

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de MASTER

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *Chimie*

Option : *Chimie inorganique*

Par:

BEN GUETTACHE Meriem

THEME

Etude de l'énergie d'adsorption de quelques molécules à base d'amine sur la surface du cuivre

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. KADIRI Cheikh	M. A. A	Président
Mme. AMI Yasmina	M. A .B	Examinatrice
Mr.BOURZEG Mohamed Tahar	M.A.B	Examineur
Mr. HAMDI Ahmed	M. A. A	Encadreur

Année Universitaire 2014/2015

Remerciement

*Nous remercions avant tout **ALLAH** tout puissant, de nous avoir guidés durant toutes les années d'études et de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.*

Nous voudrions exprimer toute notre gratitude à nos parents pour leur sacrifice, leur patience et leurs encouragements.

*Nos plus vifs remerciements à notre **Mr. Hamdi AHMED** professeur en chimie à l'université de Laghouat pour qui a accepté de nous guider dans ce travail, nous ont soutenus et pour l'aide précieux et conseils judicieux que nous a prodigués durant la réalisation de ce mémoire avec une patience sans égale.*

*Je remercie également les membres du jury de ce mémoire, **Mr. Kadiri Cheikhet Mme. AMI Yasmina, Mr. Bourzeg Mohamed Tahar** d'avoir rapportés ce travail, et de l'avoir examinés.*

Enfin, nous tenons à exprimer notre très reconnaissance et ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail

Merci infiniment

Meriem

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mon père et à ma mère, depuis mes premiers pas à l'école, vous ne vous êtes jamais lassé de me relater l'importance des études. Vous m'avez toujours incité à être Assidue, excellente. Votre affection sans limite m'a accompagné tout au long de la Réalisation de cet œuvre. Je ne pourrai jamais vous en remercier assez. Puisse ce Travail vous combler de joie et d'espoir. Qu'Allah vous garde longtemps parmi nous.

A mon frère et mes sœurs : Nadir, Iman et Wissal.

A toute la famille Benquettache et Benghouini

A tous mes proches, surtout tante aicha

A mon cher fiancé : B.Mouhamad

A mes amis : fatima, Alia, Hamida, Mimi, Zohra, Massauda, Amina, Fatima, Sara, Amal, Kḥadija, chaima, Azza, Kḥiara, Meriem

Tous mes enseignants

A toute la promotion de chimie 2015



Liste des figures

Figure I.1: corrosion localisée (a), et corrosion uniforme (b)	5
Figure I.2 : Différentes formes de la corrosion localisée.....	5
Figure I.3 : Diagramme de Pourbaix pour le système Cu-H ₂ O à 25	8
Figure I.4: Classement des inhibiteurs de corrosion	10
Figure I.5 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	11
Figure I.6: Formation des couches barrières	12
Figure I.7: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique.	13
Figure II.1: Détermination du courant où potentiel de corrosion par la méthode des droites de Tafel..	19
Figure II.2: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.	20
Figure II.3 : Photo de l'électrode de travail de cuivre	22
Figure II.4: Schéma d'un échantillon enrobé représentant l'électrode de travail.....	23
Figure II.5: Potentiostat PGP 201	23
Figure II.6 : Polissage mécanique	24
Figure II.7: Dispositif Expérimental de la technique Potentiostatique.....	24
Figure II.8 : Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à la température ambiante	25
Figure II.9 : Courbes de polarisation du Cuivre dans HCl à 0.5 M en absence et en présence de la Thiourée à différentes concentrations.	27
Figure II.10 : Courbes de polarisation du Cuivre dans HCl à 1 M en absence et en présence de l'EDTA à différentes concentrations.....	29
Figure II.11 : Courbes de polarisation du Cuivre dans HCl à 1 M en absence et en présence de la Na-SCN à différentes concentrations	31
Figure II.12 : Courbes de polarisation du Cuivre dans HCl à 0.5 M en absence et en présence de l'Urée à différentes concentrations.....	33
Figure II.13 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de cuivre dans 0.5N HCl en présence l'inhibiteur à différentes concentration, obtenu à température ambiante par Polarisation potentiodynamique et régression linéaire.....	36
Figure III.1 : Interface du logiciel « Materials Studio 7.0 ».....	39
Figure III.2 : Courbes d'optimisation d'énergies des molécules d'inhibiteurs étudiés : Tu, Ur, Na-SCN, EDTA, avant de mettraient en contact avec la surface du cuivre (110).	44
Figure III.3 : Courbes d'énergie totale et l'énergie distribution de Tu	46
Figure III.4 : Densités de sites d'adsorption préférentiels du Tu sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption	47
Figure III.5 : Courbes d'énergie totale et l'énergie distribution d'urea	47

Figure III.6 :Densités de sites d'adsorption préférentiels d'Ur sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption	48
Figure III.7 : Courbes d'énergie totale et l'énergie distribution du Na-SCN(a).....	48
Figure III.8: Densités de sites d'adsorption préférentiels du Na-SCN(a) sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption	49
Figure III.9 : Courbes d'énergie totale et l'énergie distribution du Na-SCN(b)	49
Figure III.10 :Densités de sites d'adsorption préférentiels du Na-SCN(b) sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption	50
Figure III.11 : Courbes d'énergie totale et l'énergie distribution d'EDTA.....	50
Figure III.12 :Densités de sites d'adsorption préférentiels d'EDTA sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption	51
Figure III.13: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs	56

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	14
Tableau I.2: Quelques inhibiteurs de la corrosion spécifique pour le cuivre	17
Tableau II.1 : les inhibiteurs étudiés	21
Tableau II.2 : Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre à différentes concentrations de HCl et à température ambiante.	27
Tableau II.3: Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur Thiourée à température ambiante.....	28
Tableau II.4: Paramètres électrochimiques de la corrosion de cuivre dans HCl 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur l'EDTA à température ambiante.....	30
Tableau II.5 :Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur Na-SCN à température ambiante.....	32
Tableau II.6: Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur urée à température ambiante	33
Tableau II.7 : Valeurs de θ	35
Tableau II.8 : Valeurs des énergies d'adsorption.....	36
Tableau III.1: Energies du Tu	47
Tableau III.2: Energies d'Ur	48
Tableau III.3: Energies du Na-SCN(a).....	49
Tableau III.4: Energies du Na-SCN(b)	50
Tableau III.5: Energies d'EDTA.....	51
Tableau III.6: Energies d'adsorption kJ/mol	53
Tableau III.7: Energies HOMO et LUMO des molécules étudiées.....	58

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1.Introduction	3
I.2.Définition de corrosion.....	3
I.3.Facteurs de corrosion	4
I.4.Les différents types de corrosion	4
I.5.Les formes de la corrosion	4
I.6.Généralités sur les mécanismes de corrosion	6
I.7.Corrosion de cuivre en milieu chlourur	6
I.8.Diagramme de Pourbaix du cuivre	7
I.9.Lutte contre la corrosion	9
I.9.1.Les inhibiteurs de corrosion	9
I.9.2.Définition	9
I.9.3.Propriétés de l'inhibiteur de corrosion	9
I.9.4.Conditions d'utilisation.....	10
I.9.5.Classification des inhibiteurs	10
1. Par domaine d'application.....	11
2.Par réaction partielle.....	11
3. Par mécanisme réactionnelle	12
I.10.Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.....	12
I.11. l'adsorption	13
I.10.1.Définition l'adsorption	13
I.10.2.Causes et types d'adsorption	13
a)-Physisorption.....	13
b)-Chimisorption	14
I.10.3.Isothermes d'adsorption	15
I.10.4.Energie libre d'adsorption.....	15
Chapitre II: Calcul de l'énergie d'adsorption par méthode expérimentale	
II.1.Introduction	18
II.2.Conditions expérimentales.....	18

II.2.1..Evaluation de corrosion Par des méthodes electrochimique	18
II.2.2.Produits chimiques.....	21
II.2.3.Matériels	22
II.2.4. Dispositif électrochimiques.....	22
II.3. Procédure expérimentale.....	23
II.3.1Préparation des solution (électrolytes).....	23
II.3.2.Préparation des electrodes.....	24
II.4. Resultats et discussion	25
II.4.1.Courbes de polarisation	25
1. Influence de la concentration de HCl	25
2.Etude l'inhibition de la corrosion de cuivre par la thiourée a la température ambiante	27
3.Etude l'inhibition de la corrosion de cuivre par l' EDTA a la température ambiante	29
3.Etude l'inhibition de la corrosion de cuivre par la Na-SCN a la température ambiante	31
3.Etude l'inhibition de la corrosion de cuivre par l'urée a la température ambiante	33
II.4.2.Calcul de l'énergie d'adsorption par méthode expérimentale.....	34
II.4.2.1.Tracé de l'isotherme d'adsorption	35
II.5.Discussion	37
Chapitre III: Calcul de l'énergie d'adsorption par méthode simulation	
III.1 Introduction	38
III-2-Partie A : Simulation Monté Carlo	38
1.Matériels et méthodes.....	38
1.1.Logiciel utilisé.....	38
a) Détection des sites d'adsorption sur un substrat (principe de calcul)	40
b) Les champs de force (Forcefields)	40
c) Avantages de la méthode.....	40
b) L'expression de l'énergie	41
2. Resultats et discussion	42
2.1. Détails sur le calcul.....	42
2.2. Procédure expérimentales de la simulation	43
-Optimisation géométrique	44

2.3. Calcul de l'energie d'adsorption	46
2.4. Discussion	52
III.3.Partie B: Modélisation moléculaire et calcul de l'énergie des orbitales frontières	53
1.Définition de DMol3.	54
2.Fonctionnalité.....	55
3.Les taches de DMol3	55
4.Les avantages de DMol3	55
5.Calcul de l'energie des orbitales frontières	56
6. Resultats et discussion	57
Conclusion générale.....	59
Résumé	

Références bibliographique

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est un problème constant dans les systèmes métalliques; il se pose aussi bien dans les ménages que dans le transport, l'agriculture, les industries...etc. La corrosion conduit assez souvent à des accidents (ruptures de pièces), des contaminations (réseau de distribution d'eau potable), des dysfonctionnements dans les systèmes électriques et électroniques (circuits intégrés). Ce phénomène qui résulte des interactions physico-chimiques intervenant entre le métal et son environnement conduit à une dégradation de la fonction du métal, du milieu environnant et du système technique dont ils font partie : la résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau, elle dépend essentiellement du milieu environnant. La maîtrise des problèmes de corrosion passe tant par un choix judicieux des matériaux que par un contrôle rigoureux de la composition chimique du milieu. Les solutions acides, largement utilisés dans le nettoyage industriel, de l'acide détartrage, décapage à l'acide, et puits de pétrole acidification, exigent l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion pour empêcher l'attaque de la corrosion sur des matériaux métalliques [1].

D'une manière générale, pour chaque matériau 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. Le cuivre est l'un des métaux ayant une grande gamme d'applications à cause de ses propriétés mécaniques, thermiques, de sa bonne conductivité électrique,... Il résiste à l'atmosphère et à bon nombre de produits chimiques.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibiteur de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par : l'étude des isothermes d'adsorption.

La simulation est un outil utilisé par les chercheurs pour calculer l'énergie d'adsorption des molécules sur une surface active dans plusieurs domaines [2].

