide blanc. Rendement = 60%.

Le schéma de la préparation

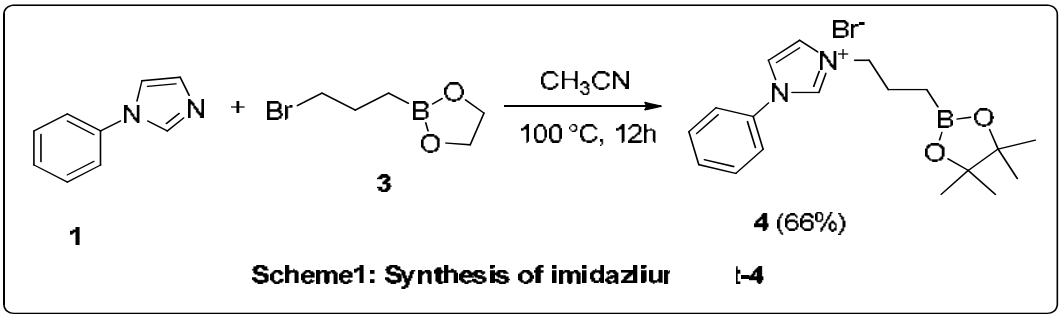


Figure III.1 : synthèse de sel d'Imidazlium - 4

III.3.2.2. Préparation de Bromure de 1- (pyrimidin-2-yl) -3- (3- (4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) propyl) -1-H-imidazol-de 3-ium (5) :

Mode opératoire :

À un mélange de 2- (1H-imidazol-1-yl) pyrimidine (1,02 g, 6,9 mmol, 1,0 éq) et 2- (3-bromopropyl) -4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (1,74 g, 6,9 mmol, 1,0 éq) sous de l'argon a été ajouté à de l'acétonitrille (5 ml). La résultante la solution a été agitée à 100 ° C sous pression pendant 24 heures, après quoi le produit est tombé en panne. Le matériau solide a été filtré et lavé à sec pentane (5 ml), puis recueilli et séché sous vide pour donner le produit désiré (1,82 g, 4,6 mmol, 66% de rendement) sous forme de solide blanc. Mp. 236,4 °C.

La structure de ce produit a été identifiée en comparant ses spectres avec celles d'échantillon authentique [1,2].

^{1}H RMN (400 MHz, CDC1$_3$) δ (ppm) 0,86 (t, 2H, ^{3}J = 7,9 Hz, H_9), 1,19 (s, 12H, H_{11}), 2,08 (qt, 2H, ^{3}J = 7,6 Hz, H_8), 4,76 (t, 2H, ^{3}J = 7,2 Hz, H_7), 7,59 (m, 1H, H_1), 7,89 (d, 1H, ^{3}J = 1,5 Hz, H_4), 8,20 (d, IH, ^{3}J = 1,8 Hz, H_5), 8,88 (d, 2H, ^{3}J = 4,8 Hz, H_2), 10,72 (s, 1H, H_6)

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,69 ($C_{9(HMQC)}$), 24,4 (C_{11}), 24,6

(C_8), 52,0 (C_7), 82,9 (C_{10}), 118,3 (C_5), 122,2 (C_1),124,1 (C_4), 134,9 (C_6), 151,6 (C_3), 159,5 (C_2)

Le schéma de préparation

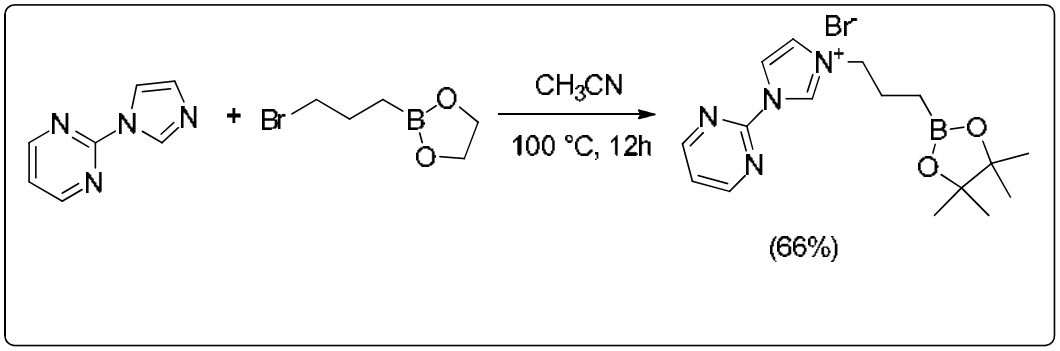


Figure III.2 : synthèse de sel d'Imidazlium -5

III.3.2. 3. Préparation de l'iodure de méthyltriphénylphosphonuim (8)

➢ **Mode opératoire :**

De l'iodure de méthyle (26,7 g, 12 ml, 188 mmol) a été ajouté par petites portions à une solution bien agitée de triphénylphosphine (40 g, 153 mmol) dans du toluène ou du chloroforme (200 ml); dans un ballon à 3 cols à fond rond de 500 ml équipé d'un condenseur à reflux, d'un barreau agité et d'un entonnoir à robinet à pression équilibrée. Le mélange résultant a ensuite été chauffé au reflux pendant 1 à 1,5 heures. On l'a ensuite laissé refroidir à la température ambiante. Le précipité résultant a été séparé par filtration et le produit brut a été recristallisé dans du toluène pour donner de l'iodure de méthyltriphénylphosphonuim (84%) sous forme de cristaux blancs,

p.f. 180-182 ° C; ν_{max} (disque KBr): 696,3, 742,5, 954,7, 1068,5, 1110 (P = 0), 1434,9, 1558,4, 2341,4 et 2350 cm^{-1}; ^{1}H RMN (400 MHz, $CDC1_3$) δ (ppm) 3,1 (3H, d, J_{PH} = 13,0, CH_3); ^{13}C RMN (100 MHz, $CDC1_3$) δ (ppm) 117,9: 11,50 (d, J_{PC} = 57,3 Hz, CH_3); 117,78 (C); 118,96 (C); 130,59 (d, JPC = 12,1 Hz, CH); 132,94 (d, J_{PC} = 10,56Hz, CH); 134,68 (CH); EA: nécessite: C, 56,4%; H, 4,5%; P, 7,7%; trouvé: C, 56,0%; H, 4,5%; P, 7,5%. λmax (blanc EtOH, $CHCl_3$) = 300 nM comme indiqué sur la (figure 1);

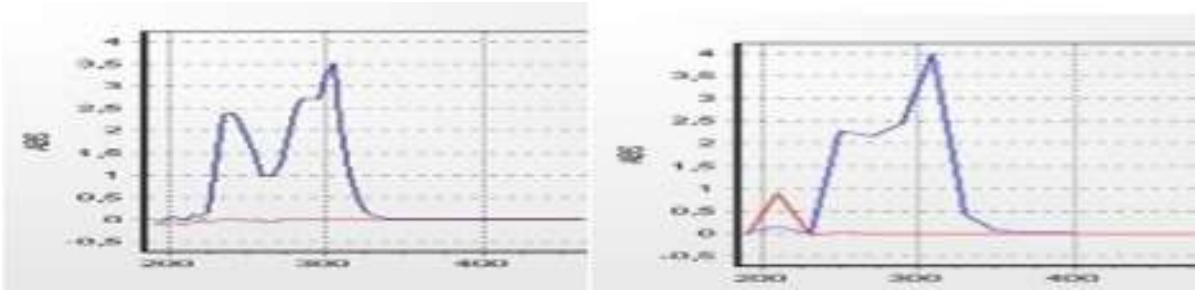


Figure III.3: UV-vis (blancEtOH); UV-vis (blanc $CHCl_3$).

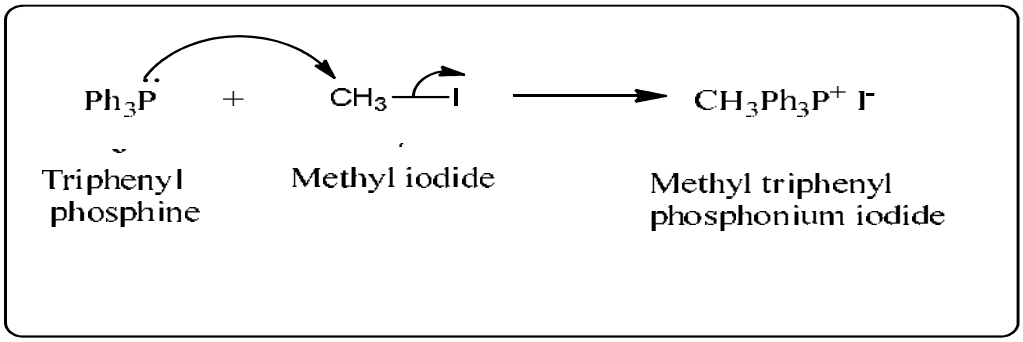


Figure III.4 – synthèse de l'iodure de methyl triphenylphosphonium

III.3.4. Méthodes

Toutes les réactions ont été effectuées dans des conditions d'air atmosphérique. Les solutions ont été séchées sur du sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$ et évaporées sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif (évaporateur rotatif (IKA Evaporator RV 06-ML). Les solvants ont été purifiés conformément aux méthodes classiques [3].

III.3.5 Méthodes de caractérisation :

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUCKER AC 400 MHz à 0 °C, et les déplacements chimiques sont rapportés en ppm par rapport à la ligne centrale du singulet pour $CDCl_3$ à 7,26 ppm. Les constantes de couplage (valeurs J) sont rapportées en hertz (Hz) et les multiplicités de spin sont indiquées par les symboles suivants: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet).

La RMN ^{13}C et le DEPT ont été enregistrés sur le spectromètre BRUCKER AC 100 MHz à 0° C et sont tous rapportés en ppm par rapport à la ligne centrale du triplet pour $CDCl_3$ à 77,16 ppm. Les spectres rapportés sont découplés au proton.

Les spectres IR ont été enregistrés sur le spectromètre SHIMADZU 830-FTIR en utilisant des pastilles de KBr. Les points de fusion ont été enregistrés sur un appareil à point de fusion de Gallenkamp et ne sont pas corrigés.

La Chromatographie en couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques de gel de silice précuites 0,25 mm 60F254 achetées auprès de Merck.

III.3.6 Interprétation

1- Sels d'imidazolium :

Actuellement, la conception et élaboration de nouveaux sels d'imidazolium pour la chimie organométallique a évolué vers un design avec plusieurs fonctionnalités pour augmenter l'affinité ligand / métal / substrat, favorisant ainsi, dans la plupart des cas, une plus grande réactivité et énantioslectivité dans le processus catalytique. La conception de notre précurseur imidazolium les sels était tellement guidé vers un sel multifonctionnel offrant plusieurs sites actifs complémentaires pour la le métal et le substrat **(schéma 1)**

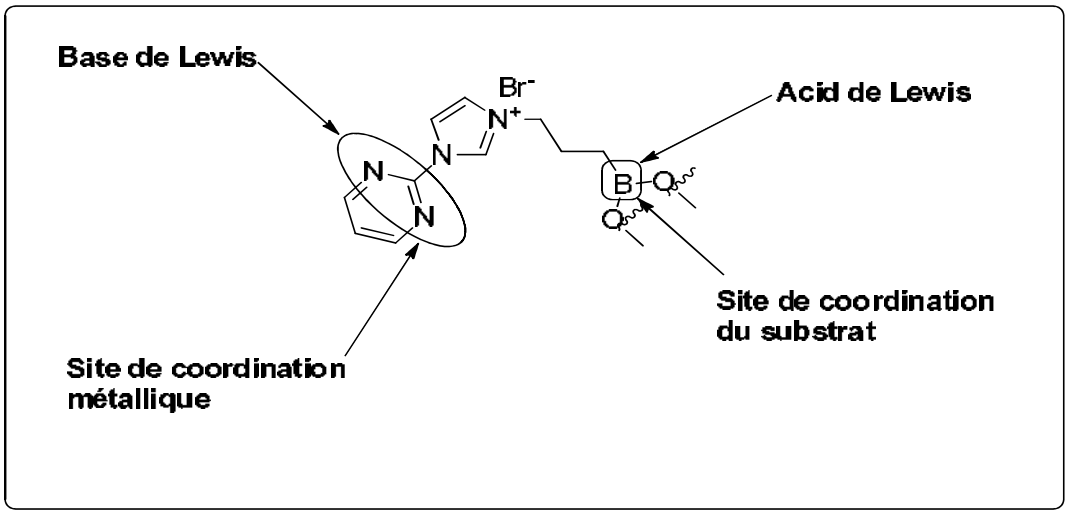


Figure III.5- precursor de sel d'imidazolium

2- l'iodure de méthyltriphénylphosphonium :

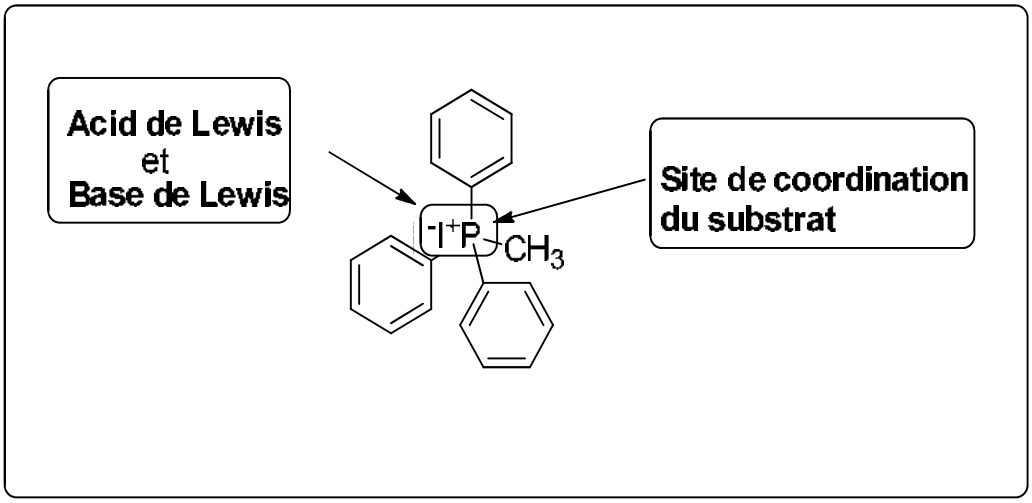


Figure III.6- sel de l'iodure phosphonium

Nous avons publié plusieurs articles décrivant la voie générale pour la synthèse d'halogénure d'aryle ou d'alkyle, de triphénylphosphonium en utilisant de la triphénylphosphine et un halogénure d'aryle ou d'alkyle dans $CHCl_3$ [4, 5]. La procédure a été adoptée pour la synthèse de l'iodure de méthyltriphénylphosphonium, sauf que du toluène a été utilisé à la place du chloroforme, comme indiqué dans le schéma 1.