Dans ce travail nous avons utilisé la simulation par des calculs numériques pour calculer l'énergie d'adsorption de quelques molécules organiques sur la surface du cuivre et par conséquent ces calculs nous permettent de déterminer l'inhibiteur le plus efficace et le mécanisme d'inhibition.

Introduction générale

Notre travail, intitulé « **Etude de l'énergie d'adsorption de quelques molécules à basse d'amine sur la surface du cuivre** », s'inscrit dans cette optique. Il s'articulera autour de trois grands chapitres :

- Le premier traitera des rappels théoriques et bibliographiques ;
- Le deuxième est calcul de l'énergie d'adsorption par méthode expérimentale (isotherme de la Langmuir) à partir des résultats obtenus par des méthodes électrochimique et les relations entre l'efficacité inhibitrice, le taux de recouvrement et l'énergie d'adsorption ;
- Le dernier est calcul de l'énergie d'adsorption par simulation. Nous avons étudié manier plus détaillée (au niveau moléculaire), En réalisant une simulation de l'adsorption des molécules du logiciel « Materials Studio 7.0 ».

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion et nous en dégagerons des perspectives.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Introduction

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau (métal, céramique, polymère) avec son environnement qui résulte de la consommation du matériau ou en dissolution dans le matériau d'un composant de l'environnement. Souvent, mais pas nécessairement, des résultats de corrosion dans des effets préjudiciables à la l'utilisation de la matière considérée. Exclusivement procédés physiques ou mécaniques, comme la fusion ou l'évaporation, à l'abrasion ou la rupture mécanique ne sont pas inclus dans la corrosion à long terme [3]. En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [4].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [5].

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est définie [6] comme une « interaction physico chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ». Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique ; on notera que ces zones peuvent parfois se superposer.

Donc, la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton,etc.) avec son environnement agressif. Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par :

- L'atmosphère
- Les milieux liquides (solution aqueuse organique, métaux fondus, etc....).

- Les gaz
- Les sels,.....etc.

I.3.Facteurs de corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants.

- Facteurs du milieu corrosif : concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [7,8]

I.4.Les différents types de corrosion :

La corrosion peut être de différentes natures :

- **Corrosion chimique (sèche) :**

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal, phase, et son environnement en phase liquide ou gazeuse.

- **Corrosion biochimique (bactérienne) :**

Correspond l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées et sur les coques bateau.

- **Corrosion électrochimique (humide) :**

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte, il y a alors formation de piles et un courant électrique est induit entre des parties métalliques qui jouent le rôle de microanodes et d'autres parties, les microcathodes. [9]

I.5.Les formes de la corrosion :

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : Ainsi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion uniforme, de la corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion intergranulaire. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

○ **Corrosion uniforme (généralisée):**

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [10].

○ **Corrosion localisé :**

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse ,matériau bimétallique...etc) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [11].

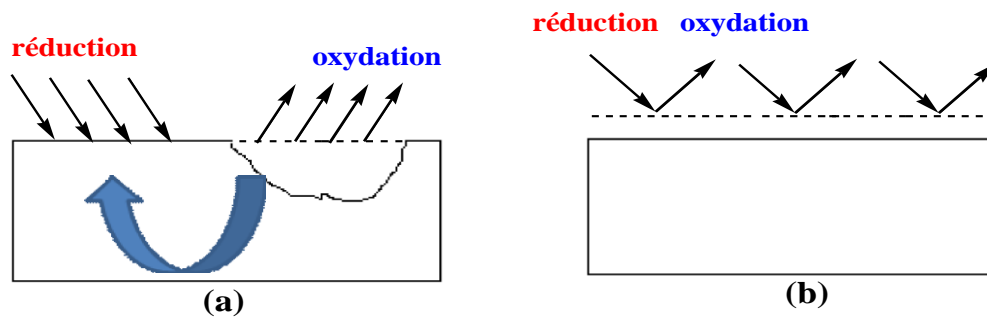


Figure I.1: Corrosion localisée (a), et corrosion uniforme (b) [12]

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

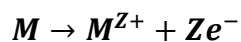
Corrosion localisée	
Macroscopique	Microscopique
Corrosion galvanique	Corrosion inter cristalline
Corrosion par piqûres	Corrosion sélective
Corrosion-érosion	Corrosion sous contrainte
Corrosion cavitation	Corrosion sous fatigue
Corrosion par crevasses	Fragilisation par l'hydrogène
Corrosion filiforme	
Frottement-corrosion	

Figure I.2 : Différentes formes de la corrosion localisée [13]

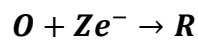
I.6. Généralités sur les mécanismes de corrosion

Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique, en milieu aqueux, ont la même origine qui est de nature électrochimique. Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- ✓ Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- ✓ Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [14]. Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- ✓ corrosion du métal,
- ✓ immunité du métal,
- ✓ passivité du métal,
- ✓ recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudier le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [14].

I.7. Corrosion de cuivre en milieu chloruré

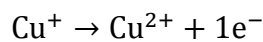
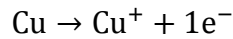
➤ Milieu HCl :

La participation directe des ions chlorure dans les réactions électrochimiques de corrosion est également probable. Pour le cuivre et ses alliages les anions chlorure forment des complexes insolubles. Dans le cas des ions hydroxyle, les espèces de passivation stables ont tendance à produire, ce qui entraîne en outre la stimulation de l'attaque corrosive. Sur cette base, les métaux tel que le zinc et le cuivre, dont les sels chlorure ont tendance à être moins solubles que ceux du fer, et ceci est cohérent avec l'expérience pratique [15].

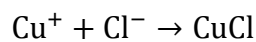
➤ **Mécanismes de dissolution de cuivre en milieu HCl :**

La présence des ions chlorure dans le milieu peut conduire à la formation des complexes notamment le complexe CuCl_2^- suivant les réactions:

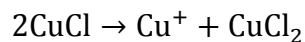
Le processus de dissolution du cuivre (à la corrosion anodique réaction) à de faibles surtensions fonctionne selon les étapes suivantes [16]:



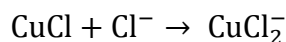
Où le Cu^+ est une espèce adsorbée monovalents de cuivre sur la surface de l'électrode. En milieu corrosif en présence d'ions complexant tels Cl^- comme le processus de dissolution de Cu par un procédé en deux étapes Mécanisme de réaction. Au cours de la première étape, le cuivre est ionisé sous l'influence de l'ion Cl^- , ce qui donne CuCl adsorbé à l'électrode



Ce dernier peut se transformer en CuCl_2 selon la réaction :



où se dissout avec la formation du complexe CuCl_2^- :



I.8. Diagramme de Pourbaix du cuivre

Le cuivre est un métal relativement noble. En comparaison avec d'autres alliages résistants à la corrosion, le cuivre et ses alliages présentent une performance unique. Cela peut s'expliquer en partie par le diagramme de Pourbaix pour le système Cu-H₂O à 25°C [17].

Pourbaix [18] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Ainsi le diagramme potentiel-pH du cuivre fait apparaître trois domaines (figure I.3) :

- **Un domaine de corrosion** : en milieu acide, le diagramme prévoit la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite par dismutation en ions cuivriques Cu^{2+} , tandis qu'en solutions alcalines, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite HCuO_2^- ou cuprite CuO_2^{2-} ;
- **Un domaine de passivité** : la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ces matériaux en réduisant considérablement la vitesse de corrosion ;
- **Un domaine d'immunité** : dans ce domaine la forme la plus stable est le métal.

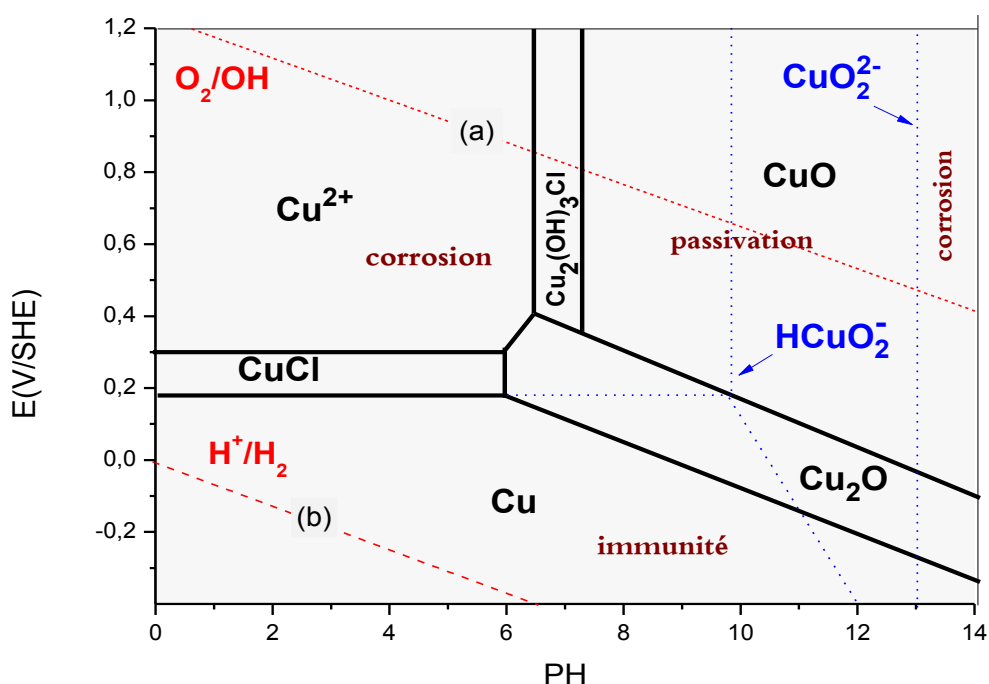


Figure I.3 : le diagramme de Pourbaix pour le système **Cu-H₂O** à 25°C.

Sur la figure (I.3), entre deux lignes en pointillés (a) et (b), il existe un domaine stable pour l'eau. On voit que le domaine de l'immunité de cuivre recouvre partiellement avec le domaine de stabilité de l'eau. Cet est-à-dire, le cuivre ne se corrode pas dans l'eau sans oxygène étant présent. Pour la plupart des métaux dans un milieu désaéré, la corrosion à lieu et la réaction anodique est la dissolution du métal tandis que la réaction cathodique est l'évolution du gaz d'hydrogène à partir de l'électrolyte. Cependant, si l'oxygène est présent, le cuivre est sensible à la corrosion comme indiqué par les domaines de corrosion sur la figure (I.3). En d'autres termes, la réaction cathodique primaire de corrosion du cuivre dans une solution aqueuse systèmes est la réduction de l'oxygène pour former des ions hydroxyde.

Les droites sur le diagramme indiquent la présence d'une réaction chimique et l'activité des espèces dissoutes au cours de laquelle les lignes ont été calculées est indiquée par les droites.

Dans ces schémas considère les réactions entre un ion chlorure et du cuivre, ainsi que du cuivre et de l'eau. En conséquence, on peut voir qu'il existe deux nouvelles espèces chimiques dans la figure, $Cu_2(OH)_3Cl$ et $CuCl$ [19].

I.9.Lutte contre la corrosion

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

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

I.9.1. Les inhibiteurs de corrosion

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 pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

I.9.2.Définition

Inhibiteur de corrosion un est un composé chimique que l'on ajoute au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion [12].

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" [20].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [21].