Nous avons découvert que l'utilisation du toluène pour cette réaction de la triphénylphosphine avec de l'iodure d'aryle ou d'alkyle est une synthèse commode de nombreux sels de phosphonium puisque l'halogène constitue un groupe partant (nécessite une température supérieure au point d'ébullition du chloroforme).

La procédure générale consiste à ajouter goutte à goutte une quantité équimolaire d'une solution d'iodure de phényle dans du toluène à une solution agitée de triphénylphosphine dans du toluène ou à 0° C. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant 1 à 1,5 heures. Le traitement du produit de réaction a donné le sel de phosphonium correspondant, l'iodure de méthyltriphénylphosphonium était soit disponible dans le commerce, soit préparé à partir de triphénylphosphine et d'iodure de méthyle, comme décrit précédemment.

L'iodure de méthyltriphénylphosphonium servira d'inhibiteur chimique pour réduire le taux de corrosion. Dans les industries d'extraction et de transformation du pétrole, les inhibiteurs ont toujours été considérés comme la première ligne de défense contre la corrosion. Un grand nombre d'études scientifiques ont été consacrées aux inhibiteurs de corrosion. Cependant, l'essentiel de ce que l'on sait est né d'expériences d'essais et d'erreurs, à la fois en laboratoire et sur le terrain. Les règles, équations et théories guidant le développement ou l'utilisation d'inhibiteurs sont très limitées [6]. La littérature scientifique et technique sur la corrosion contient des descriptions et des listes de nombreux composés chimiques présentant des propriétés inhibitrices. Parmi ceux-ci, très peu sont réellement utilisés. La présence d'anion iodure dans la molécule d'iodure de méthyltriphénylphosphonium [7, 8]. L'étude comparative de ce sel de phosphonium, l'iodure de méthyltriphénylphosphonium avec des sels de chlorure de phosphonium, rapportée par K.F. Khaled a révélé que ce sel de phosphonium est l'inhibiteur commode [9].

III.4- Etude de l'effet inhibitrice des composés synthétisées :

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la concentration des inhibiteurs sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC 70 dans un milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M . Les composés étudiés sont : l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) et Synthèse de sels d'imidazolium tels que imidazolium (4) et (5) .

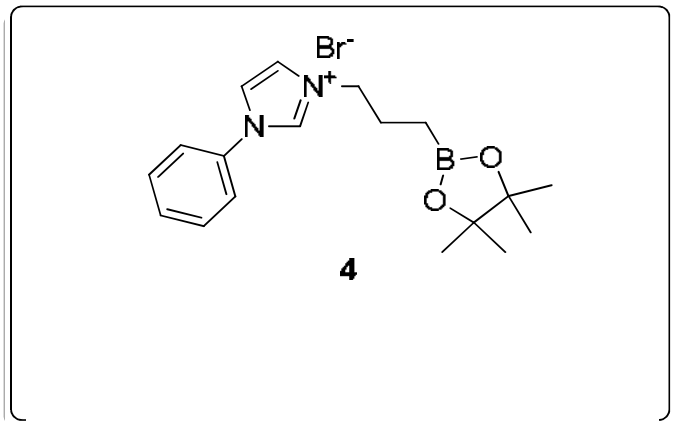


Figure III. 7 : Sel d'Imidazlium -4

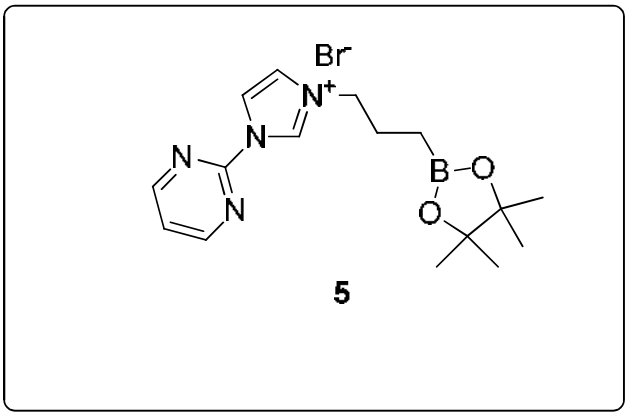


Figure III. 8 : Sel d'Imidazlium -5

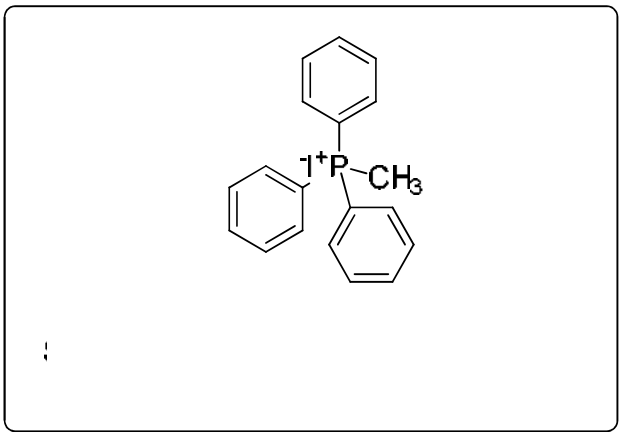


Figure III. 9 : L'iodure de méthyltriphénylphosphonium

III.5 Etude de la corrosion

III.5.1 L'effet de la concentration

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide sulfurique H_2SO_4 sur la corrosion de l'acier XC70. Les vitesses de corrosion de l'acier XC70 vis-à-vis le milieu étudié sont obtenues après un temps d'immersion égal à 30 min et à une température ambiante.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC 70 dans H_2SO_4 à différentes concentrations à température ambiante

C[M]	$E_{(i=0)}$ [mv]	i_{cor} [µA/cm2]	Ba [mv]	Bc [mv]	Vitesse de corrosion [µm an]
0.1	- 528.8	6.25680	65.3	-96.9	**73.18**
0.5	- 493.6	100.8919	58.3	-96.0	1180
1.0	- 444.4	172.1000	62.3	-93.3	2012
1.5	- 461.1	65.8915	59.9	-93.8	770.6

Selon les résultats obtenus au tableau précédemment on peut tirer les remarques suivantes :

- Les valeurs de potentiel libre de corrosion augmentent simultanément avec l'augmentation des concentrations de l'acide sulfurique. Ces valeurs de potentiel tendent vers des valeurs électropositives.

- Le métal devient plus noble, déplacé vers les potentiels les plus positives.

La courbe suivante confirme les résultats obtenues au tableau (III.1):

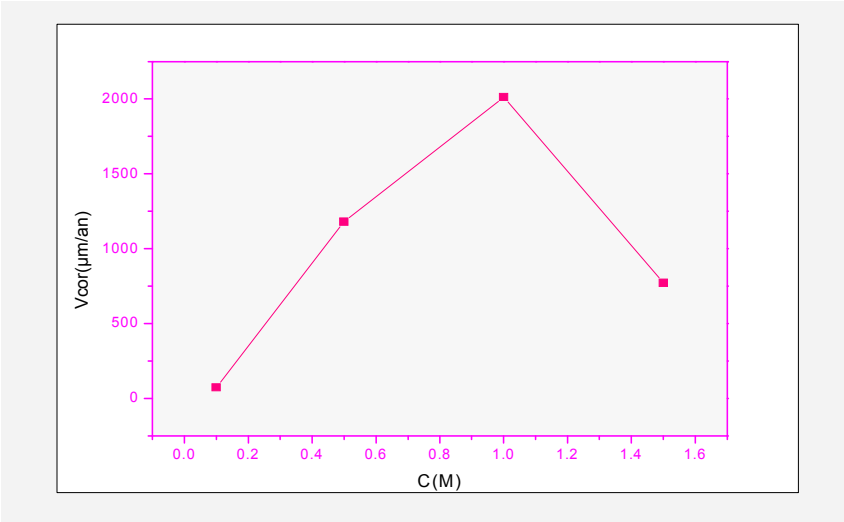


Figure III.10 : La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acide sulfurique H_2SO_4 à température ambiante.

Selon les résultats obtenus nous avons montré que :

- la vitesse de corrosion augmente lorsque la concentration de l'acide H_2SO_4 augmente.
- La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du nombre de protons de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution, augmente l'agressivité du milieu.
- De façon générale, l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique provoque un accroissement des valeurs de I_{corr}. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (H_2SO_4 1.5 M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la concentration.

III.5.2 Taux de recouvrement:

Le temps où il se forme le sel $FeSO_4$ sur la plaque du fer métallique, ce sel occupe une partie de la surface totale du métal, c'est à dire à la position de cette plaque dans la cellule pour cela on peut définir que le taux de recouvrement par le sel formé est égal au rapport de **la surface occupée/ la surface totale du métal**.

Pour obtiens la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation suivante:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \qquad \text{(III.1)}$$

Alors:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K+C} \qquad (III.2)$$

$$\theta = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \qquad (III.3)$$

où:

θ : Le recouvrement de poids, donné en fonction de taux diminution de v_{coor}.

C : La concentration en M.

K : Constante d'équilibre de la réaction de formation de la couche de protection

i : L'intensité de courant en [µA/$cm2$] .

i_0 : L'intensité maximale de courant en [µ$A/cm2$].

Les résultats sont cités dans le tableau suivant

Tableau III.2 : Les valeurs de la variation de recouvrement (C / recouvrement Θ) calculés pour différentes concentration d'H_2SO_4 a température ambiante.

Concentration[$\boldsymbol{M}$]	Recouvrement $\boldsymbol{\theta}$	Concentration / Θ
0.1	0.9273	0.1078
0.5	0.4138	1.2083
1.5	0.6171	2.4307

Pour chaque concentration, en tracer C /θ = (C)

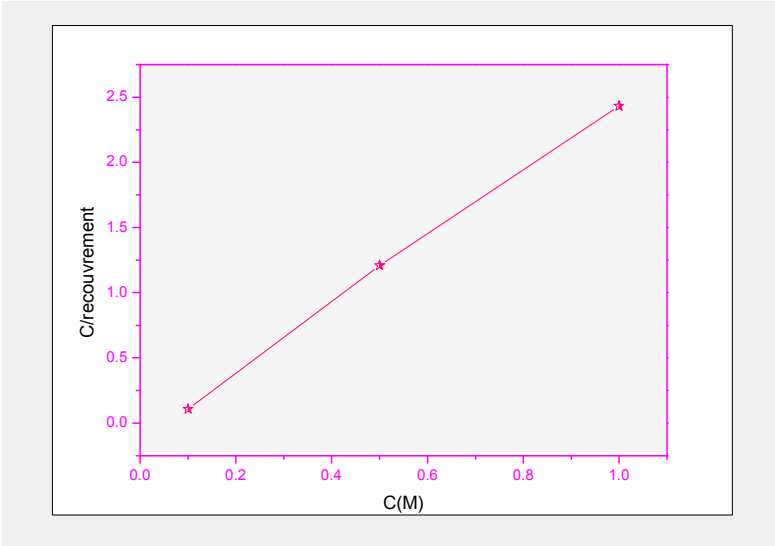


Figure III.11 : La variation de (C/ recouvrement Θ) en fonction de la concentration d'acide sulfurique H_2SO_4.

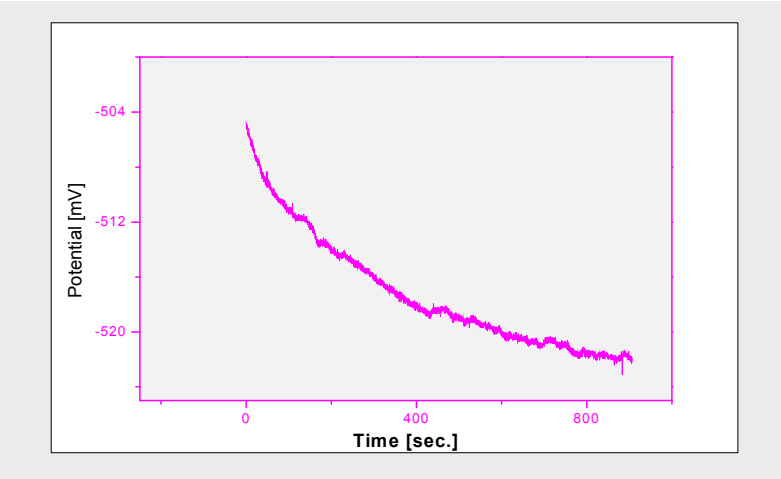
D'après la figure III.11, on remarque que le tracé de (C/recouvrement Θ) en fonction de la concentration est une droite, qui indique que l'adsorption de sulfate de fer suit l'isotherme de Langmuir.

III.5.3 Étude du taux de corrosion

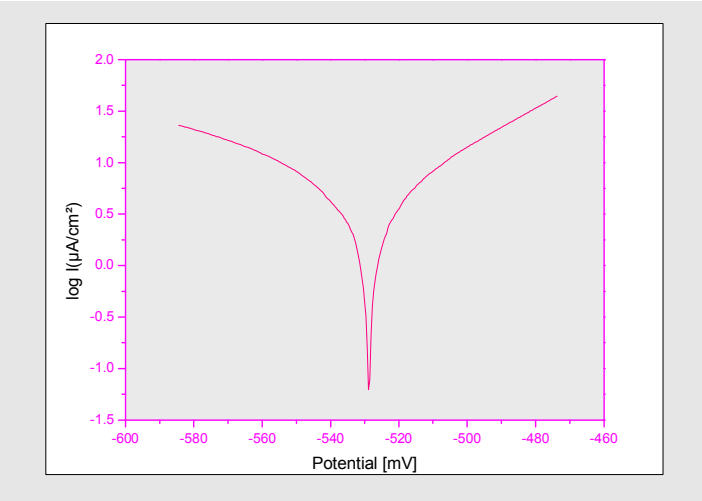
Dans cette partie nous avons étudié l'effet de l'acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M sur la corrosion de l'acier XC 70 par une méthode électrochimique.

Au début de l'étude électrochimique effectuée, il faut établir la courbe de stabilisation de l'acier X70 dans le milieu corrosif H_2SO_4 0.1M et la courbe de polarisation de l'acier X70.

Après plusieurs essais, nous avons obtenu la courbe i=f(E) suivante (Figure 2):



(a)



(b)

Figure III.12 : Courbe de : (a) - Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X70 dans une solution H_2SO_4 à 0 .1 M

(b) - polarisation de Tafel de corrosion de l'acier XC70 dans un milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M

Nous observons que le potentiel d'abandon (E_{abd}) tend à se stabiliser après 15 min d'immersion

III.6 Etude de la corrosion

- **Méthodes électrochimiques**

III.6. 1 - Courbes de polarisation

Les tracés des courbes de polarisation fait à partir des techniques les plus couramment utilisées en électrochimie pour déterminer la résistance de polarisation et le taux de corrosion. Les tracés de Tafel nous permettent d'accéder directement aux valeurs des densités de courant, comme on peut les déduire à partir de l'équation de Stern et Geary [82] :

$$I_0 = \frac{1}{2.3\,R_p}\,\frac{B_a\,.B_c}{(B_a+B_c)} \qquad \text{(III.4)}$$

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail d'acier XC 70 et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire) [82].

Les tracés des courbes de polarisation ont été réalisés sur l'électrode de travail acier XC 70 en absence et en présence des inhibiteurs à différentes concentrations dans un milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M

III.6. 2- Effet de la concentration de composé 1

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de l'inhibiteur 1 sur la corrosion de l'acier XC70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 (0.1M). Pour cela nous avons étudié l'influence de sa concentration sur la corrosion de l'acier.

La figure suivante représente les courbes de polarisation de la corrosion de l'acier XC 70 dans 0,1 M d'H_2SO_4 à différentes concentrations de composé1.

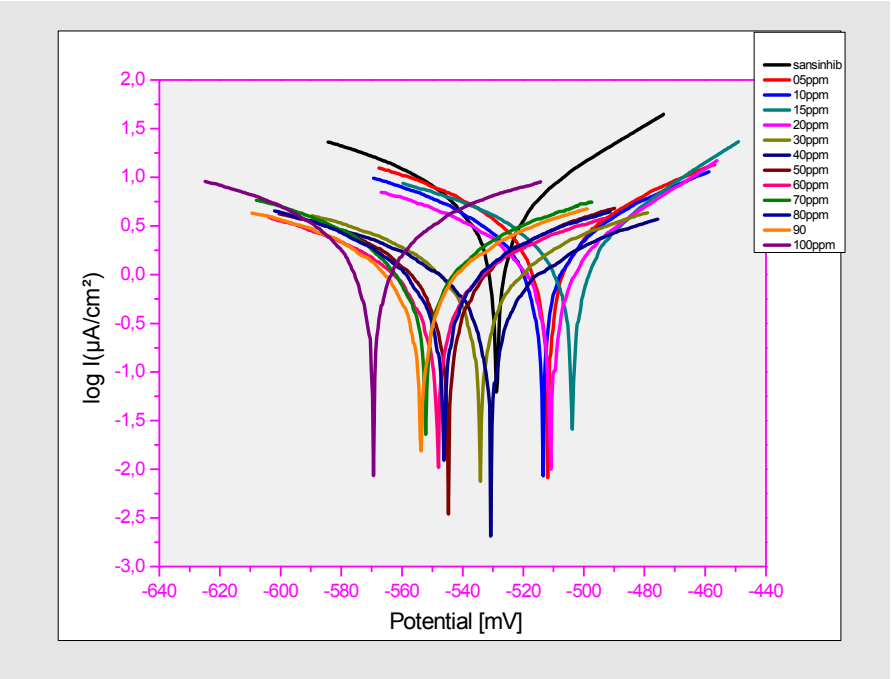


Figure III.13 : Courbes de polarisation de la corrosion de l'acier XC 70 dans H_2SO_4 0.1M sans et avec addition des différentes concentrations de composé 1.

Sur les représentations log I = f(E), on distingue deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier XC 70, et une partie anodique qui représente l'oxydation de l'acier XC 70. Dans le domaine cathodique, l'ajout de l'inhibiteur 1 induit une diminution importante du courant partiel cathodique. Cette diminution est proportionnelle à la teneur en inhibiteur. Alors que dans le domaine anodique, l'addition de l'inhibiteur provoque une diminution moins importante du courant partiel anodique. En se basant sur ce résultat, on peut dire que le composé1 est un inhibiteur mixte, avec une prédominance cathodique.

Les paramètres électrochimiques: la densité de courant de corrosion (I_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), des pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a) et de l'efficacité d'inhibition E(%) pour différentes concentrations du composé1 en milieu H_2SO_4 0.1M sont reportés dans le tableau III.3

L'efficacité de l'inhibiteur (R %) est définie comme suit :

$$R\% = \frac{I^0_{corr} - I_{corr}}{I^0_{corr}} \times 100 \qquad \text{(III.5)}$$

Où I_{corr}^{0} et I_{corr} sont respectivement les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier XC 70 en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations

Tableau III.3 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H_2SO_4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé1 à température ambiante

C (ppm)	*Ba (mV/dec)*	*Bc (mV/dec)*	*Icorr (µA/cm²)*	*Ecorr (mV/ECS)*	*R_p (KOhm.cm²)*	*Vcorr* **(µm/Y)**	*R (%)*	***θ***
00	65.3	-96.9	6.2568	-528.8	2.47	73.18	-	-
05	84.0	-87.7	3.0187	-511.8	5.25	35.30	51.76	0.52
10	86.3	-96.7	2.6369	-513.6	6.36	30.73	58.01	0.58
15	58.4	-108.6	2.6369	-503.8	6.04	30.84	57.86	0.58
20	60.7	-85.6	1.6641	-510.9	13.13	19.46	73.41	0.73
30	**86.2**	**-88.4**	**1.0195**	**-534.0**	**14.52**	**11.92**	**83.71**	**0.84**
40	99.8	-113.3	1.0479	-530.7	20.88	12.25	83.26	0.83
50	113.6	-130.2	1.5854	-544.7	13.76	18.54	74.66	0.75
60	109.8	-110.1	1.1983	-548.1	16.16	14.01	80.86	0.81
70	95.3	-91.0	1.5039	-552.1	9.27	17.59	75.96	0.76
80	111.7	-111.5	1.4264	-546.1	13.01	16.68	77.21	0.77
90	127.0	-142.5	1.7541	-553.5	13.70	20.51	71.97	0.72
100	104.2	-104.5	2.7156	-569.4	6.81	31.76	56.60	0.57

L'analyse des données représentés dans le tableau III.3, montre clairement que Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur 1 croît (**6.2568** *µA/cm²* - **1.0195** *µA/cm²*), tandis que la résistance de polarisation R_P croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur1, et atteint une valeur maximale de **14520 Ω.cm2** et une meilleur valeur d'efficacité inhibitrice (**R% = 83.71%**) à une concentration inhibitrice de **30 ppm** .

L'ajout du composé 1 au milieu corrosif d'acide sulfurique H_2SO_4 a 0.1 M entraine une modification des valeurs des pentes de Tafel, indiquant que les deux réactions anodique et

cathodique sont affectées. En présence du composé 1, le potentiel de corrosion $\mathbf{E_{corr}}$ augmente à des valeurs plus positives (**-528.8 mV** à **-503.8 mV)** Ensuite, la valeur augmente jusqu'à atteindre la valeur **-569.4 mV**. Ces résultats montrent qu'il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Ce résultat est en conformité avec la littérature [35]; et Selon Ferreira et col. [FER 2004] et Li et col. [LI 2008], si le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur se déplace d'une valeur supérieur à 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur anodique ou cathodique. Dans notre cas, la variation du potentiel ne dépasse pas 40.6 mV. Ce résultat nous amène à dire que le composé 1 est **un inhibiteur du type mixte.**

La courbe intensité-potentiel évolue depuis le domaine cathodique où on constate une diminution du courant jusqu'à une valeur minimale qui correspond au potentiel de corrosion (E_{corr}). Après cette valeur, la zone anodique apparait avec une forte augmentation du courant par rapport à la partie cathodique ce qui traduit l'oxydation du fer.

Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel :

- Un domaine d'activation anodique dû à l'oxydation du fe :

$$\mathbf{Fe \leftrightarrow Fe2+ + 2e-} \qquad \text{(III.6)}$$

- Un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'acide contrôle le processus cathodique :

$$\mathbf{2H^+ + 2e- \leftrightarrow H_2} \qquad \text{(III.7)}$$

Les résultats dans le tableau III.3, montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration de composé 1 comme montre dans la figure III.14 suivante :

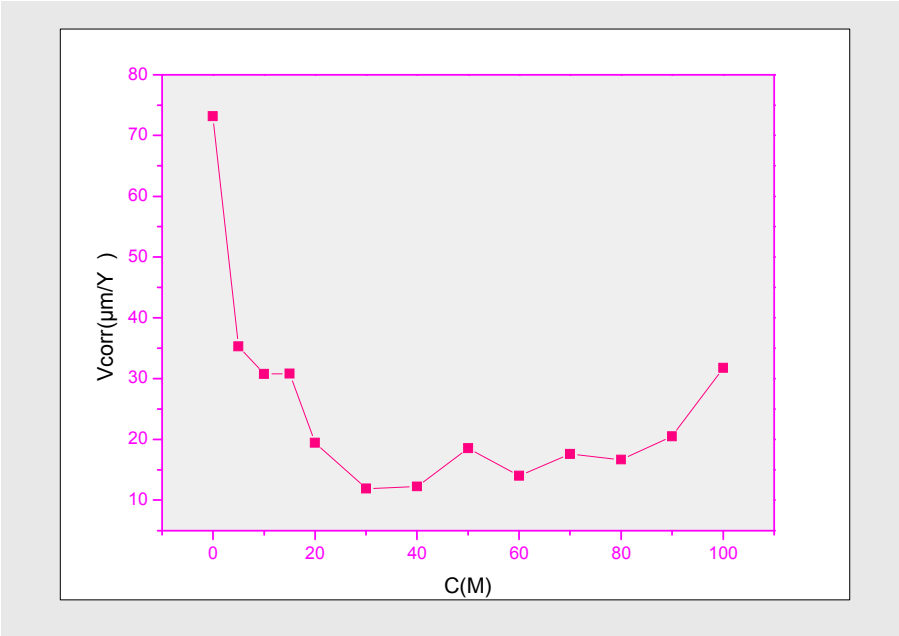


Figure III.14 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1

On remarque que la vitesse de corrosion diminue avec l'ajout de l'inhibiteur 1.

La figure (III.15) représente les valeurs des rendements de l'inhibiteur1 en fonction de ses différentes concentrations

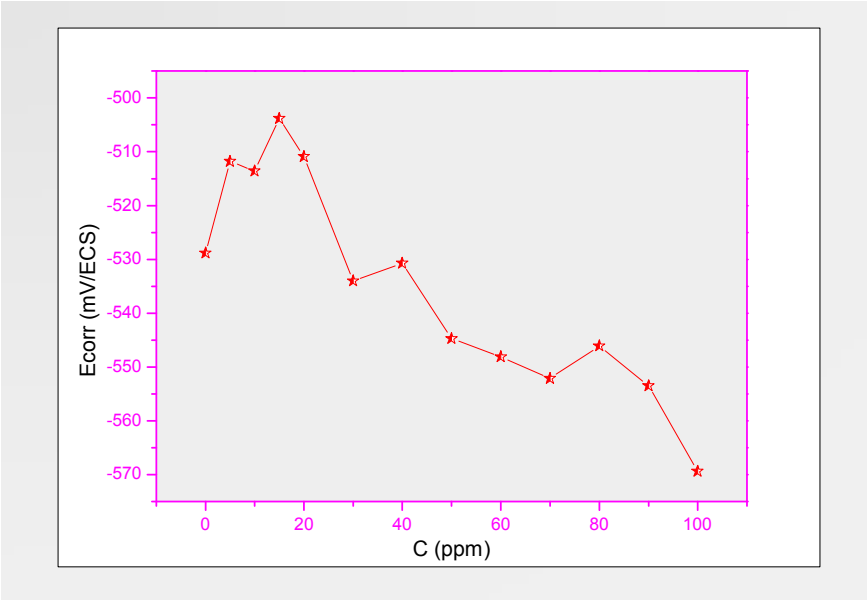


Figure III.15 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1

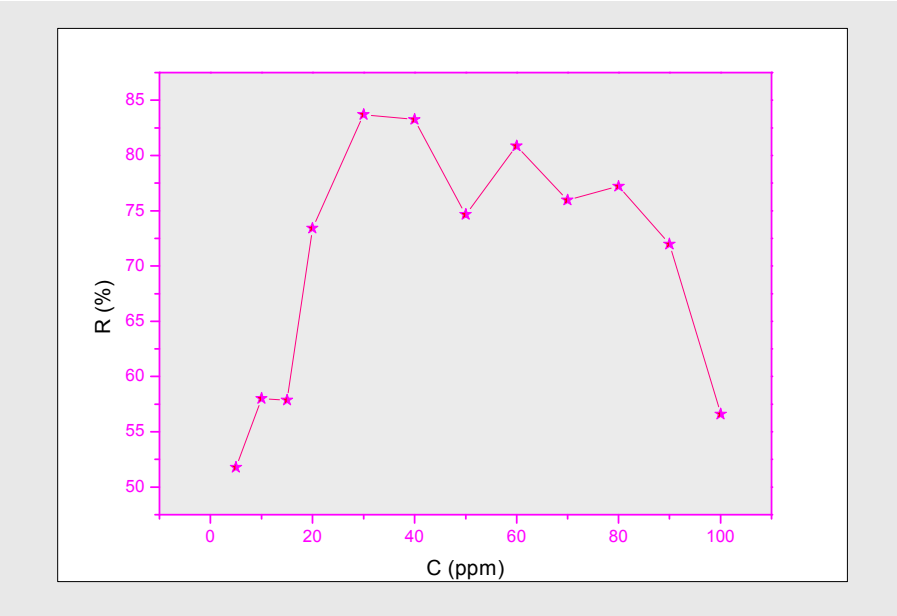


Figure III.16 : La variation de **rendement de l'efficacité inhibitrice** en fonction des différents concentrations de composé 1 sur la corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M

Remarquons que le rendement augmente avec l'augmentation des concentrations jusqu'à la concentration **30 ppm** où atteint une meilleur efficacité inhibitrice **R%** est de **83.71%** , puis sa valeur diminue .