I.9.3.Propriétés de l'inhibiteur de corrosion

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ; être stable dans le domaine de températures utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

I.9.4. Conditions d'utilisation

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

- Soit comme protection permanente,
- Soit comme temporaire, exemples : stockage, décapage, nettoyage, etc.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection, exemple : addition à un revêtement de surface tel que la peinture. Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- Le traitement des eaux (sanitaires, industrielles, de chaudières, etc.),
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage et transport),
- La protection temporaire des métaux (décapage acide et traitement des huiles de coupe),
- L'industrie des peintures.

I.9.5. Classification des inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- ❖ Par domaine d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ❖ Par les mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle), (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- ❖ Les mécanismes d'interface et principes d'action (mécanisme réactionnel), (adsorption et/ou formation d'un film, élimination de l'agent corrosif, etc.) [22,23]

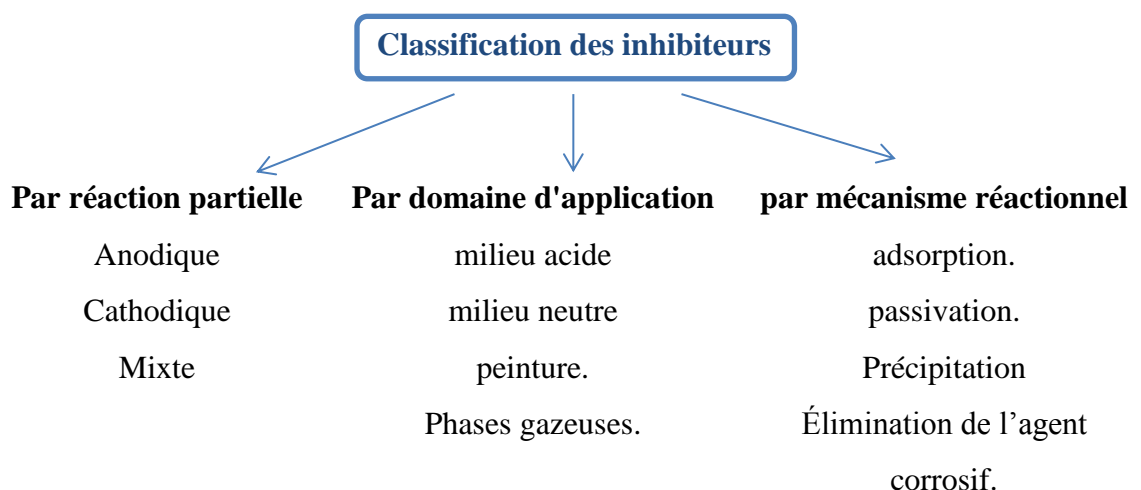


Figure I.4: Classement des inhibiteurs de corrosion

1. Par domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, 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.

-En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la 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 [24].

2. Par réaction partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs :

- ❖ les inhibiteurs anodiques
- ❖ les inhibiteurs cathodiques.
- ❖ les inhibiteurs mixtes

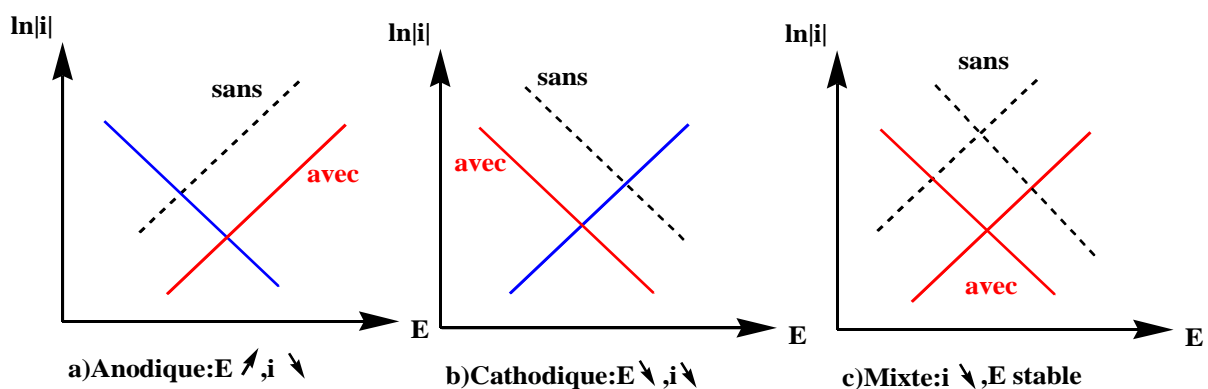


Figure I.5 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxydant), voire les deux (voir figure)

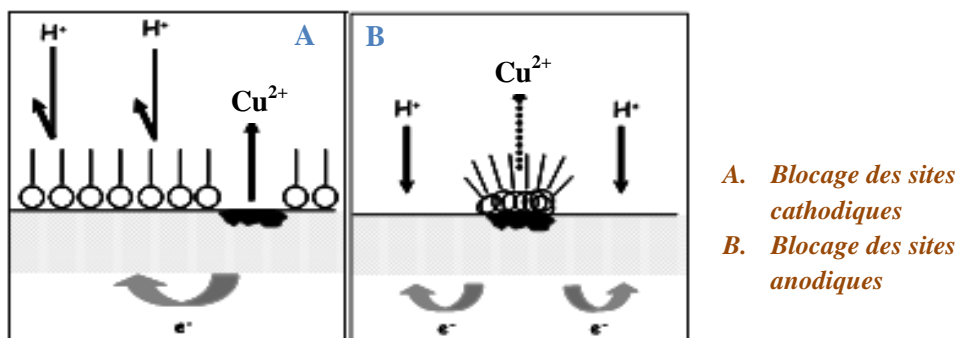


Figure I.6: Formation des couches barrières

Pour les inhibiteurs anodiques, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrodé en piqûre.

3. Par mécanisme réactionnelle

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion,
- un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure interfaciale.

De plus, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut subir des variations en fonction des caractéristiques du milieu, notamment le pH. Le mécanisme d'inhibition est très complexe et n'a pas pu être expliqué par aucune théorie unique. A présent, il en existe quelques-unes qui expliqueraient l'action des inhibiteurs.

On distingue l'inhibition par :

- adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique,
- formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat,
- élimination de l'agent corrosif.

I.10. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

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

De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. Ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans

l'inhibition de la corrosion [25]. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal.

Le phénomène peut être mis en évidence par moyens d'investigation tels que la microscopie et l'analyse de surface. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de complexes de coordination [26].

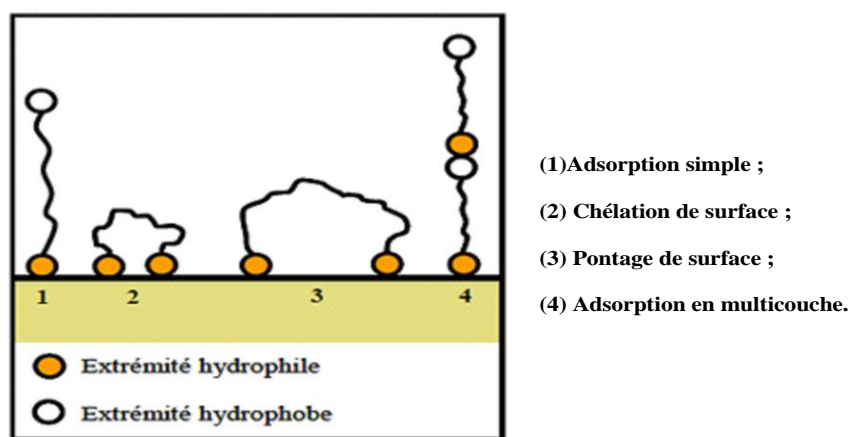


Figure I.7: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique

I.11. L'adsorption

I.11.1. Définition

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant [22].

I.10.3. Causes et types d'adsorption

Selon les forces attractives entre la surface et les molécules, ou bien les valeurs des énergies de liaisons adsorbant/adsorbât on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

a) Physisorption :

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à

basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [27].

b) Chimisorption :

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [28].

Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont unis dans le tableau I.1

Tableau I.1 Différence entre adsorption chimique et adsorption physique[22,29].

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions Liaisons	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	faibles (forces de Vander Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	De 100 à 500 kJ mol ⁻¹	Ne dépasse pas 50 kJ mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces	Adsorbées Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.11.3. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la concentration de la molécule adsorbée (adsorbat) contenue dans un milieu donné et connu à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec ce milieu. Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption [12].

Les principaux modèles utilisés pour étudier le type d'adsorption des molécules lors de l'inhibition de la corrosion sont :

$$- \text{ L'isotherme de Langmuir : } \frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot C_{inh} \quad (\text{I.1})$$

$$- \text{ L'isotherme de Temkin : } \theta = - \frac{\text{Ln}K + \text{Ln}C_{inh}}{2a} \quad (\text{I.2})$$

$$- \text{ L'isotherme de Frumkin : } \theta = - \frac{\text{Ln}[KC_{inh}^{\frac{1-\theta}{\theta}}]}{2a} \quad (\text{I.3})$$

$$- \text{ Isotherme de Freundlich : } \theta = k \cdot C_{inh}^{1/n} \quad (\text{I.4})$$

θ , C_{inh} , a et K sont respectivement le taux de recouvrement en inhibiteur, la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, la constante d'interaction entre particules adsorbées et la constante d'équilibre du processus d'adsorption. K et n ($0 < n < 1$) sont des constantes qui dépendent de l'adsorbant et de la température. A partir de certaines valeurs de θ , il est possible d'accéder aux grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie libre d'adsorption, l'enthalpie d'adsorption, l'entropie d'adsorption.

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface du métal, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule et les interactions entre ces particules adsorbées sont négligeables. Par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

Pour les modèles de Temkin et de Frumkin et Freundlich, l'énergie d'adsorption varie avec le taux de recouvrement de la surface. Ces modèles tiennent compte des interactions entre particules adsorbées et de l'hétérogénéité de la surface.

I.11.4. Energie libre d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}°) peut être estimée, en connaissant la valeur de L la constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (I.5).

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (I.5)$$

Ou :

R : Constante est égale $8.314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1.987 \text{ Cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

K_{ads}: La constante d'adsorption qui nous permet de calculer l'énergie d'adsorption.

T: Température en kelvin

Les paramètres thermodynamiques ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [30]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \Delta S_{ads}^{\circ} \quad (I.6)$$

Avec ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption.

❖ Pouvoir protecteur des films formés

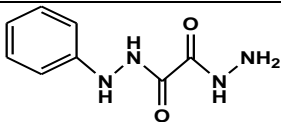
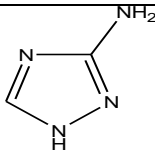
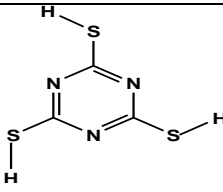
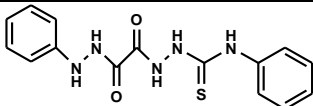
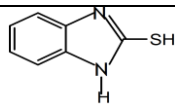
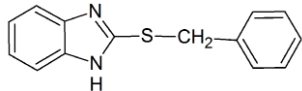
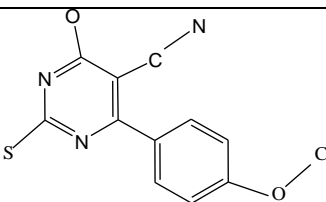
Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (I.7)$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [31].