III.6. 3 Tau de recouvrement

A partir de la relation suivante:

$$\theta = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \qquad \text{(III.8)}$$

où:

: Le recouvrement de poids, donné en fonction de taux diminution de v_{coor}.

C : La concentration en M.

: Constante d'équilibre de la réaction de formation de la couche de protection

: L'intensité de courant en [µA/$cm2$] .

i_0:L'intensité maximale de courant en [µ$A/cm2$].

Les résultats sont cités dans le tableau suivant

Tablau III.4 : Les valeurs de la variation de recouvrement (C / recouvrement Θ) calculés pour différentes concentration de composé 1 a température ambiante.

Concentration (ppm)	Recouvrement θ	Concentrations/ Recouvrement
00	-	-
05	0.52	9.62
10	0.58	17.24
15	0.58	25.86
20	0.73	27.40
30	**0.84**	35.71
40	0.83	48.19
50	0.75	66.66
60	0.81	74.07
70	0.76	92.11
80	0.77	103.90
90	0.72	125
100	0.57	175.44

Les résultats du tableau (III.4) Expliquer dans la courbe suivante:

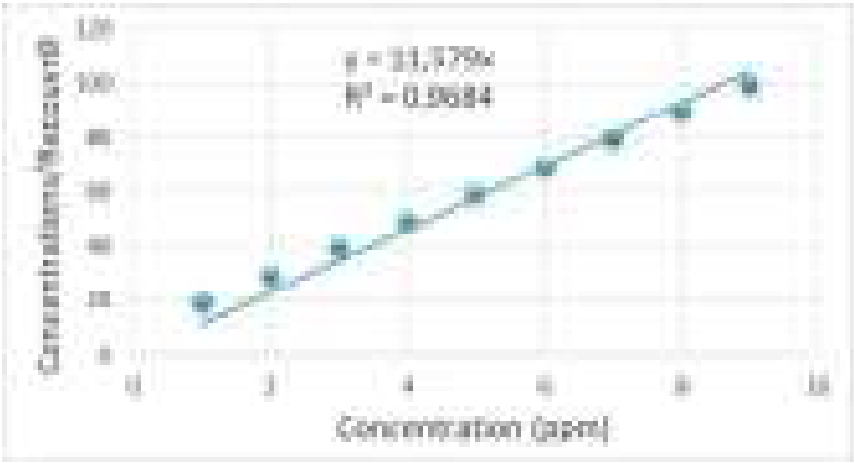


Figure III.17 : La variation de (C /le recouvrement Θ) de corrosion de l'acier XC 70 en l'acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1

III.6. 4 Etude de la corrosion

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la concentration de l'inhibiteur 1 sur la corrosion de l'acier XC70 (l'électrode de travail est un **électrode tournante**) en milieu acide sulfurique H_2SO_4 (0.1M) avec une vitesse de rotation de **1500 tpm** (tours par minute) ; Pour cela la figure (III.18) représente les courbes de polarisation de la corrosion de l'acier XC 70 dans 0,1 M d'H_2SO_4 avec **rotation de 1500 tpm** à différentes concentrations d'inhibiteur1.

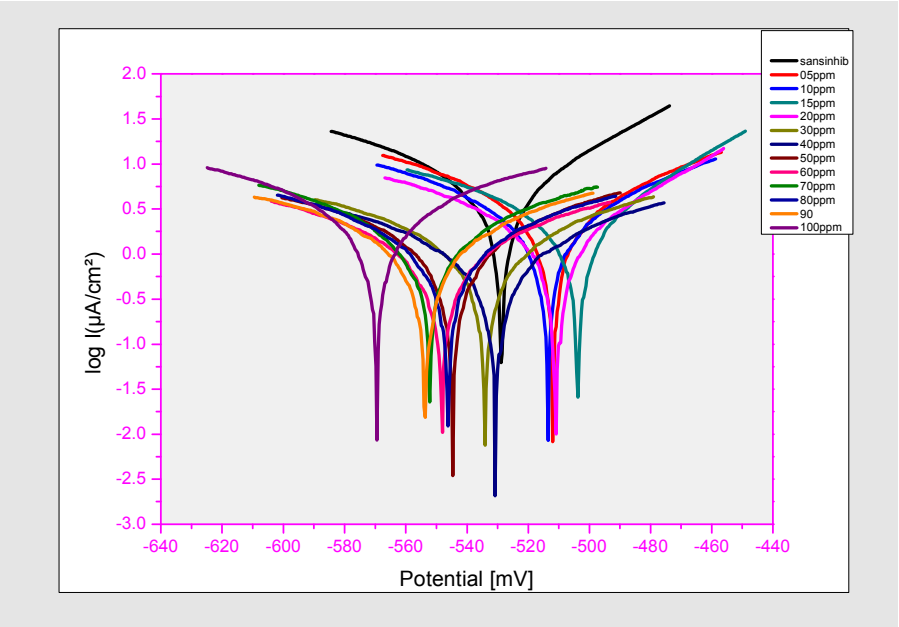


Figure III.18 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1

Le tableau III.5 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (b_c), la pente de tafel anodique (b_a) le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu H_2S0_4 0.1M à température ambiante sont rassemblées dans le tableau III.3. L'efficacité inhibitrice R (%) et le taux de recouvrement (θ) sont donnés par les équations (2 et 3) [5]:

$$R\% = \frac{I^0_{corr} - I_{corr}}{I^0_{corr}} \times 100 \qquad \text{(III.9)}$$

$$\theta = \frac{I^0_{corr} - I_{corr}}{I^0_{corr}} \qquad \text{(III.10)}$$

Où I^0_{corr} et I_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation (déterminer à 20 mV par rapport à E_{corr}) de l'acier XC 70, obtenues par polarisation linéaire dans H_2SO_4 0.1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur , avec une vitesse de rotation de 1500 tpm ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent, sont également reportées dans le tableau (III.5) La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle au courant de corrosion (Cf. Chapitre 2), l'efficacité inhibitrice E (R(%)) est déterminée par la relation suivante :

$$R\% = \frac{R_p^{inh} - R_p}{R_p^{inh}} \qquad \text{(III.11)}$$

Où R_p et R_p^{inh} sont les résistances de polarisation de l'acier sans et avec addition de composé 1.

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. En effet, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, l'ajout de l'inhibiteur en solution H_2SO_4 0.1 M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal

décrite par la réaction : $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton : $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$.

On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [13].

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

$$H^+_{ads} + e^- \rightarrow H_{ads}$$

L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

- Soit purement chimique :

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2 \qquad \text{(Réanction de Tafel)}$$

- Soit électrochimique :

$$H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(Réaction d'Heyrovski)}$$

Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite 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.

Tableau III.5 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H_2SO_4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé1 avec rotation à température ambiante

C (ppm)	*Ba (mV/dec)*	*Bc (mV/dec)*	*Icorr (µA/cm²)*	*Ecorr (mV/ECS)*	*R_p (Ohm.cm²)*	*Vcorr* **(µm/Y)**	*R (%)*	***θ***
00	57.3	-296.0	61.9547	-479.8	275.12	724.6	-	-
05	51.5	-120.6	14.7068	-458.7	850.28	172.0	76.26	0.76
10	53.2	-114.0	12.4773	-461.8	1.02 kohm.cm²	145.9	79.86	0.80
15	52.9	-117.2	12.9741	-444.6	966.31	151.7	79.06	0.79
20	58.7	-131.5	8.0992	-462.2	1.83 kohm.cm²	94.73	86.93	0.87
30	58.1	-98.1	2.0607	-495.8	6.46 kohm.cm²	24.10	**96.67**	**0.97**
40	53.9	-114.8	7.1514	-476.6	1.86 kohm.cm²	83.64	88.46	0.88
50	56.6	-127.6	6.2817	-480.7	2.41 kohm.cm²	73.47	89.86	0.90
60	67.0	-99.7	1.3610	-510.4	12.31	15.91	**97.80**	**0.99**

					kohm.cm²			
70	54.1	-102.1	2.7185	-492.1	5.34 kohm.cm²	31.79	95.61	0.96
80	57.4	-195.9	21.1387	-462.7	798.74	247.2	65.88	0.66
90	48.6	-112.2	8.2134	-465.9	1.57 kohm.cm²	96.06	86.74	0.87

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

- L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H+.

- L'ajout des inhibiteurs fait varier légèrement les valeurs de la pente cathodique bc. Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition des inhibiteurs.

- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, confirmant ainsi le caractère mixte des inhibiteurs avec toutefois une légère tendance anodique

De manière générale, on peut voir qu'en fonction de la concentration les valeurs de Ecorr se déplacent légèrement vers des valeurs plus positives, et qu'au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît, les densités de courant de corrosion (Icorr) diminuent fortement. De plus les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que l'inhibiteur réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H+.

les valeurs de V_{corr}, déterminée pour une durée d'immersion de 30 min, en l'absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations. On constate que V_{con} diminue après addition des composés 1 dans H_2SO_4 a 0.1M.

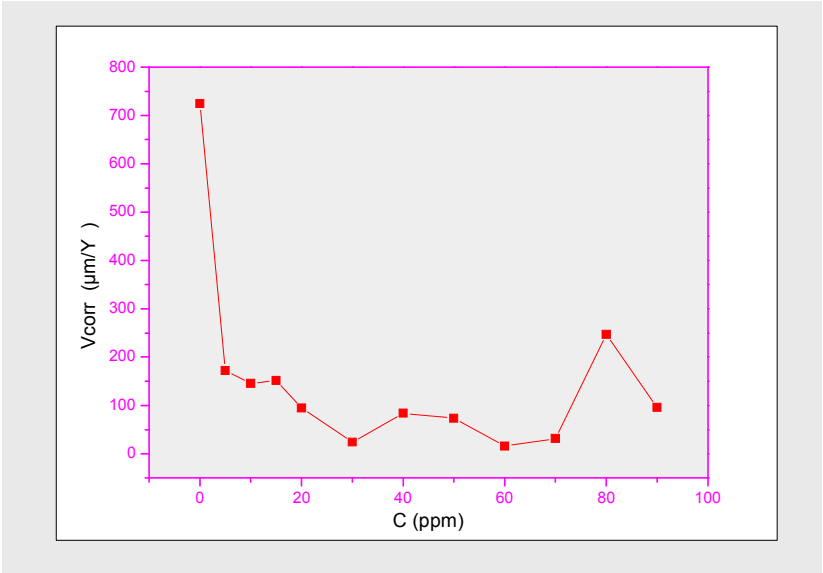


Figure III.19 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide H_2SO_4 0.1 M en fonction de concentration de composé 1 avec rotation de 1500 tpm

La variation de l'efficacité inhibitrice (R) de ces composés avec leur concentration, est reportée sur la figure III.20.

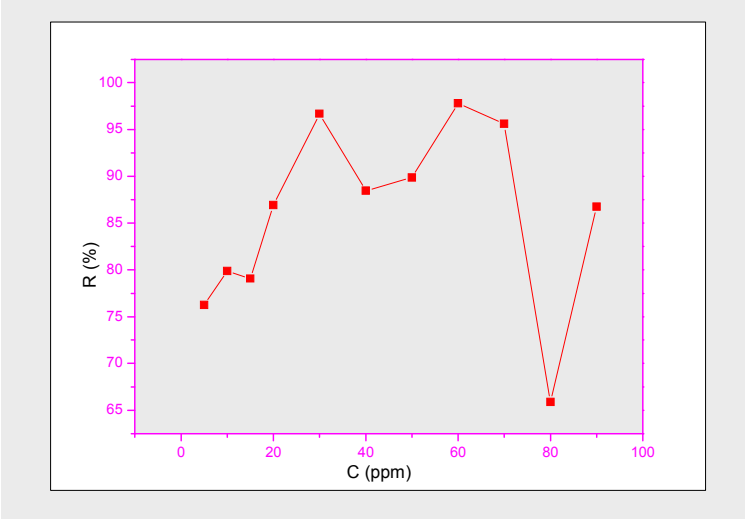


Figure III.20 : La variation de l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide H_2SO_4 0.1 M en fonction de concentration de composé 1 avec rotation de 1500 *tpm*

Cette figure montre qu'il existe, pour le composé1, une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale. Il apparaît, à la concentration de 60 ppm présente une efficacité maximale de 97.80 % .

III.6. 5 Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement ($\boldsymbol{\theta}$) pour différentes concentrations de composé 1; obtenues à partir des courbes de polarisation **(Tableau. III.5)** ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de l'inhibiteur1.