Le tableau (I-2) regroupe certain nombre de composés rencontrés dans la littérature avec leurs spécificités et leurs applications types.

Tableau I.2: Quelques inhibiteurs de la corrosion spécifique pour le cuivre

Composition élémentaire	Molécules inhibitrices	Structure d'inhibiteur	Milieu corrosif	Référence
C, H, N	N-Phenyl Oxalic Dihydrazide (PDHO)		Cu, HNO ₃ (1M)	[32]
	3-amino-1, 2,4-triazole (ATA)		Cu, HNO ₃ (2M)	[33]
C, H, N, S	trithiocyanuric acid (TTCA)		Cu, NaCl (3.0 %)	[34]
	Oxalic N-Phenylhydrazide N'-Phenylthiosemicarbazide (PHPTO)		Cu, HNO ₃ (1M)	[32]
	2-mercaptobenzimidazole (MBI)		Cu, acide nitrique de (1 M)	[35]
	2-thiobenzylbenzimidazole (TBBI)			
	2-mercapto-4-(p-methoxyphenyl)-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine-5-carbonitrile (MPD)		Cu, NaCl (3.5%)	[36]

Chapitre II

*Calcul de l'énergie
d'adsorption par méthode
expérimentale*

II.1. Introduction

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide sans et avec addition de l'inhibiteur sera évalué en utilisant la technique électrochimique. Lors de cette étude expérimentale, le système électrochimique métal / solution considérée est composé par : une électrode en cuivre, un milieu acide chlorhydrique 0.5M.

La vitesse de corrosion d'un système électrochimique métal /solution peut être déterminée par plusieurs méthodes classiquement utilisées par les expérimentateurs.

Nous avons utilisé, pour parvenir, l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensités – potentiel. Puis, nous avons calculé l'énergie d'adsorption une modèle isotherme compatible au phénomène d'adsorption des molécules organique sur surface.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Evaluation de corrosion par des méthodes électrochimique

Les méthodes utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires (courbe de polarisation).
- Méthodes transitoires (chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, voltammétrie cyclique).

Nous vous utilisé, dans cette étude la méthode stationnaires pour tracé les courbes de polarisation.

- **Méthodes stationnaires : courbes de polarisation**

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. 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, on applique, à l'aide d'un Potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (**ET**) et une électrode de référence (**ER**). 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 (CE). Cette dernière permet de maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant. Le Potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie. 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 (R_p). 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. 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.1).

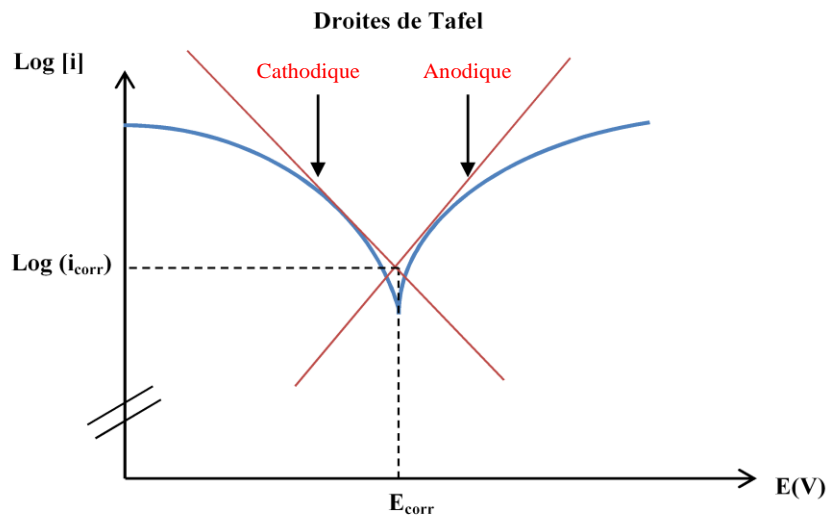


Figure II.1: Détermination du courant ou potentiel de corrosion par la méthode des droites de Tafel

- **Méthode des droites de Tafel**

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'extrapolation de cette technique. L'intersection des droites anodiques et cathodiques de la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log(i) = f(E)$, extrapolées au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion i_{corr} (mA/cm^2).

La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion permet alors de décrire le comportement du système selon l'équation :

$$I = I_{\text{Corr}} \left(\exp \left[\frac{2.3(E - E_{\text{Corr}})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.3(E - E_{\text{Corr}})}{b_c} \right] \right) \quad (\text{II.1})$$

b_a et b_c (appelés les coefficients de Tafel) étant des paramètres faisant intervenir des données cinétiques. I : Courant global. I_{Corr} : Courant de corrosion. E : Potentiel global. E_{Corr} : Potentiel de corrosion. Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

Les 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 le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique spectroscopique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (fig II.1) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un Potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. la mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

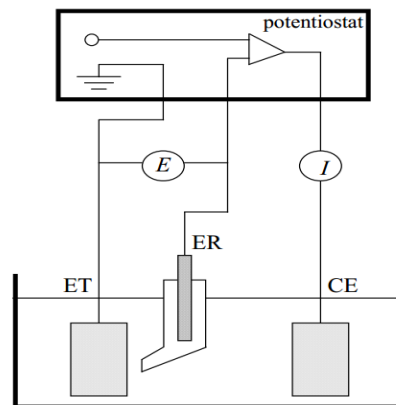


Figure II.2: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. **ET** : électrode de travail, **ER** : électrode de référence, **CE** : contre électrode.

- **Méthode de la résistance de polarisation :**

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p , qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions

(de l'ordre de ± 20 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr} . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de ButlerVolmer (éq.II.1) et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé :

$$I_{\text{Corr}} = \frac{B}{R_p} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (\text{II.2})$$

B est une constante mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel, avec les inconvénients déjà signalés, en particulier les modifications d'état de surface de l'électrode qui peuvent être relativement importantes.

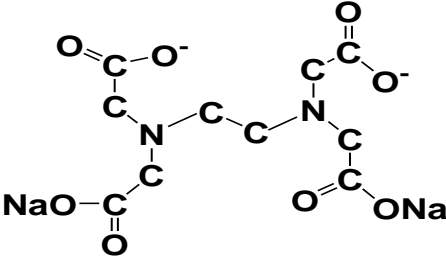
II.2.2. Produits chimiques

➤ Solutions

- Acide chlorhydrique (HCl) « SIGMA-ALORIRICH » dont le pourcentage P = 32%, la masse molaire M = 36,46/mol
- Solution d'acétone: P = 99,5% ; M = 58,08 g/mol, pour éliminer les graisses ;
- Solution de KCl pour l'électrode de référence : Pureté P = 99% et masse molaire M = 74,55g/mol.

➤ Inhibiteurs :

Tableau II.1 : les inhibiteurs étudiés

Nom	Formule développée	Masse molaire (g/mol)
Thiourée	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	76
EDTA		372,24
Thiocyanate de sodium	$(\text{S}=\text{C}=\text{N}^-, \text{Na}^+)$	81,07
Urée	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	60

II.2.3. Matériels

-Tige de cuivre de pureté $P = 99,9\%$, le diamètre est $D = 0,8 \text{ cm}$; Il a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses. La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'un des deux propriétés dominantes: sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part.

-Papiers abrasifs de granulation décroissante (**800, 1200,2000**).

-Appareillage

- Balance de précision, de marque « **OHAUS** » ;
- Agitateur magnétique, de marque « **HANNA, instruments** » ;
- Appareil de polissage, de marque « **metkon, FORCIPOL 2V, GRINDER-POLISHER** ».

II.2.4. Dispositif électrochimique

Cellules et montages

Cellule électrochimique à trois électrodes : Toutes les expériences de corrosion électrochimiques de cuivre sont effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes munies d'une double paroi permettant une régulation thermostatique au moyen d'un thermostat avec agitation. Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes:

- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS),
- Une contre-électrode constituée d'un barreau de platine (électrode auxiliaire),
- Une électrode de travail, constituée par le matériau d'étude (Cu), L'électrode de travail a une surface utile de 0.5 cm^2 , reliés par un fil conducteur couvert par une matière isolante (verre, plastique).

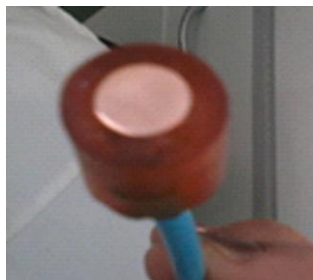


Figure II.3 : Photo de l'électrode de travail de cuivre

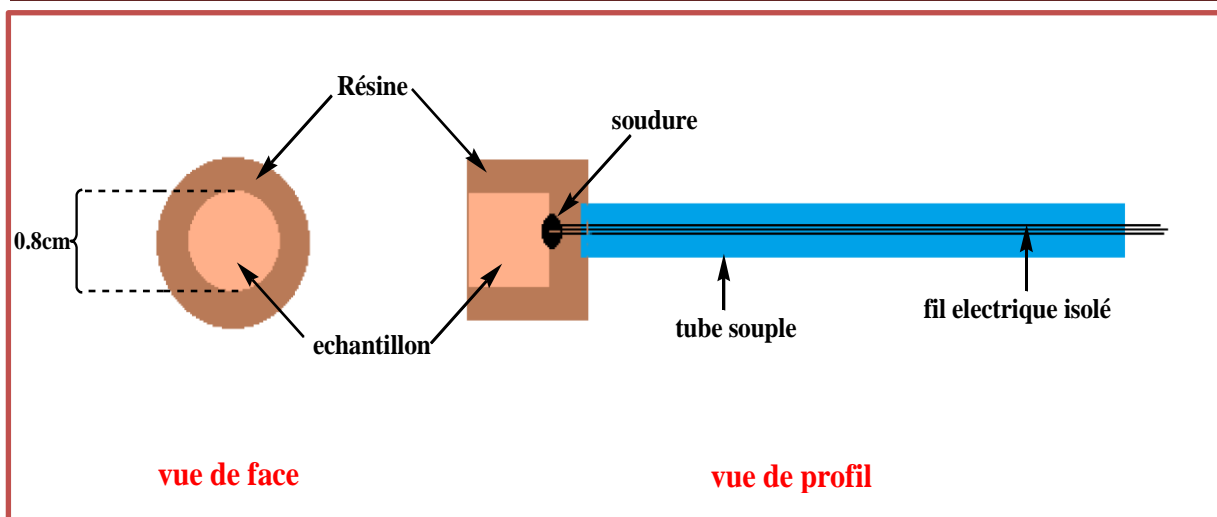


Figure II.4: Schéma d'un échantillon enrobé représentant l'électrode de travail

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est un **VoltaLab 40**, muni de l'ensemble **Potentiostat/Galvanostat (PGP 201)** piloté par un ordinateur, qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées grâce au logiciel «**VoltaMaster 1**»



Figure II.5: La Potentiostat PGP 201

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Préparation des solutions (électrolytes)

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique 0.5M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré à 32%. La gamme de concentrations utilisée pour l'inhibiteur varie de 2×10^{-4} à 18×10^{-4} M. Cette gamme de

concentrations a été déterminée après étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

II.3.2. Préparation des électrodes

Avant les mesures électrochimiques, les échantillons doivent être prétraités avant leur utilisation de façon à supprimer toute trace de graisse et d'oxyde natif. Ils subissent les traitements suivants :

- ✓ Polissage mécanique avec du papier abrasif de granulation décroissante, C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion) (Figure II.6)
- ✓ Rinçage à l'eau distillée,
- ✓ Lavage dans une solution d'acétone,
- ✓ Rinçage à nouveau à l'eau distillée,



Figure II.6 : Polissage mécanique

L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel (Voltmaster 4) permettant le tracé des courbes: $E = f(i)$ et $E = f(\log i)$, et détermine ainsi les paramètres électrochimiques.



Figure II.7: Dispositif Expérimental de la technique Potentiostatique.

II.4.Résultats et discussion

II.4.1.Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation anodiques et cathodique en absence et en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) a été effectué en mode potentiostatique. Les courbes obtenues sont donc tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s, en partant du potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs pour les branches cathodiques et vers des potentiels plus positifs pour les branches anodiques (-400 à 400 mV).

1) Influence de la concentration de HCl :

Dans cette première partie, avant d'étudier le comportement du métal plongé dans un milieu inhibé, nous allons étudier l'influence de la concentration en HCl dans l'électrolyte, sur la vitesse de corrosion de notre échantillon cuivre examiné. Pour cela, des tests potentiodynamique sont réalisés, sur des électrolytes avec les concentrations suivantes : [0.2M ,0.4M, 0.5M, 0.6M, 0.8M et 1M],

La figure (II.8) représente les courbes de polarisation $\text{Log}(i) = f(E)$ du cuivre à différentes concentrations du HCl, qui sont réalisées après l'immersion, pendant 30 min dans les différentes concentrations de HCl.

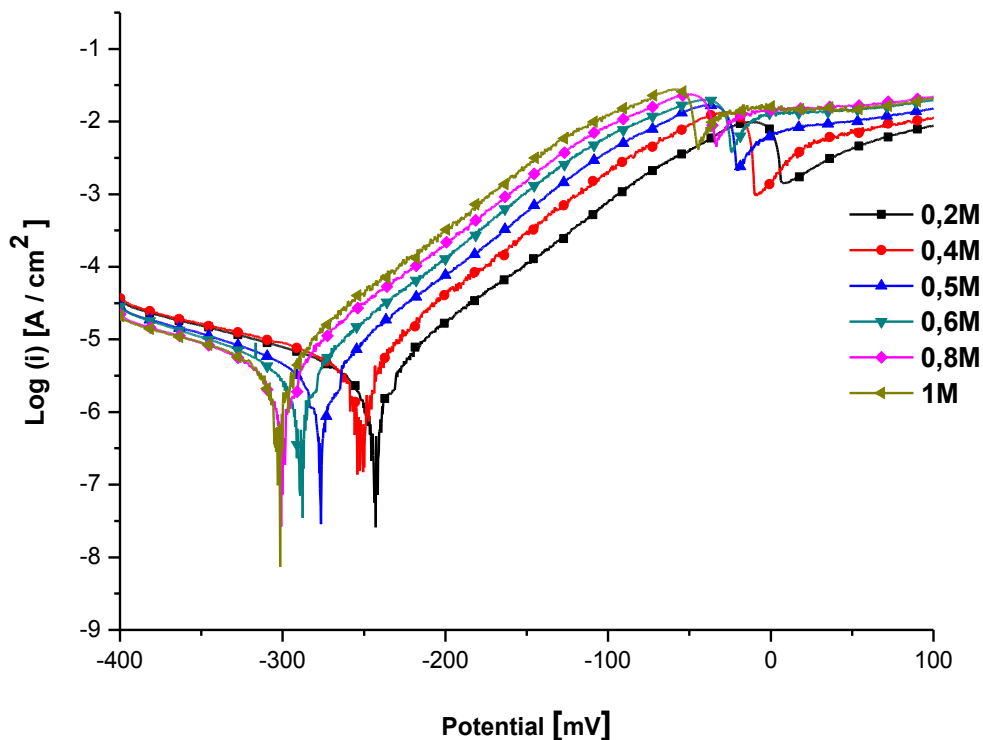


Figure II.8 : Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à la température ambiante

La figure II.8 représente les courbes de polarisation du cuivre à différentes concentrations des ions chlorures.

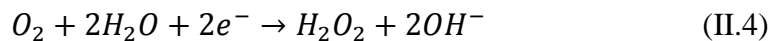
L'analyse de ces courbes est connue, les valeurs du potentiel de corrosion varient vers les potentiels plus négatifs et les valeurs de la densité de courant dans la zone anodique varient vers les courants moins négatifs tandis que la densité de courant dans la zone cathodique varie vers des courants plus négatifs.

On remarque augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration de HCl, la concentration rapportée la valeur de vitesse de corrosion maximum est 0.5M où elle atteint un maximum du taux de corrosion. Le potentiel de corrosion varie de -250 mV à -200 mV.

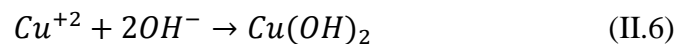
- Les réactions anodiques et cathodiques de la corrosion du cuivre sont la dissolution du ce métal dans l'intervalle de potentiel est **-400mV** a **-50mV** :



Et la réduction de l'oxygène :

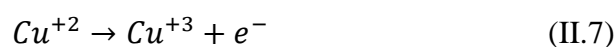


Par conséquent, la formation d'hydroxyde de cuivre près de la surface métallique :



le produit de solubilité de $Cu(OH)_2$ est bas [37], une couche des $Cu(OH)_2$ de précipité formée sur la surface du cuivre se transforme progressivement en oxyde de cuivre formant un film passif [38]. En présence de Cl^{-} en solution, les ions chlorures réagissent avec le film passif pour former un complexe soluble $Cu^{+2} - Cl^{-} - 2OH^{-}$ [39]. Le film passif peut se détruire dans les zones de dissolution locales du cuivre, ce qui conduit à une corrosion par piqûres.

- A potentiel varie de **-50mV** a **100 mV** : il existe la dixième oxydation de cuivre



Le tableau (II.2) suivant nous résume les résultats de ces courbes sans utilisation d'inhibiteur :

Tableau II.2 : Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre à différentes concentrations de HCl et à température ambiante.

Test	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (K Ω /cm ²)
0.2M	0.0032	-244.1	59.3	-150.5	5.33
0.4M	0.0033	-252.1	46.8	-111.5	3.92
0.5M	0.0061	-269.8	62.2	-167.8	3.15
0.6M	0.0039	-290.2	58.2	-139.1	4.15
0.8M	0.0039	-301.1	55.8	-140.0	3.66
1M	0.0042	-303.3	50.1	-142.4	3.33

Nous remarquons d'après le Tableau II.2 qu'en absence de l'inhibiteur : L'analyse des valeurs des tableaux précédents montre que la densité de courant augmente avec l'augmentation de la concentration du HCl, jusqu'à elle atteint un maximum de **0,0061 mA/cm²**, pour une quantité de **0,5M**, après ces valeurs maximales, on remarque que le potentiel augmente avec l'augmentation de la concentration du HCl.

- 2) **Etude de l'inhibition de la corrosion de cuivre par la thiourée à la température ambiante:** Les courbes de polarisation en présence de l'inhibiteur thiourée, à différentes concentrations, en milieu acide à température ambiante.

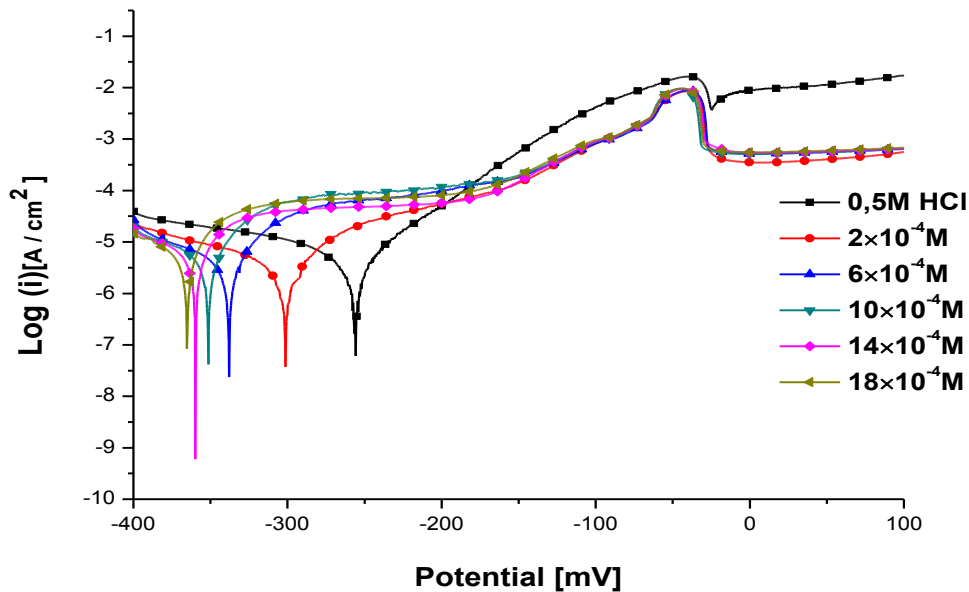


Figure II.9 Courbes de polarisation du cuivre dans HCl à 0.5 M en absence et en présence de la thiourée, à différentes concentrations.

Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur Thiourée dans 0,5M HCl, déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives pour toutes les concentrations de cet inhibiteur. Ainsi, la densité de courant, dans les deux branches anodique et cathodique a fortement diminué pour cette concentration par rapport à la densité de courant obtenue en absence d'inhibiteur. Ces observations laissent envisager un caractère de inhibiteur cathodique, la diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

Tableau II.3: Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur thiourée à température ambiante.

l'inhibiteur de Thiourée (M)	i_{corr} (mA/cm²)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (KΩ/cm²)	IE%
0	0.0078	-256.8	56.3	-240.5	2.76	-
2×10^{-4}	0.00286	-302.2	48.9	-88.7	3.40	63.33
6×10^{-4}	0.00413	-338.8	39.2	-102	2.27	47.05
10^{-3}	0.00459	-352.4	31.9	-88.3	1.58	41.15
1.4×10^{-3}	0.00554	-360.7	37.8	-92.7	1.36	28.97
1.8×10^{-3}	0.00438	-366.2	26.7	-60.6	1.25	43.85

D'après le tableau ci-dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électronégatives en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant diminue. Cette dernière atteint une valeur minimale pour la concentration 2×10^{-4} M (0.00286mA/cm²).
- La résistance de polarisation augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale pour la concentration 2×10^{-4} M (3.40 KOhm/cm²).
- L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de la densité de courant montre que le Thiourée est très efficace pour toutes les concentrations étudiées notamment celle obtenue à 2×10^{-4} M, qui est de 63.33%.

3) Etude de l'inhibition de la corrosion de cuivre par l'EDTA à la température ambiante:

Les courbes de polarisation en présence de l'inhibiteur EDTA, à différentes concentrations, en milieu acide à température ambiante.