Le tracé de (C/ $\boldsymbol{\theta}$) en fonction de la concentration (C) de l'inhibiteur1 est presque linéaire **(figure. III.21)** indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur 1 sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0.1M se fait selon le modèle d'isotherme **d'adsorption de Langmuir**

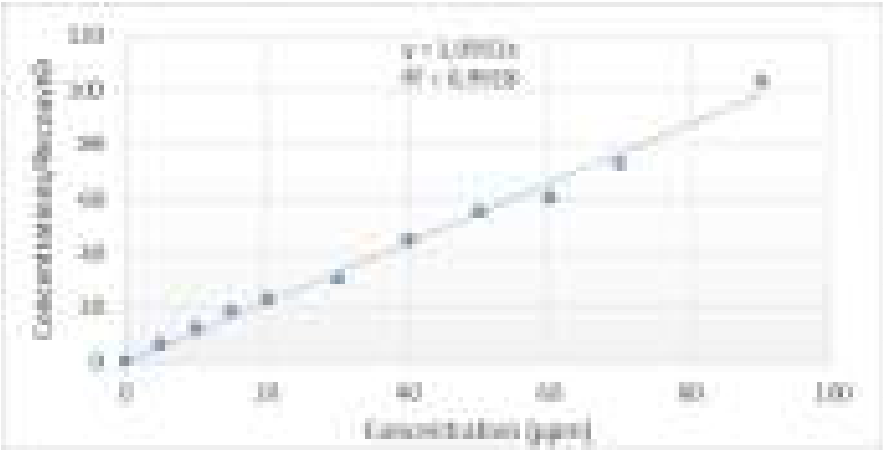


Figure III.21 : La variation de (C /le recouvrement Θ) de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.1 M en fonction de la concentration de composé 1 avec rotation de 1500 tpm

III.6. 5 Effet de la concentration de composé 2

Le tableau III.6 et les courbes de polarisation regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques de corrosion V_{corr}, Rendement , R_p…etc déterminée pour une durée d'immersion de 30 min, en l'absence et en présence de composé 2 à différentes concentrations

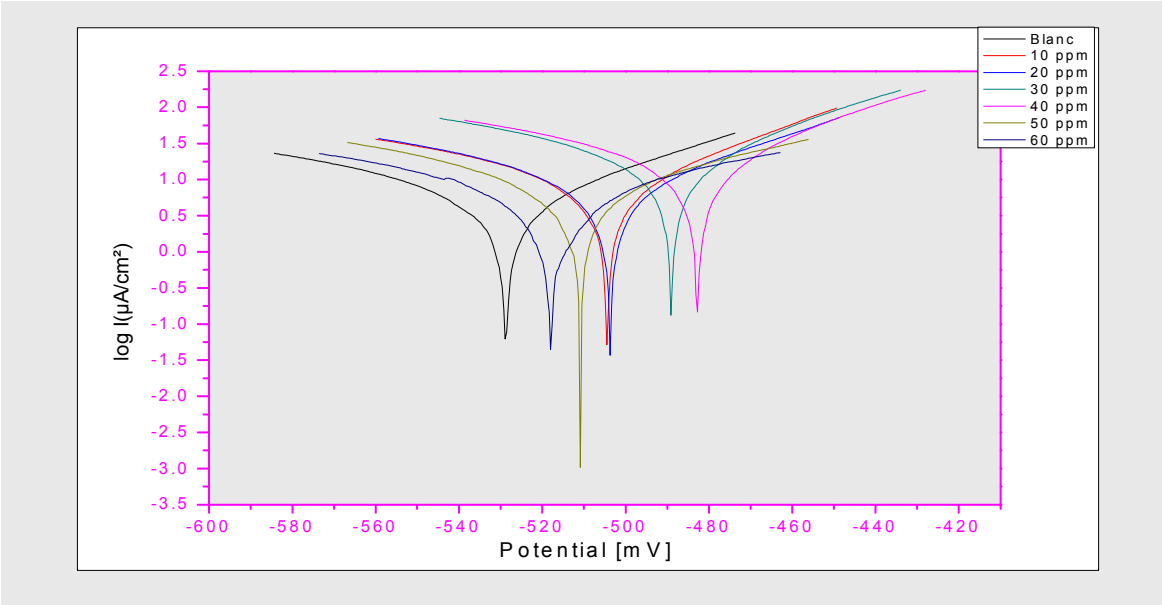


Figure III.22 : Courbes de polarisation de l'acier XC 70 en l'H_2SO_4 0 ,1M en absence et en présence de composé 2 à différentes concentrations

On observe que le tracé des courbes de Tafel contient un domaine de linéarité des branches cathodique et anodique.

Pour confirmer l'inhibition de l'inhibiteur 2 sur la corrosion de l'acier XC 70 dans l'acide sulfurique H_2S0_4 a 0.1 M il faut calculer les paramètres électrochimique et la vitesse de corrosion.

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (R %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.6).

Tableau III.6 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H_2SO_4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé 2 à température ambiante

C (ppm)	*Ba (mV/dec)*	*Bc (mV/dec*	*Icorr (µA/cm²)*	*Ecorr (mV/ECS)*	*Rp (KOhm.cm²)*	*Vcorr* **(µm/Y)**	*R (%)*
00	65.3	-96.9	6.2568	-528.8	2.47	73.18	-
10	56.9	-102.8	10.4342	-504.4	1.49	122.0	-
20	70.0	-110.1	11.5578	-503.7	1.61	135.1	-

30	61.5	-110.4	21.9561	-489.0	715.22 ohm.cm²	256.8	-
40	54.7	-97.1	17.7736	-482.7	796.36 ohm.cm²	207.8	-
50	94.3	-98.6	8.8706	-510.8	1.97	103.7	-
60	90.9	-91.7	5.8964	-518.0	3.52	68.96	5.76

Apres l'étude et les calcules on a remarquons :

1- **L'augmentation** de la densité de courant avec **l'augmentation** de la concentration de l'inhibiteur 2,qui correspond à l'augmentation des valeurs de I_{corr} de **6.2568** *µA/cm²* à **21.9561** ***µA/cm²*** sauf a la concentration **60 ppm** où la densité de courant diminue et atteint une valeur minimum de densité de courant $\mathbf{I_{corr}}$ **= 5.8964** ***µA/cm²***

2- Les valeurs de la **résistance de polarisation diminuent** avec l'**augmentation** de concentration de l'inhibiteur 2, qui correspond à la diminution des valeurs R_p de **2.47** *KOhm.cm²* à **715.22** ohm.cm² sauf a la concentration **60 ppm** où la résistance de polarisation $\boldsymbol{R_p}$ ***augmante*** et atteint une valeur ***maximum*** $\boldsymbol{R_p = 3.52}$ ***KOhm.cm²***

3- L'addition de l'inhibiteur 2 active la vitesse de corrosion et augmente la densité de courant corrosif et diminue la résistance de polarisation sauf à la concentration 60 ppm où il ya un rendement d'inhibition et atteint une valeur presque négligeable **R% = 5.76**

4- A partir de ces résultats, On conclure que **le composé 2 n'est un inhibiteur de corrosion pour l'acier XC 70 en milieu acide H_2SO_4 0.1 M**

III.6. 6 L'effet de la concentration de composé 3 sur la corrosion de l'acier XC 70 en milieu H_2SO_4 (0.1M).

Les courbes de polarisation en absence et en présence de composé 3 à différentes concentrations, en milieu 0,1 M d' H_2SO_4 sont représentées sur la figure(III.23).

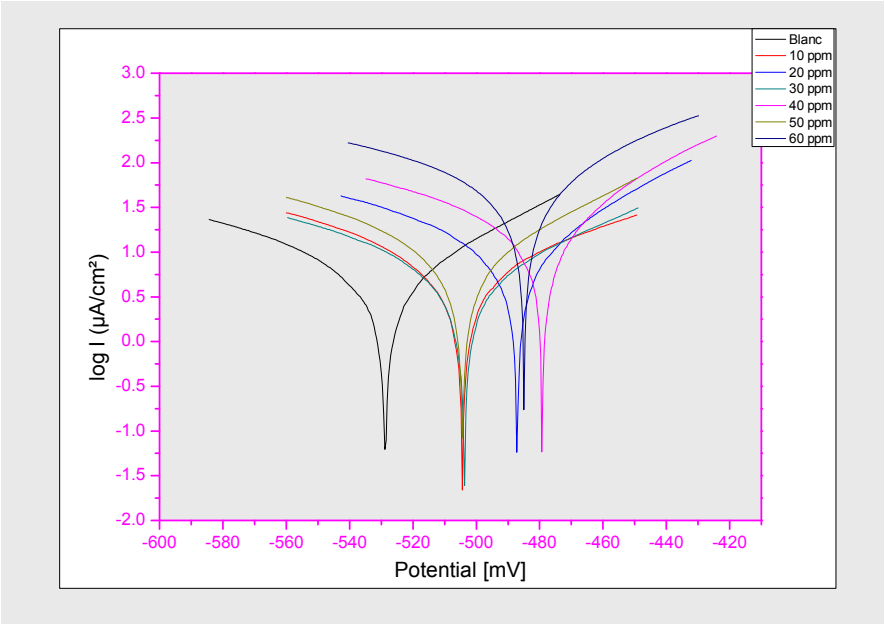


Figure III.23 : Courbes de polarisation de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0,1M en absence et en présence de composé 3 à différentes concentrations

On observe que le tracé de la courbe de Tafel contient un domaine de linéarité des branches cathodique et anodique

Pour confirmer l'inhibition du composé 3 sur la corrosion de l'acier XC 70 dans l'acide sulfurique H_2S0_4 a une concentration de 0.1 M il faut calculer les paramètres électrochimique et la vitesse de corrosion

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (R %) correspondantes sont reportées dans le tableau suivant (III.7).

Tableau III.7 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC 70 dans H_2SO_4 à 0.1M avant et après addition de différentes concentrations de composé 3 à température ambiante

C (ppm)	Ba (mV/dec)	Bc (mV/dec	Icorr (µA/cm²)	Ecorr (mV/ECS)	Rp (KOhm.cm²)	Vcorr (µm/Y)	R (%)
00	65.3	-96.9	6.2568	-528.8	2.47	73.18	-
10	116.0	-106.8	8.3620	-504.4	2.36	97.80	-
20	53.4	-86.4	10.1128	-487.2	1.21	118.2	-
30	81.6	-97.5	6.5259	-503.9	2.58	76.32	-

40	55.2	-112.9	20.8362	-479.1	724.29 ohm.cm²	243.7	-
50	73.7	-102.4	11.7759	-504.4	1.49	137.7	-
60	67.0	-110.8	53.1336	-484.9	284.39 ohm.cm²	621.4	-

Apres l'étude et les calcules on a remarquons :

1- **L'augmentation** de la densité de courant avec **l'augmentation** de la concentration de composé 3,qui correspond à l'augmentation des valeurs de I_{corr} de **6.2568** *µA/cm²* à **53.1336** *µA/cm²*

2- Les valeurs de la **résistance de polarisation diminuent** avec l'**augmentation** de concentration de composé 3, qui correspond à la diminution des valeurs R_p de **2.47** *KOhm.cm²* à **284.39** ohm.cm² .

3- L'addition de composé 3 active la vitesse de corrosion et augmente la densité de courant corrosif et diminue la résistance de polarisation

4- A partir de ces résultats, On conclure que **le composé 3 n'est un inhibiteur de corrosion pour l'acier XC 70 en milieu acide H_2SO_4 0.1 M**

III.6. 7 La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier XC 70 en milieu H_2SO_4 0.1M à température ambiante. Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence 100 KHz – 10mHz et une amplitude de perturbation 10 mV.

III.6. 8 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le composé 1 sans rotation

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu H_2SO_4 0,1 M avant et après l'ajout de différentes concentrations en composé 1 sont représentés sous forme des diagrammes de Nyquist (figure.III.24)

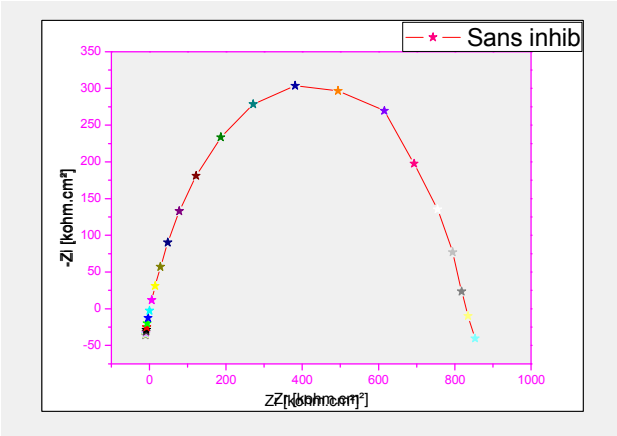


Figure III.24 : Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M

III.6. 9 Circuit équivalent de Randles:

Le circuit équivalent de Randles du système électrochimique étudié inclut une capacité de double couche C_{dc} en parallèle avec une résistance de transfert de chargeR_{tc}, les deux étant en série avec une résistance de solution Rs.

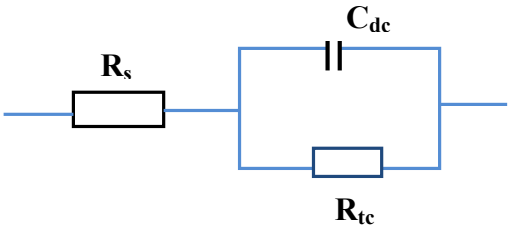


Figure III.25 : Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution

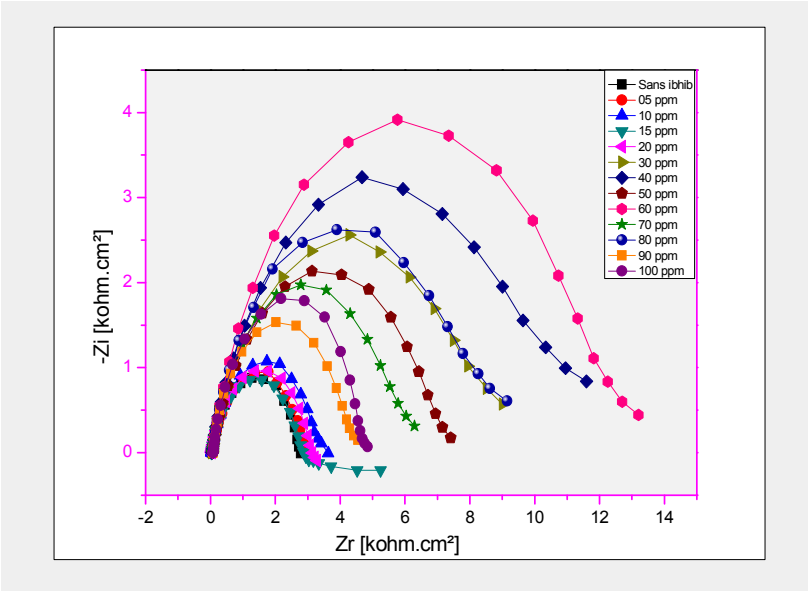


Figure III.26 : Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M sans et avec addition de composé1 à différentes concentrations

Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale [29,30], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [31,32]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [33,35]. Les diamètres des demi-cercles capacitives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réel, tel que suggéré par Haruyama etTsuru [16]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximal (max " − Z) à partir de l'équation [17] :

$$f(-Z''_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_t} \qquad \text{(III.12)}$$

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

$$E\ (\%) = \left(1 - \frac{R_t}{R'_t}\right) \times 100 \qquad \text{(III.13)}$$

Ou ' 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 paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier XC 70 en milieu H_2SO_4 0.1 M avec et sans composé (1) sont regroupés dans le tableau III.8:

L'analyse de ces résultats révèle que:

- Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration du composé 1.

- La capacité de la double couche C_{dl} diminue . cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organique à la surface de l'acier en milieu acide.

Le tableau suivant regroupe quelques paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique de la figure III.26 précédente.

Tableau III.8 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 1.

C(ppm)	E_{eq}[mV]	R_s(ohm.cm²)	R_{tc} (kohm.cm²)	C (µF/cm²)	E(%)
00	-490	31.77	0 .3383	11.75	-
05	-463	21.63	0.9227	6.899	63.34
10	-465	25.62	1.124	5.664	69.90
15	-452	28.68	1.095	5.810	69.11
20	-464	28.18	1.683	3.781	79.90
30	-490	26.29	**3.760**	1.693	**91.00**
40	-477	45.57	2.054	1.937	83.53
50	-482	28.16	2.475	2.571	86.33
60	-471	54.44	2.521	1.577	86.58
70	-495	16.67	3.514	1.132	90.37
80	-468	49.58	1.053	3.775	67.87
90	-470	58.18	2.278	2.794	85.15

La valeur de la résistance de transfert de charge (R_t) obtenue en absence d'inhibiteur témoigne de la dissolution de l'acier dès les premières heures d'immersion et la valeur de la capacité de la double couche est de l'ordre de **11.75µF.cm-2**, ceci est attribué généralement à une couche conductrice de produits de corrosion [110]. L'augmentation en résistance de transfert de charge (R_t) avec la diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) ce qui est en parfait accord avec le pouvoir protecteur qui s'est avéré très satisfaisant à de concentration de 30 ppm. Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires (courbes de polarisation). En effet, nous avons déjà montré que le meilleur comportement a été observé pour l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique de 0.1 M de composé 1 à la concentration **30 ppm** par un rendement de **91 %**, ceci est aussi montré par

les résultats des techniques fréquentielles (les diagrammes d'impédance) ce qui est confirmé par l'augmentation de la résistance du film protecteur R_{tc}(0 .3383 - **3.760** kohm.cm²) et obtenu la meilleure résultat a la concentration 30 ppm $\mathbf{R_{tc}}$**= 3.760** kohm.cm².

La diminution de Q peut être liée à la diminution de la constante diélectrique et/ ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [103-105]. En d'autres termes, en présence d'inhibiteurs, l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface diminue et en changeant la couche d'oxyde, l'influence du procédé d'électrode sur la cinétique, ainsi. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles.

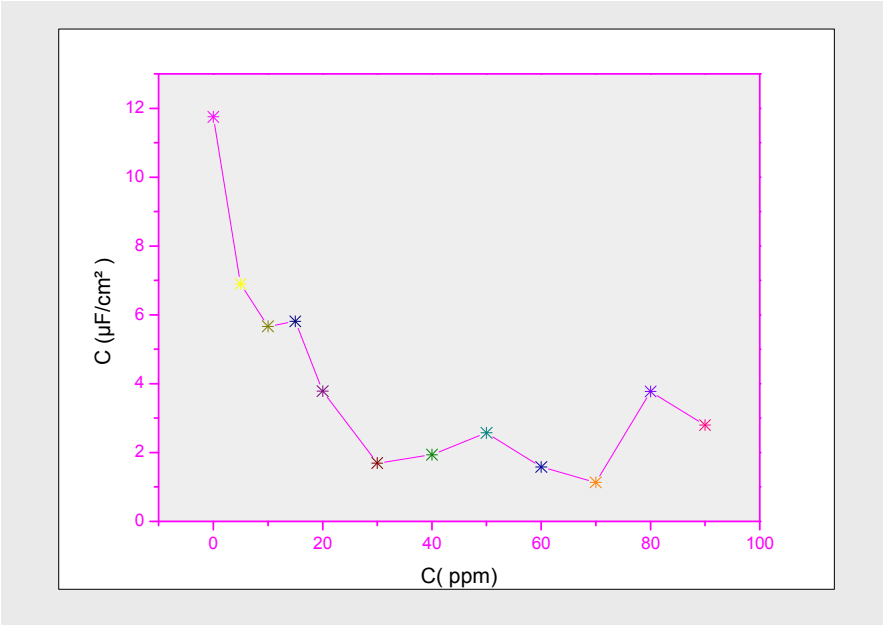


Figure III.27: La variation de la capacité de double couche électrique en fonction de concentration de composé 1 en milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0.1 M

La capacité de double couche électrique diminue avec l'augmentation de la concentration Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires (courbes de polarisation).

nous avons déjà montré dans le tableau précédant III.8 que la meilleure inhibition prend une valeur de **R = 91.00 %** a été observé pour l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique de 0.1 M de composé 1 à la concentration **30 ppm** ,

La figure suivante montre les courbes en repère de Nyquist obtenues pour l'acier XC 70 dans l'acide sulfurique H_2S0_4 0.1 M sans et avec ajout des différentes concentration d'inhibiteur 1.

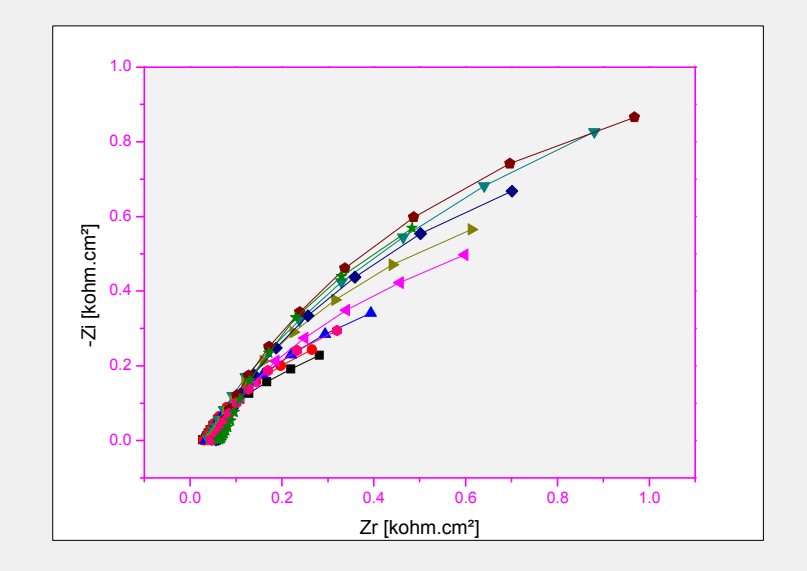


Figure III.28 : Zoom sur les courbes d'impédance électrochimique de Nyquist dans la partie des hautes fréquences pour le composé 1 en 0.1 M d'H_2SO_4

Toutes les courbes sont proches les unes des autres, elles ne donnent pas de véritables informations sur le rôle des paramètres étudiés.

La valeur de la capacité équivalente totale $\boldsymbol{C}$ est donc peut être extraire du fitting de la courbe suivante

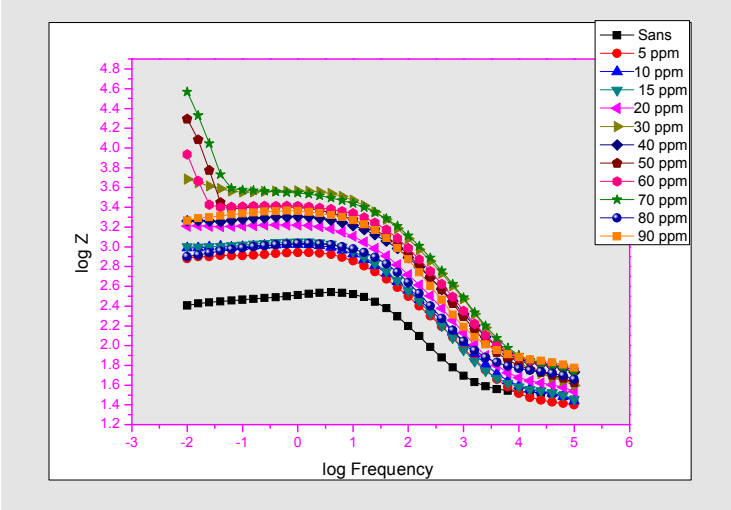


Figure III.29 : Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

Les valeurs des paramètres électriques obtenues par simulation des diagrammes expérimentaux, sont présentées dans le tableau III.9

L'épaisseur de la couche du précipité formée peut être estimée on fait appelle à la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel que indiqué dans la relation suivante:

Alor

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon^{\circ} S}{d} \qquad (\text{III.14})$$

$$d = \frac{\varepsilon\varepsilon^{\circ} S}{C} \qquad (\text{III.15})$$

$$\frac{d}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon^{\circ} S}{C} \qquad (\text{III.16})$$

$$d = \varepsilon\varepsilon^{\circ} S \,.\, \frac{1}{C} \qquad (\text{III.17})$$

$$\frac{d}{\varepsilon} = \text{å}^{\circ}\, S \,.\, \frac{1}{C} = 6.25 \,.\, 10^{-15}\ \frac{1}{C}$$

Tableau III.9 : Paramètres électrochimiques des courbes $logZim = (logf)$ de la corrosion de l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 1.

C ppm	Equation	R^2	C(F)	d /ε (nm)
00	y = 2,39101 - 0,18011*x	0,79596	0.014575984	$4.2878752.10^{-13}$
05	y = 2,79225 - 0,26132*x	0,85417	0.009758466	$6.4118171.10^{-13}$
10	y = 2,87393 - 0,26582*x	0,86554	0.008993079	$6.9497888.10^{-13}$
15	y = 2,88351 - 0,27316*x	0,85962	0.008907336	$7.0166882.10^{-13}$

20	y = 3,06218 - 0,28888*x	0,87326	0.007449934	$8.389336.10^{-13}$
30	y = 3,43217 -0,32999*x	0,87113	0.005145977	**$1.2145409.10^{-12}$**
40	y = 3,1581 - 0,26362*x	0,84881	0.006768539	$9.233898.10^{-13}$
50	y = 3,36478 - 0,34394*x	0,92568	0.005504716	$1.13539.10^{-12}$
60	y = 3,32168 - 0,30316*x	**0,89154**	0.005747157	**$1.0874942.10^{-12}$**
70	y = 3,55763 - 0,36011*x	0,92681	0.00453922	$1.3768885.10^{-12}$
80	y = 2,8751 -0,23086*x	0,82134	0.008982563	$6.957925.10^{-13}$
90	y = 3,18692 - 0,27581*x	0,84968	0.006576254	$9.5038908.10^{-13}$

D'une façon générale on remarque **: L'augmentation** de l'épaisseur avec **l'augmentation** de la concentration de l'inhibiteur1,qui correspond à l'augmentation des valeurs de d /**ε** de **$4.2878752.10^{-13}$(nm)** à **$1.0874942.10^{-12}$ (nm)**

Le coefficient de corrélation (R^2) est proche de 1(>**0,89154**), confirmant la validité du modèle choisi.

III.6. 10 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le compsé 1 avec rotation

La figure (III.30) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier XC 70 en milieu 0.1M d'H_2SO_4 à différentes concentrations de l'inhibiteur1 avec rotation de 1500 tpm après 30 min d'immersion à température ambiante.

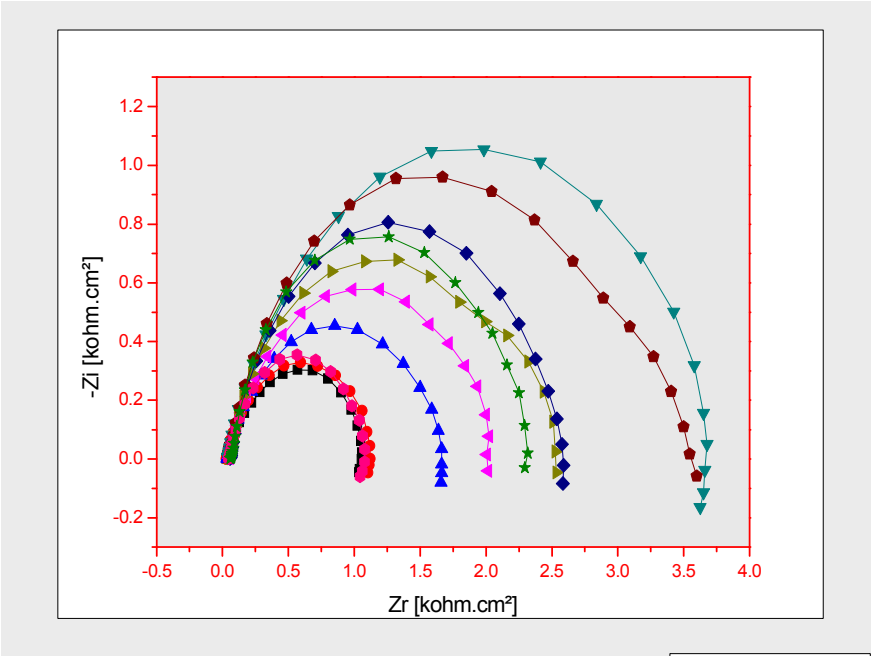


Figure III.30 : Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M avec rotation de 1500 tpm; sans et avec addition de composé1 à différentes concentrations.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale [29,30], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [31,32]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [33,35]. Les diamètres des demi-cercles capacitives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur 1

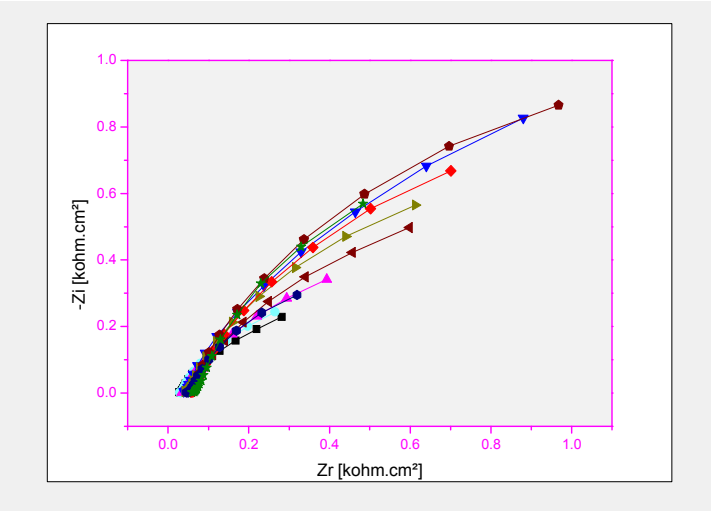


Figure III.31 : Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences pour l'inhibiteur 1 en 0.1 M d'H_2SO_4 avec 1500 tpm

Toutes les courbes sont proches les unes des autres, elles ne donnent pas de véritables informations sur le rôle des paramètres étudiés.