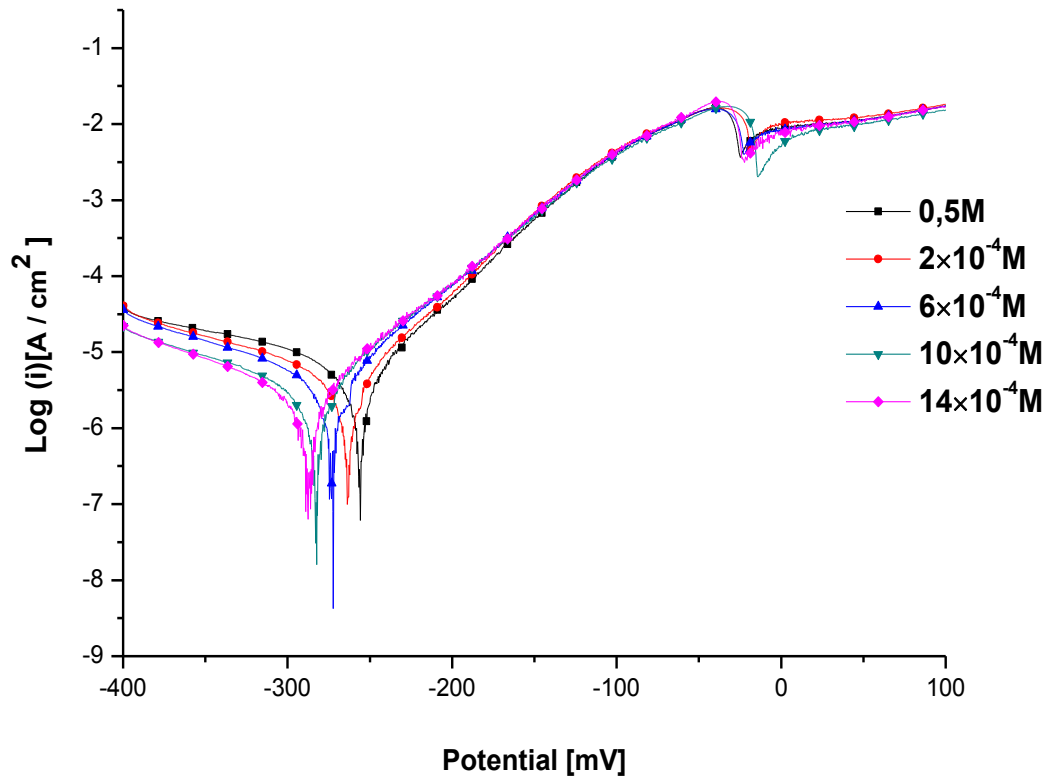


Figure II.10 Courbes de polarisation du cuivre dans HCl à 1 M en absence et en présence de l'EDTA à différentes concentrations

D'après la figure, l'analyse de ces courbes montre, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles

On remarque que l'augmentation des concentrations en inhibiteur de l'EDTA s'accompagne d'une diminution du courant anodique et cathodique. Ce résultat montre que l'ajout de l'inhibiteur de l'EDTA réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction du dégagement d'hydrogène. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur.

Tableau II.4: Paramètres électrochimiques de la corrosion de cuivre dans HCl 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur l'EDTA à température ambiante.

P'inhibiteur de l'EDTA (M)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (K Ω /cm ²)	IE%
0	0.0078	-256.8	56.3	-240.5	2.76	-
2×10^{-4}	0.0046	-264.3	52.2	-160.2	3.47	41.02
6×10^{-4}	0.0043	-273.9	56.2	-149.1	3.58	44.87
10^{-3}	0.0034	-283.6	359.0	-162.9	5.01	56.41
1.4×10^{-3}	0.0028	-288.0	57.6	-133.6	5.97	64.10

D'après le tableau ci-dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électrochimiques en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant diminue. Cette dernière atteint une valeur minimale pour la concentration 1.4×10^{-3} M (0.0028mA/cm²).
- La résistance de polarisation augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale pour la concentration 1.4×10^{-3} M (5.97 KOhm/cm²).
- L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de la densité de courant montre que l'EDTA est très efficace pour toutes les concentrations étudiées notamment celle obtenue à 1.4×10^{-3} M, qui est de 64.10%

4) Etude de l'inhibition de la corrosion de cuivre par la Na-SCN à la température ambiante:

Les courbes de polarisation en présence de l'inhibiteur Na-SCN, à différentes concentrations, en milieu acide à température ambiante.

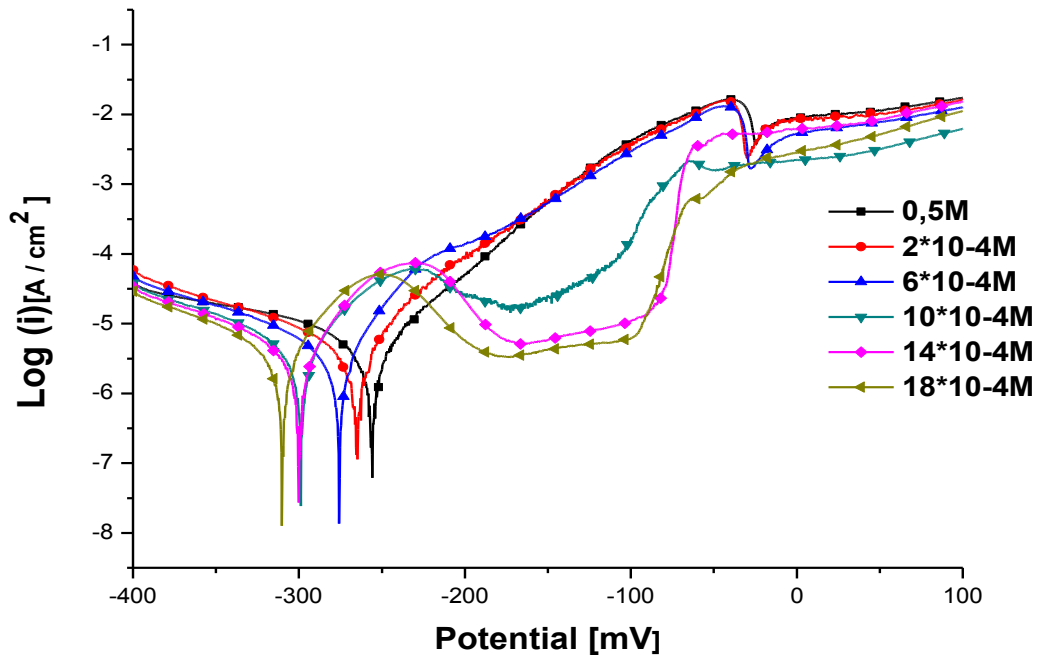


Figure II.11 Courbes de polarisation du cuivre dans HCl à 1 M en absence et en présence de la Na-SCN à différentes concentrations

La Figure II.11 représente les courbes de polarisation de cuivre à différentes concentrations d'inhibiteur Na-SCN. A certain domaine de potentiel anodique nous remarquons l'apparition d'un palier de passivité avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur ($10^{-3}M$, $1,4 \times 10^{-3}M$ et $1,8 \times 10^{-3}M$) qui provoque une augmentation rapide de la densité de courant. Ce palier tend à disparaître. Pour trois concentrations d'inhibiteur ($0M$, $2 \times 10^{-3}M$ et $6 \times 10^{-3}M$), pour le même domaine à potentiel égal ($-50mV$) la courant après la 2^{ème} oxydation de cuivre est diminué (formation des couche protectrice), Dans le domaine cathodique, aucune influence n'a été observée par l'augmentation des ions chlorures dans la solution. c'est un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

Tableau II.5 : Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur Na-SCN à température ambiante

l'inhibiteur de Na-SCN (M)	i_{corr} (mA/cm²)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (KΩ/cm²)	IE%
0	0.0078	-256.8	56.3	-240.5	2.76	-
2×10^{-4}	0.00488	-266	49.1	-126.9	2.95	37.44
6×10^{-4}	0.00318	-276.6	43.1	-91.2	3.06	59.23
10^{-3}	0.00303	-299.7	35	-77.3	2.65	61.15
1.4×10^{-3}	0.00224	-300.0	29.1	-49.3	2.97	71.13
1.8×10^{-3}	0.00165	-310.2	24.7	-38.5	2.93	78.85

D'après le tableau ci-dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électrochimiques en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant diminue. Cette dernière atteint une valeur minimale pour la concentration 1.8×10^{-3} M (0.00165mA/cm²).
- La résistance de polarisation augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale pour la concentration 1.8×10^{-3} M (~ 3 K Ω /cm²).
- L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de la densité de courant montre que le Na-SCN est très efficace pour toutes les concentrations étudiées notamment celle obtenue à 1.8×10^{-3} M, qui est de 78.85%.

1) Etude de l'inhibition de la corrosion de cuivre par l'urée à la température ambiante:

Les courbes de polarisation en présence de l'inhibitrice urée, à différentes concentrations, en milieu acide à température ambiante.

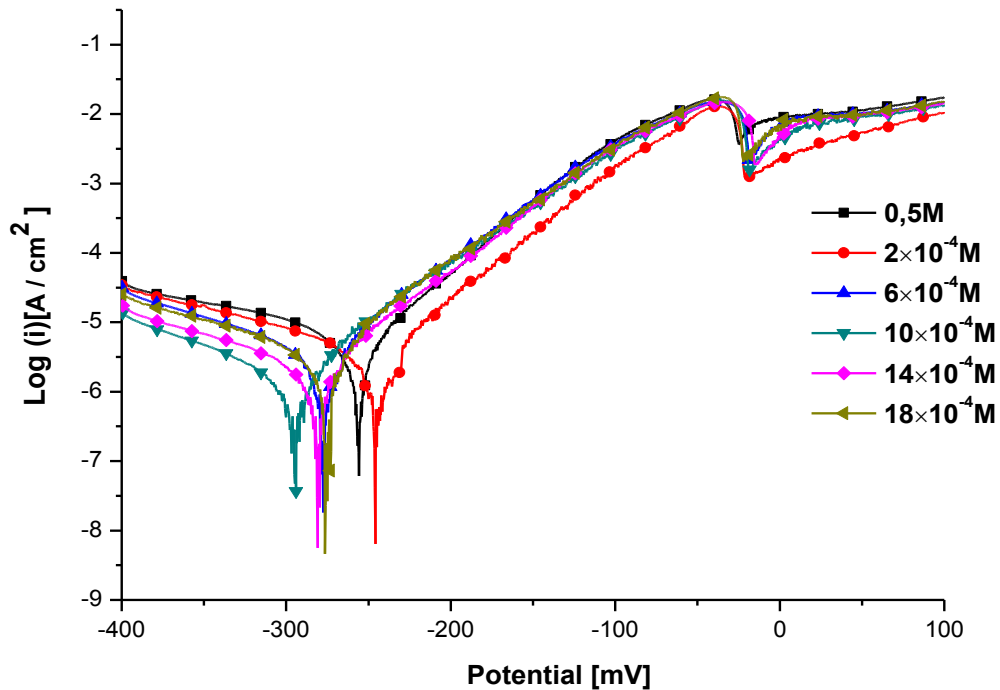


Figure II.12. Courbes de polarisation du cuivre dans HCl à 0.5 M en absence et en présence de l'urée à différentes concentrations

La figure ci-dessus montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives lors de l'ajout de l'inhibiteur, ainsi, les densités de courants partiels cathodiques et anodiques diminuent en présence d'inhibiteur.

Nous observons aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodiques et anodiques en présence d'inhibiteur à différentes concentrations n'a pas été modifiée par rapport à celle tracée en absence d'inhibiteur, donc, le miel naturel n'influence pas les réactions de réduction cathodique et d'oxydation anodique, mais il agit par la formation d'une barrière par ses molécules entre le métal et le milieu agressif.

Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau II.6.

Tableau II.6: Paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibitrice urée à température ambiante

P'inhibiteur d'urée(M)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (KΩ/cm ²)	IE%
0	0.0078	-248.8	59.2	-173.7	4.02	-
2×10^{-4}	0.0040	-246.8	55.5	-173.3	5.20	48.72
6×10^{-4}	0.0037	-278.4	57.9	-141.4	4.51	52.56
10^{-3}	0.00167	-295.4	59.5	-123.3	8.3	78.59
1.4×10^{-3}	0.0022	-281.9	57.4	-148.0	6.82	71.79
1.8×10^{-3}	0.0040	-276.1	59.2	-170.4	4.93	48.72

D'après le tableau ci-dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électrochimiques en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant diminue. Cette dernière atteint une valeur minimale pour la concentration 10^{-3} M (0.00167mA/cm²).
- La résistance de polarisation augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale pour la concentration 10^{-3} M (8.3 KOhm/cm²).
- L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de la densité de courant montre que l'Urée est très efficace pour toutes les concentrations étudiées notamment celle obtenue à 10^{-3} M, qui est de 78.59%

II.4.2.Calcul de l'énergie d'adsorption par les résultats obtenus

- **Détermination des taux de recouvrement**

L'information sur l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du cuivre peut être fournie par l'isotherme d'adsorption. Pour tracer une isotherme, la fraction de site occupé (θ) relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminée. Le taux de recouvrement (θ) est calculé, à l'aide des paramètres électrochimiques, telle que la densité de courant (I_{corr}).

$$\theta = 1 - \frac{I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \quad (II.7)$$

I_{corr} et I_{corr}^{inh} sont les densités de courant de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur

Dans cette partie nous avons calculé les énergies d'adsorption pour chaque molécule à partir des résultats expérimentaux et de la relation précédente.

Tableau II.7 : Les valeurs de θ

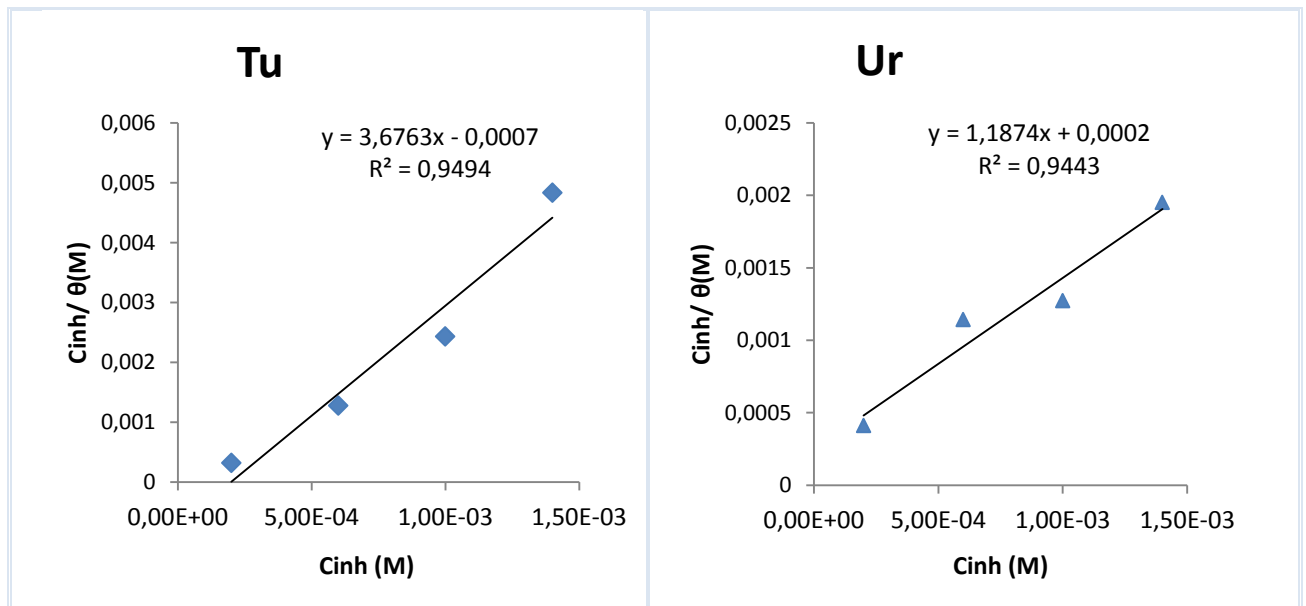
Concentration mol/L	Valeurs de θ			
	Tu	Ur	Na-SCN	EDTA
2,00E-04	0,6333	0,4872	0,3744	0,4102
6,00E-04	0,4705	0,5256	0,5923	0,4487
1,00E-03	0,4115	0,7859	0,6115	0,5641
1,40E-03	0,2897	0,7179	0,7113	0,641
1,80E-03	0,4385	0,4872	0,7885	0,4615

II.4.2.1. Tracé de l'isotherme d'adsorption

Afin de déterminer le type d'adsorption de l'inhibiteur nous avons essayé plusieurs modèles et retenu ceux qui sont en accord avec le comportement des inhibiteurs ; ainsi nous avons tracé, Pour l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh}) \quad (\text{Fig II.13})$$

Les courbes de l'isotherme des inhibiteurs sont dans les figures suivantes.



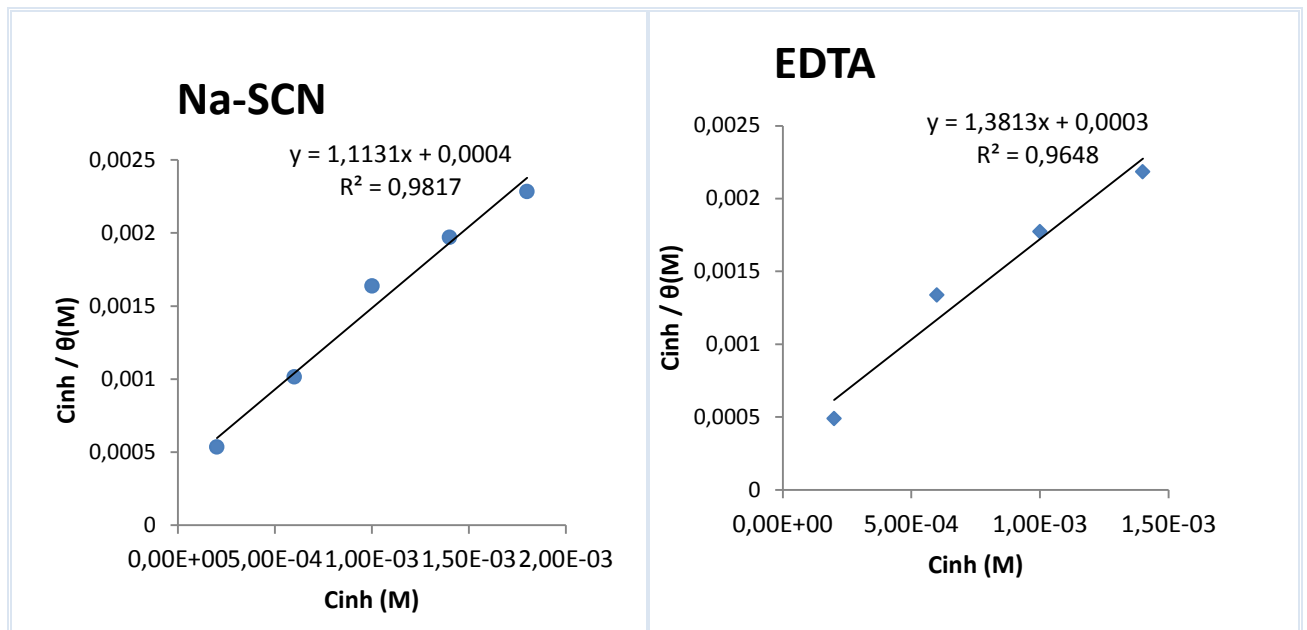


Figure II.13. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de cuivre dans 0.5N HCl en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, obtenu à température ambiante par Polarisation potentiodynamique et régression linéaire

Ces résultats indiquent également que la présence de l'inhibiteur augmente l'efficacité d'inhibition sans changer le mécanisme d'adsorption. Le degré de l'inhibition est directement lié à l'augmentation de la couche d'adsorption, qui est une fonction sensible à la structure moléculaire.

Tableau II.8 : Les valeurs des énergies d'adsorption

Molécules	Corrélation (R^2)	$\log K_{ads}$	penste	K_{ads}	ΔG_{ads} (kJ/mol)	ΔG_{ads} (kcal/mol)
Tu	0,9494	3.1	3,6763	1428,571	-27,3641	-6,7233645
Ur	0,9443	3.7	1,1874	5000	-30,4029	-7,4700114
Na-SCN	0,9817	3.4	1,1131	2500	-28,7216	-7,0568957
EDTA	0,9648	3.5	1,3813	3333,333	-29,4194	-7,2283542

II.5. Discussion

L'analyse de ces différents résultats montre que : Les valeurs du coefficient d'adsorption sont élevées. Ces grandes valeurs sont caractéristiques d'une forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface de cuivre.

Le tracé de ces courbes a montré que la variation de C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur, sont linéaires. Ce qui indique que l'adsorption du l'inhibiteurs sur la surface du cuivre en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1 (> 0.9) (fig II.13), confirmant la validité du modèle choisi.

La déviation des valeurs des pentes des droites trouvées par rapport à l'unité (Tableau ci-dessus) est attribuée à l'existence d'interaction entre les espèces adsorbées au métal qui ne sont pas prise en compte lors de la dérivation de l'équation décrivant le modèle de l'isotherme de Langmuir [10]

Les valeurs de l'énergie ΔG_{ads} sont calculées à partir de la formule (I.5), l'examen de ces valeurs montre qu'elles sont négatives et voisines de -30 kJ/mol, Le signe négatif de ΔG_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique (inhibiteur sur le cuivre).

En général, les valeurs d'énergie de - 20 kJ mol⁻¹ ou moins négatif sont associés à une interaction électrostatique entre molécules chargées et surface métallique chargée, physisorption; ceux de - 40 kJ mol⁻¹ ou plus négatif impliquent le partage de charge ou le transfert de l'inhibiteur des molécules à la surface du métal pour former une liaison de coordination covalente, chimisorption avec formation de liaisons covalentes ou de coordination [40,41].