III.6. 11 L'effet des concentrations de composé 1 avec 1500 tpm sur la capacité de double couche électrique de l'acier XC70 en milieu H_2SO_4 0.1M

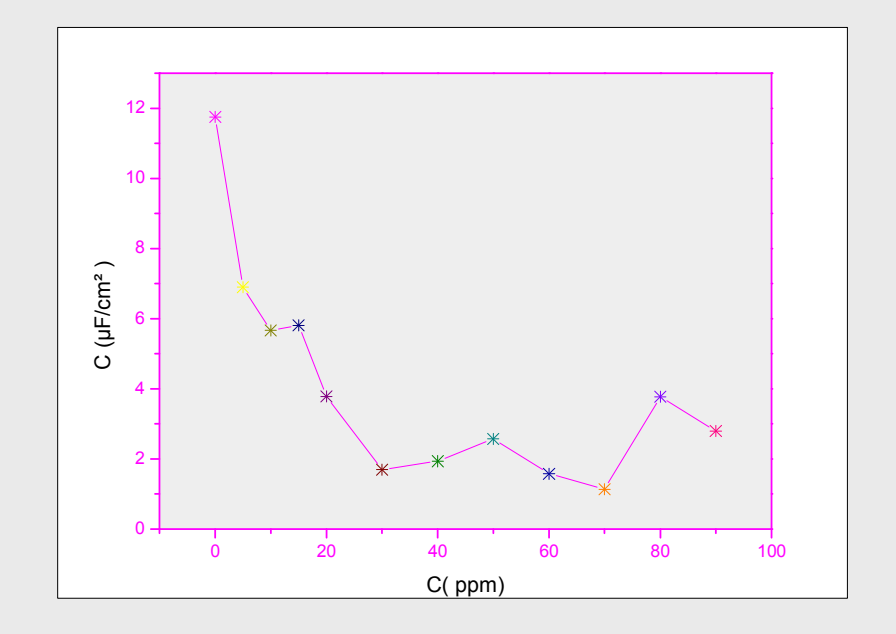


Figure III.32 : La variation de la capacité de double couche électrique en fonction de concentration de composé1 dans L'H_2SO_4 à 0.1 M avec 1500 tpm

La capacité de double couche électrique diminue avec l'augmentation de la concentration Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires (courbes de polarisation).

nous avons déjà montré dans le tableau précédant III-9 que la meilleure inhibition prend une valeur de **R = 91.00 %** a été observé pour l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique de 0.1 M de composé 1 à la concentration **30 ppm** ,

III.6. 12 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le composé 2 dans un milieu H_2SO_4 0.1 M.

La figure (III.33) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier XC 70 en milieu 0.1M d'H_2SO_4 à différentes concentrations du composé 2 après un temps d'immersion et à une température ambiante.

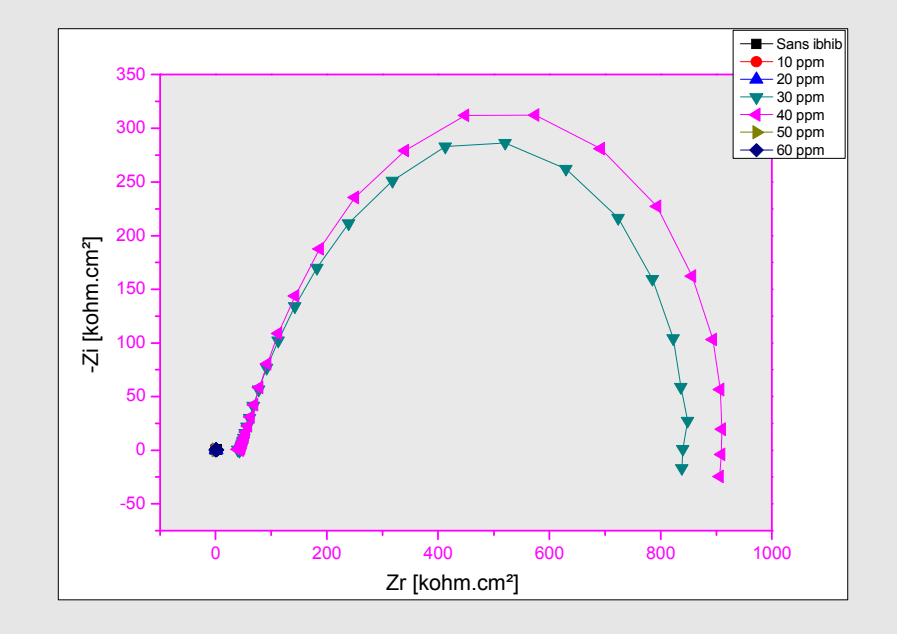


Figure III.33 : Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M sans et avec addition de composé2 à différentes concentrations.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [113], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [101,114].

Tableau III.10 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 2

C(ppm)	E_{eq}[mV]	R_s(ohm.cm²)	R_{tc}(kohm.cm²)	C (µF/cm²)
00	-507.0	25.50	2.760	5.765
10	-504.4	42.48	1.586	15.85
20	-503.7	41.48	1.631	9.757
30	-489.0	44.90	0.9038	17.60
40	-482.7	45.41	0.9815	16.21
50	-510.8	38.50	1.907	13.18
60	-518.0	32.79	2.104	11.95

Le valeur de la résistance de transfert de charge (R_t) obtenue en absence d'inhibiteur témoigne de la dissolution de l'acier dès le première temps d'immersion et la valeur de la capacité de la double couche est de l'ordre de **5.765 µF.cm-2**, ceci est attribué généralement à une couche conductrice de produits de corrosion [110] . La diminution en résistance de transfert de charge $\mathbf{R_t}$ (2.760 – 0.9038 kohm.cm²)) avec l'augmentation de la capacité de la double couche $\mathbf{C_{dl}}$ (5.765 - 17.60) ; Ces résultat montre que ce composé n'est pas un inhibiteur de corrosion pour l'acier XC 70 dans l'acide sulfurique 0.1 M. Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires (courbes de polarisation).

III.6. 13 La spectroscopie d'impédance électrochimique pour le composé 3 dans un milieu H_2SO_4 0.1 M.

La figure (III.34) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier XC 70 en milieu 0.1M d'H_2SO_4 à différentes concentrations du composé 3 après un temps d'immersion et à une température ambiante.

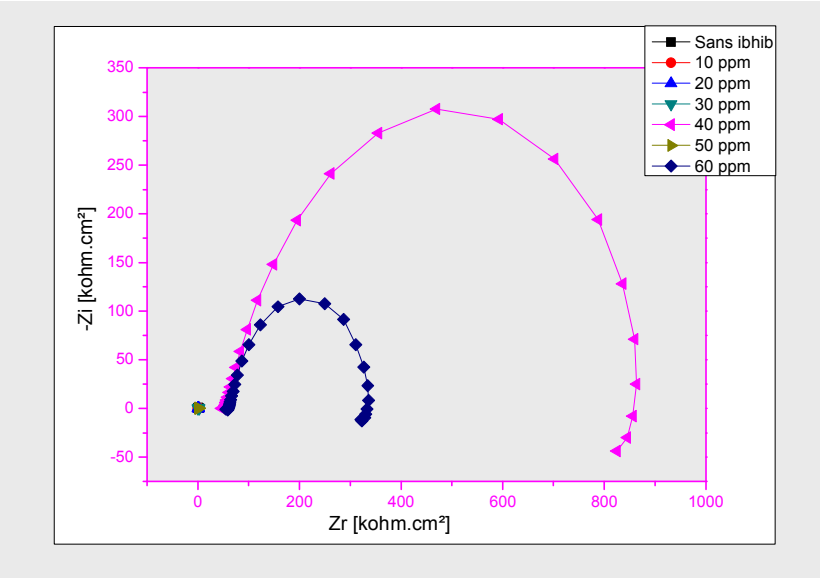


Figure III.34 : Diagrammes d'impédance électrochimique suivant Nyquist de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 0,1 M sans et avec addition de composé 3 à différentes concentrations.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [113], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [101,114].

Tableau III.11: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de composé 3

C(ppm)	E_{eq}[mV]	R_s(ohm.cm²)	R_{tc}(kohm.cm²)	C (µF/cm²)
00	-507.0	25.50	2.760	5.765
10	-504.4	31.08	2.089	12.03
20	-487.2	48.48	1.861	8.548
30	-503.9	39.47	2.698	9.319
40	-479.1	52.61	0.940	10.70
50	-504.4	54.06	1.716	2.317

La valeur de la résistance de transfert de charge (R_t) obtenue en absence d'inhibiteur témoigne de la dissolution de l'acier dès le première temps d'immersion et la valeur de la capacité de la double couche est de l'ordre de **5.765 µF.cm-2**, ceci est attribué généralement à une couche conductrice de produits de corrosion [110]. La diminution en résistance de

transfert de charge $\mathbf{R_t}$ (2.760 – 0.940 kohm.cm²)) avec l'augmentation de la capacité de la double couche $\mathbf{C_{dl}}$ (5.765 - 12.03 µF/cm²) ; Ces résultat montre que ce composé n'est pas un inhibiteur de corrosion pour l'acier XC 70 dans l'acide sulfurique 0.1 M. Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires (courbes de polarisation).

III.6. 14 Interprétation des résultats

La littérature scientifique et technique sur la corrosion contient des descriptions et des listes de nombreux composés chimiques présentant des propriétés inhibitrices. Parmi ceux-ci, très peu sont réellement utilisés. La présence d'anion iodure dans la molécule d'iodure de méthylphosphonium augmente l'inhibition car il contient quatre paires d'électrons libres ainsi qu'un site de coordination, comme illustré à la figure (III.35).

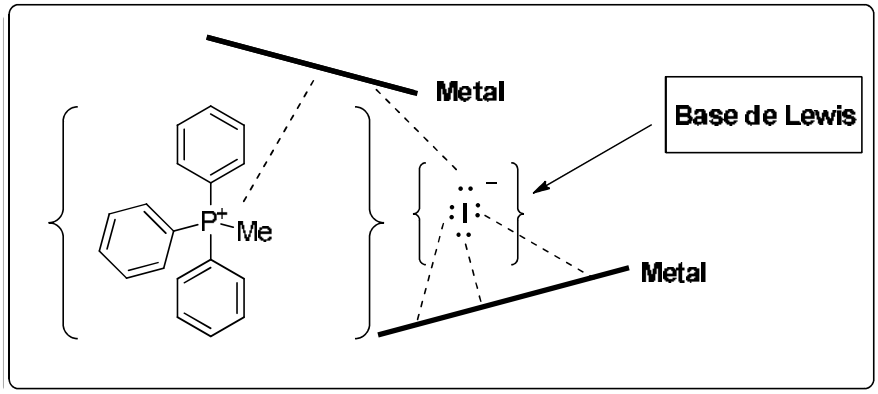


Figure (III.35) : Formation de la couche à la surface du métal par le sel de phosphonium.

Considérant que les sels d'imidazole contiennent un site de Lewis acide qui augmente l'oxydation du métal bien que les deux sels d'imidazole contiennent des bases de Lewis, comme indiqué sur la figure (III.36).

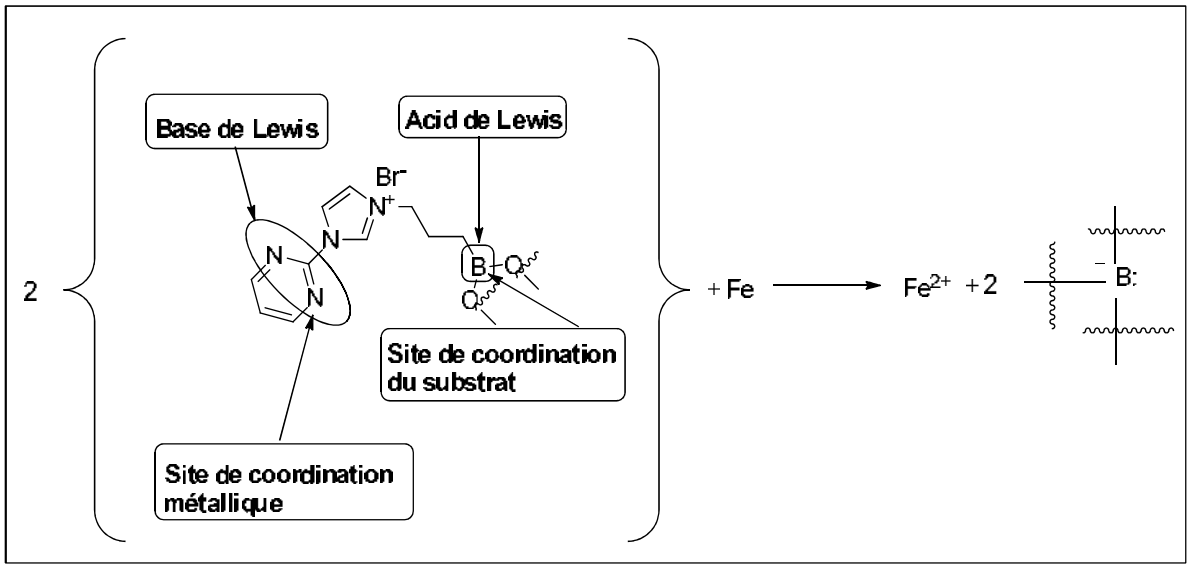


Figure (III.36) : Oxydation du métal par les sels d'imidazole.

III.7 Conclusion

• La vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu agressif H_2SO_4 0.1M diminue avec l'augmentation de la concentration du composé 1. De plus, Le rendement de l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration du composé 1. Par contre pour les composés 2 et 3 La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des composés 2 et 3.

• Les courbes de polarisation montrent que le composé1 est un inhibiteur mixte et qu'il s'adsorbe sur la surface de l'acier XC 70 selon l'isotherme de Langmuir dans le milieu étudié.

Les courbes de polarisation montrent que l' inhibiteur1 mixtes dans les deux cas étudiés sans et avec rotation.

L'inhibiteur1 est plus efficaces en milieu H_2SO_4 0.1 M avec rotation de 1500 tpm que sans rotation.

Les diagrammes d'impédances électrochimiques confirmes les résultats obtenues par les courbes de polarisation.

• Les composés 2 et 3 ne sont pas des inhibiteur de corrosion pour l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique 0.1 M

Références bibliographiques

[1] M. Guerri, L. Sekhri, Chuzel Olivier and Parrain Jean-Luc, Oriental Journal of Chemistry, 2014, 30, 1-8.

[2] M. Guerri, Doctorat en Sciences, University of Kasdi Merbah-Ouargla, In process

[3] D.D. Perrin, W.L.F.; Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: New York, 1988.

[4] S. Sekhri, N.J. J. Lawrence, Soc.Alger Chim. 9 (1) 1999, 33-38.

[5] S. Sekhri, N.J. J. Lawrence, Soc.Alger Chim. 10 (1) 1999, 9-21.

[6] R. Pierre, Roberge Handbook of Corrosion Engineering, New York, 2000

[7] M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, *Brit. Corros. J.* 34 (1999) 220-229.

[8] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel; M. Lagrenée, *J. Appl.Electrochem*. 32 (2002) 671-683.

[9] K.F. Khaled, An electrochemical study for corrosion inhibition of iron by some organic phosphonium chloride derivatives in acid media; *Applied Surface Science*. 230 (2004) 307–318.

[10] M. Al-Noaimi, H. Saadeh, F. Haddad, I. El-Barghouthi, M. El-khateeb, J. Crutchley, J. Polyhedron. 26 (2007) 3675–3685.

[11] A. El-Etre, Journal of Colloid and Interface Sci .314 (2007) 578–583.

[12] A. El-Etre, Mater. Chem. Phys. 108 (2008) 278–282.

[13] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, Matériaux et Techniques, 76 (1988) 36.

[14] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, J. Jama, F. Bentiss, Corros. Sci. 75 (2013)123–133.

[15] F. Xu, J. Duan, S. Zhang, B. Hou, Mater. Lett. 62 (2008) 4072–4074.

[16] A. Silva, E. D'Elia, Corros. Sci. 52 (2010) 788–793.

[17] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, Colloid. Surf. A 312 (2008) 7-17.

[18] Q. Qu, Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y. Liu, Z. Ding, Corros. Sci. 51 (2009) 569–574.

[19] W. Lorentz, F. Mansfeld, Corros. Sci. 31 (1986) 467-476.

[20] M. Hosseini, S. Mertens, M. Ghorbani, M. Arshadi, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 800–808.

[21] L. Xianghong, X. Xiaoguang, D. Shuduan, D. Guanben, Corros. Sci. 87 (2014) 27–39.

[22] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. 49 (2007) 2254– 2269.

[23] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 330–336.

[24] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Corros. Sci. 61 (2012) 1–9.

[25] N. Negma, N. Kandile, E. Badr, M. Mohammed, Corros. Sci. 65 (2012) 94–103.

[26] Q. Zhang, Y. Hua, Electrochim. Acta. 54 (2009) 1881–1887.

[27] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corros. Sci. 42 (2000) 929–940.

[28] M. El Achouri, S. Kertit, H.Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, Prog. Org. Coat. 43 (2001) 267–273.

[29] M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, W. Kamel, Corros. Sci. 69 (2013) 110–122.

[30] M. Motamedi, A. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, Corros. Sci. 70 (2013) 46–54.

[31] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, Corros. Sci. 85 (2014) 352–363.

[32] K. Benchekroun, F. Dalard, J. Rameau, New J. Chem. 26 (2002) 946-952.

[33] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Corros. Sci. 69 (2013) 338–345.

[34] S. Deng, X. Li, X. Xie, Corros. Sci. 80 (2014) 276–289.

[35] E. Cafferty, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 146–154.

[36] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Electrochim. Acta 52 (2007) 6386–6394.

[37] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 6462-6471.

[38] A. Fekry, M. Ameer, Inte. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 7641 -7651.

[39] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, Int. J. Sci. Eng. Res. 4 (2013) 1986–1994.

[40] V. Torres, V. Rayol, M. Magalhães, G. Viana, L. Aguiar, S. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, Corros. Sci. 79 (2014) 108–118.

[41] A. Fouda, A. Eldesoky, A. El-Sonbati, S. Salam, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 1867–1891.

[42] A. Fouda, F. El-Taib Heakal, M. Radwan, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 391–402.

[43] K. Emregu, M. Hayvali, Corros. Sci. 48 (2006) 797–812. [44] A. Kokalj, Electrochim. Acta .56 (2010) 745–755.

[45] A. Musa, R. Jalgham, A. Mohamad, Corros. Sci. 56 (2012) 176–183.

[46] A. Singh, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 152–160.

[47] A. Singh, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 1373–1385.

[48] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 1472–1481.

[49] A. Singh, M. Quraishi, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 1293–1306.

[50] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, Anti-Corros Met Mat.52 (2005) 280-285.

[51] O. Benali, O. Mokhtar, Arab. J. Chem. 4 (2011) 443–448.

[52] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corros. Sci.42 (2002) 127-146.

[53] D. Özkır, K. Kayakırılmaz, E. Bayol, A. Gürten, F. Kandemirli, Corros. Sci. 56 (2012) 143–152.

[54] G. Moretti, F. Guidi, Corros. Sci. 44 (2002) 1995–2011.

[55] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, Corros. Sci. 46 (2004) 387–403.

[56] M. Migahed, H. Mohamed, A. Al-Sabagh, Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 169–175.

[57] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corros. Sci. 76 (2013) 206–218.

[58] X. Xie, E. Lin, Z. Tang, Int. J. Electochem. Sci. 5 (2010) 1018–1025.

[59] M. Morad. Corros. Sci.50 (2008) 436–448.

[60] A. Khamis, M. Saleh, M. Awad, Corros. Sci. 66 (2013) 343–349.

[61] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Corros. Sci. 78 (2014) 260–268.

[62] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani ,P. Crousier, Mater .Chem.Phys . 7 (1982) 587.

[63] K. Mallaiya, R. Subramaniam, S. Srikandan, S. Gowri, N. Rajasekaran, A. Selvaraj, Electrochim. Acta .56 (2011) 3857–3863.

[64] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, Corros. Sci.85 (2014) 352–363.

[65] G. Golestani, M. Shahidi, D. Ghazanfari, App. Surf. Sci .308 (2014) 347–362.

[66] E. Noor, Corros. Sci. 47 (2005) 33–55.

[67] G. Achary, H. Sachin, Y. Arthoba, T. Venkatesha, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 44-50.

[68] A. Anejjar, A. Zarrouk, R. Salghi, H. Zarrok, D. Ben Hmamou, B. Hammouti, B. Elmahi, S. Al-Deyab, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 583–592.

[69] B. Xu, Y. Liu, X. Yin, W. Yang, Y. Chen, Corros. Sci. 74 (2013) 206–213. [70] R. Yıldız, Corros. Sci. 90 (2015) 544–553.

[71] M. Lebrini, M. Lagrene´e, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Corros. Sci. 47 (2005) 485– 505

[72] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemany, J. Millet, B. Normand, Electrochim. Acta. 51 (2005) 1076-1084.

[73] L. Vracar, D. Drazic, Corros. Sci. 44 (2002) 1669–1680.

[74] A. Yuce, G. Kardas, Corros. Sci. 58 (2012) 86–94.

[75] N. Guan, L. Xueming, L. Fei, Mater. Chem. Phys. 86 (2004) 59–68.

[76] I. Obot, N. Obi-Egbedi, Corros. Sci. 52 (2010) 198–204.

[77] R. Villamil, P. Corio, J. Rubim, S. Agostinho, J. Electroanal. Chem. 535 (2002) 75-83.

[78] R. Liu, Y. Qiao, M. Yan, Y. Fu, J. Mater. Sci. Technol. 28 (2012) 1046-1052.

[79] Z. Tianpei, M. Guannan, Corros. Sci. 41 (1999) 1937-1944.

[80] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvand, J. Mater. Sci. Technol.30 (2014) 239-252.

[81] W. Durnie, R. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1751-1756.

[82] X. Li, S. Deng, H. Fu, Corros. Sci. 53 (2011) 302–309.

[83] R. Solmaz, G. Kardas_, M. Culha, B. Yazıcı, M. Erbil, Electrochim. Acta 53 (2008) 5941- 5952.

[84] S. Deng, X. Li, H. Fu, Corros. Sci. 53 (2011) 822–828.

[85] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) 1060-1069.

[86] A. Ali, G. Saeed, U. Rahman, Corros. Sci. 45 (2003) 253–266.

[87] J. Aljourani, K. Raeissi, M. Golozar, Corros. Sci. 51 (2009) 1836-1843.

[88] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Corros. Sci. 47 (2005) 2915–2931.

[89] A. Noor, H. Al-Moubaraki, Mater. Chem. Phys. 110 (2008) 145–154.

[90] S. Safak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, Corros. Sci. 54 (2012) 251–259.

[91] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, Colloids Surf. A .244 (2004) 73–76.

[92] L. Xianghong, S. Deng, F. Hui, M. Guannan, Corros. Sci. 51 (2009) 620–634.

[93] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 3033–3041.

[94] L. Tang, M. Guannan, L. Guangheng, Corros. Sci. 45 (2003) 2251-2262.

[95] T. Zhao, G. Mu, Corros. Sci. 41 (1999) 1937-1944.

[96] A. Flores, O. Olivares, V. Likhanova, A. Dominguez-Aguilar, N. Nava, D. Guzman-Lucero, M. Corrales, Corros. Sci. 53 (2011) 3899–3913.

[97] M. Migahed, M. Hegazy, A. Al-Sabagh, Corros. Sci. 61 (2012) 10–18.

[98] S. Pournazari, M. Moayed, M. Rahimizadeh , Corros. Sci. 71 (2013) 20–31.

[99] X. Li, G. Mu, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1254-1265.

[100] L. Larabi , O. Benali, S. Mekelleche, Y. Harek, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1371–1378.

[101] I. Obot, N. Obi-Egbedi, S. Umoren, Corros. Sci. 51 (2009) 276–282.

[102] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Electrochim. Acta .50 (2005) 3446 - 3452.

[103] K. Khaled, Corros. Sci. 52 (2010) 2905–2916.

[104] G. Gece, Corros. Sci. 50 (2008) 2981–2992.

[105] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, Colloids Surf. A 244 (2004) 73–76.

[106] K. Khaled, Electrochim. Acta 55 (2010) 6523–6532.

[107] T. Libin, M. Guannan, L. Guangheng, Corros. Sci. 45 (2003) 2251-2262. [108] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 1-5.

[109] S. Alaa, Spectrochim. Acta. 58 (2002) 1831-1837.

[110] J. Anacona, T. Martell, I. Sanchez, J. Chin. Chem. Soc. 50 (2005) 375-378.

[111] S. Ðlhan, H. Temel, M. Şekerci, Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem. 32 (2002) 1625-1634.

[112] H. Temel, B. Ziyadanoğullari, H. Alp, I. Aydin, F. Aydin, S.Ilhan, Russ. J. Coord. Chem. 32 (2006) 282-286.

[113] M. Quraishi, R. Sardar, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 425–431.

[114] A. Stoyanova, G. Petkova, S. Peyerimhoff, Chem. Phys. 279 (2002) 1–6.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse a pour objectif de synthétiser des différents sels de phosphonium tels que l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) et Synthèse de sels d'imidazolium tels que imidazolium (4) et (5) et déterminer leurs structures cristallines par des données spectroscopiques, ainsi l'étudier de leurs comportements électrochimiques.

- Dans une première étape, nous avons synthétisé et étudié la structure cristalline des trois nouveaux dérivés, Ces dérivés ont été caractérisés par :

-Les spectres RMN ^{1}H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUCKER AC 400 MHz à 0 °C, et les déplacements chimiques sont rapportés en ppm par rapport à la ligne centrale du singulet pour $CDCl_3$ à 7,26 ppm. Les constantes de couplage (valeurs J) sont rapportées en hertz (Hz) et les multiplicités de spin sont indiquées par les symboles suivants: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet).

-La RMN ^{13}C et le DEPT ont été enregistrés sur le spectromètre BRUCKER AC 100 MHz à 0° C et sont tous rapportés en ppm par rapport à la ligne centrale du triplet pour $CDCl_3$ à 77,16 ppm. Les spectres rapportés sont découplés au proton.

-Les spectres IR ont été enregistrés sur le spectromètre SHIMADZU 830-FTIR en utilisant des pastilles de KBr. Les points de fusion ont été enregistrés sur un appareil à point de fusion de Gallenkamp et ne sont pas corrigés.

-La Chromatographie en couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques de gel de silice précuites 0,25 mm 60F254 achetées auprès de Merck.

- Ensuite, nous avons étudié le comportement électrochimique des différents sels de phosphonium tels que l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) et sels d'imidazolium tels que imidazolium (4) et (5).

- Tout d'abord nous avons étudié la corrosion effectuée par la méthode de droites de Tafel et par la spectroscopie d'impédance électrochimique ; pour l'acier XC 70 dans un milieu d'acide sulfurique seul à différentes concentrations. puis nous avons étudié également, le mode d'action de chaque composé ainsi que l'effet des concentration des composés sur la vitesse de

- Les résultats obtenues, montre que la vitesse de corrosion de l'acier XC 70 en milieu acide sulfurique H_2S0_4 à O.1 M ; sans rotation et avec rotation de 1500 tpm; diminue avec l'augmentation de la concentration de méthyltriphénylphosphonium (8); par contre la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation des concentration d'imidazolium (4) et (5).

- L'efficacité inhibitrice de méthyltriphénylphosphonium (8) contre la corrosion de l'acier XC 70 en H_2SO_4 à 0.1 M sans rotation; est proportionnelle à la concentration de méthyltriphénylphosphonium (8) et atteinte un maximum de **83.71**% à C = 30 M; pour le même composé à l'état de rotation de 1500 tpm; L'efficacité inhibitrice atteinte un maximum de 97.80 à C = 60 M.

- nous avons constaté que l'iodure de méthyltriphénylphosphonium (8) est un inhibiteur très efficace dans les cas sans rotation et avec rotation de 1500 tpm

- Les courbes de polarisation, montrent que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte.

- Le tracé de (C/ $\boldsymbol{\theta}$) en fonction de la concentration (C) indiquant que l'adsorption de méthyltriphénylphosphonium (8) sur la surface de l'acier XC 70 en milieu H_2SO_4 0.1M se fait selon le modèle d'isotherme **d'adsorption de Langmuir**

- d'autre coté, l'étude électrochimique confirme que les composés d'imidazolium (4) et (5) ne sont pas des inhibiteurs contre la corrosion de l'acier XC 70 en l'acide sulfurique O.1 M , Au contraire, ce sont des oxydants très forts et augmentent la vitesse de corrosion de l'acier .