Chapitre III

Calcul de l'énergie

d'adsorption par Simulation

III.1. Introduction

Les modélisations, les simulations, atomiques commencent à devenir importantes dans le domaine de l'inhibition de corrosion. Nouvelles recherches, des efforts de développements, ainsi que des nouvelles possibilités d'utiliser la chimie assistée par ordinateur dans l'étude du comportement des inhibiteurs de corrosion sur les surfaces des métaux, sont introduites. Dans la dernière décennie, la chimie quantique s'est devenue une méthode effective pour étudier la relation entre la structure moléculaire, et ses propriétés inhibitrices, et beaucoup d'achèvements ont été atteints, et la compréhension de l'homme du mécanisme de l'inhibition de la corrosion a passé à l'échelle microscopique [42,43,44]. Et pour on être capable à découvrir de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces, les interactions entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique doivent être, par tous les moyens, expliqués et compris en détails. En examinant ces interactions, des approches théoriques peuvent être appliquées très favorablement. Pour cela, récemment, une tendance, ainsi que beaucoup d'attention ont été observés vers ces approches par rapport aux études de la corrosion [45,46,47]. L'approche de la mécanique quantique peut être capable de prédire des structures moléculaires qui présentent de plus meilleurs inhibiteurs de corrosion, car les interactions, entre la surface du métal et les inhibiteurs, ne sont pas bien assimilés. Pour cela, une compréhension à l'échelle moléculaire des interactions métal|inhibiteur, est extrêmement désirable, qui peut donner des aperçus sur le design d'inhibiteurs avec des propriétés supérieures.

nous avons utilisé deux méthodes theoriques pour une étudiés comparative de l'efficacite inhibitrice de notre molécule la simulation Monté Carlo et dynamique moléculaire.

III.2. Partie A : Simulation Monté Carlo

Simulations de Monte Carlo aide à trouver les sites les plus stables d'adsorption sur des surfaces métalliques grâce à la recherche des sites d'adsorption de faible énergie sur les deux substrats périodiques et non périodiques ou pour étudier l'adsorption préférentielle des composants des mélanges d'adsorbat.

1. Matériels et méthodes

1.1. Logiciel utilisé

Materials studio est un logiciel flexible client-serveur, qui apporte à l'ordinateur quelques simulations avancées, et des technologies de modélisation des matériaux. Il vous

permet facilement, de créer et d'étudier des modèles de structures moléculaires, exploiter des graphes pour présenter les résultats. Son intégration avec les outils de productivité de l'ordinateur, facilite la communication avec ces données. [Help]

Ce logiciel permet de réaliser des simulations avec des méthodes validées et largement utilisées, fournie par leader (Accelrys Inc.) dans les logiciels de simulation de hautes qualités des matériaux. La gamme intégrale de logiciels combine, la mécanique quantique, la mécanique moléculaire, et les corrélations statistiques, en un environnement modélisé simple à utiliser. Ces techniques sont soutenues par une construction de structure incomparable, et des potentialités de visualisations, ainsi que des outils pour analyser et présenter les données scientifiques. L'outil principal de Materials Studio est le présentateur des matériaux, qui rend facile la construction et la manipulation, des modèles moléculaires : cristaux organique et inorganiques, polymères, matériaux amorphes, surfaces, structures couvertes par des films. Il peut aussi, gérer, afficher, et analyser les données : d'un texte, d'un graphe, d'une matrice, et supporte le transfert facile de telles données, de, ou vers, les outils bureautiques (Word, Power point). Il comporte plusieurs environnements modulaires, chacun d'eux permet la détermination de structure, prédiction de propriété. On choisie le module qui satisfait à nous besoins, ainsi que le champ de force souhaitable, en le combine avec le présentateur des matériaux, dans un ensemble semblablement intégré [Help].

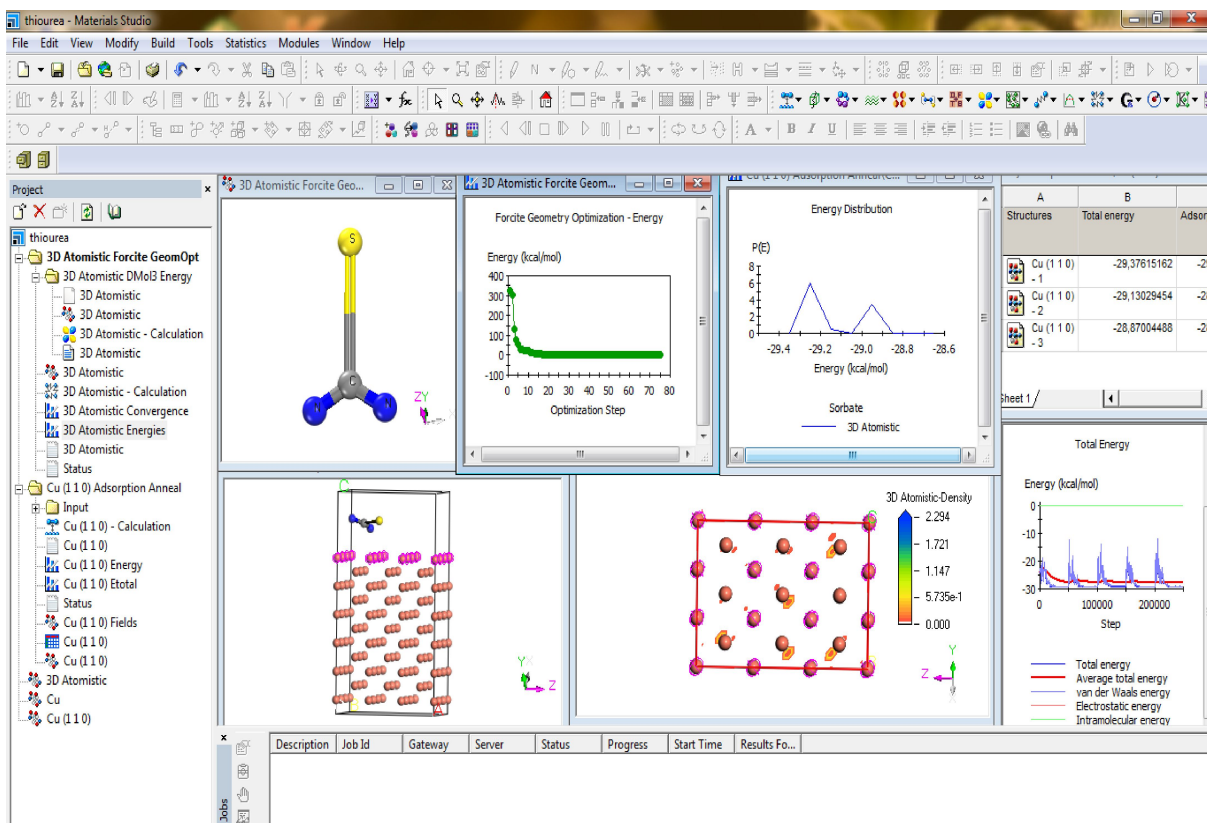


Figure III.1 Interface du logiciel « Materials Studio 7.0 ».

Il augmente sérieusement l'accessibilité à la science des matériaux informatisée. Il délivre des méthodes puissantes, dans un environnement flexible et facile à utiliser. Il rend simple la communication des idées concernant les structures des matériaux et les propriétés, comme il permet de résoudre tas de problèmes dans l'industrie. Le module que nous utilisons c'est le localisateur de sites d'adsorption (adsorption locator). Il est conçu spécialement à l'étude des systèmes, en permettant à l'utilisateur d'identifier les sites d'adsorption à basses énergies, sur les substrats cristallins ou amorphes, ou bien pour investiguer l'adsorption préférentielle d'un mélange d'adsorbats. Les adsorbats sont souvent des molécules, de gaz, ou de liquides. Les substrats sont représentés par des cristaux poreux, tels que les zéolites, ou bien des amorphes, telles que : le silica-gel. « Adsorption locator » identifie les dispositions d'adsorption possibles, en réalisant des recherches Monte Carlo sur l'espace du système, avec une diminution progressive de la température (Simulated annealing).

a) Détection des sites d'adsorption sur un substrat (principe de calcul)

Un site d'adsorption à faible énergie est déterminé en effectuant une recherche Monte Carlo du volume du système substrat|adsorbat, durant cette recherche, la température est lentement diminuée. Ce processus est répété autant de fois, pour identifier davantage sites à énergie minimale. Au cours de la simulation, les molécules de l'adsorbat sont aléatoirement tournées, et déplacées au tour de la surface du substrat. La disposition est acceptée ou rejetée suivant les règles de sélection de la méthode Monte Carlo [**Help**].

b) Les Champs de force (Forcefields)

L'objectif de la forceField c'est de révéler l'équation d'énergie potentielle de tous types de molécules, avec une précision raisonnable. Quelques champs de force (forceFields) cherchent une grande précision, mais d'une série limitée d'éléments, cela permet une bonne prédiction de plusieurs propriétés moléculaires. Tandis que d'autres cherchent à prendre en considération le maximum d'éléments du tableau périodique, avec nécessairement moins de précision. Une partie cruciale de n'importe quelle simulation, c'est le choix du forcefield. Les forcefields sont souvent en accord avec des groupes de système particuliers. Le choix du champ de force est en fonction du type de structure qu'on est entraîné d'étudier. [**Help**]

c) Avantages de la méthode

La vraie puissance de la description atomistique d'une structure résumée par l'expression de l'énergie, s'appuie d'après [**Help**], sur les trois domaines suivants :

- Le premier, est qu'elle est basée sur les champs de force peuvent traiter des systèmes larges, car elles sont plus rapides, et moins coûteux, que les calculs quantiques.

- Le deuxième, c'est l'analyse des contributions en énergie à l'échelle d'interactions individuelles, où par catégories. Par exemple, on peut décomposer l'énergie en : énergies de liaison, énergies d'angle, énergie de non-liaison, etc., où encore à l'échelle d'une liaison d'hydrogène spécifique, ou un contact van der Waals, pour comprendre une observation physique, ou bien pour une prédiction.
- Le troisième domaine, décrit sous contraintes imposées, se base sur la modification de l'expression de l'énergie pour réduire les calculs. On peut imposer des contraintes, ex : fixer un atome dans l'espace et ne pas lui permettre de se déplacer.

d) L'expression de l'énergie

Les coordonnées d'une structure combinées avec un champ de force, donne une expression de l'énergie (fonction ciblée). Cette expression est l'équation qui décrit la courbe de l'énergie potentielle d'une structure particulière comme fonction de ses coordonnées. L'énergie potentielle totale d'un système (III.1) est exprimée par la somme des interactions : de valence (ou de liaison), du terme intermédiaire (crossterm), non liantes (non-bond) :

$$E_{total} = E_{valence} + E_{crossterm} + E_{nonbond} \quad (III1)$$

• Interactions de valence

L'énergie des interactions de valence est généralement expliquée par : Les étirements de liaison (liaison), Le fléchissement de l'angle de valence (angle), l'angle de torsion, ... etc.

• Interactions de terme intermédiaire (crossterm)

Les champs de force modernes (2ème génération) achèvent des calculs de haute précision en insérant des termes intermédiaires tels : liaisons, angles, provoqués par les atomes adjacentes. Ces termes sont requis pour reproduire précisément les fréquences de vibration expérimentales, et de ce fait, les propriétés dynamiques des molécules.

• Interactions non-liaison

L'énergie des interactions entre atomes non liées, est calculée pour : les interactions de type : Van der Waals, Electrostatiques (Coulomb), termes des liaisons d'hydrogène.

$$E_{non-liaison} = E_{vdW} + E_{Coulomb} + E_{H-liaison} \quad (III2)$$

Comme exemple d'une expression d'énergie potentielle complète, l'expression qui est utilisée pour décrire une structure d'eau :

$$E(H_2O) = \kappa_{OH}(b-b_{OH}^0)^2 + \kappa_{OH}(b'-b_{OH}^0)^2 + \kappa_{HOH}(\phi-\phi_{HOH}^0)^2 \quad (III3)$$

Dans cet exemple, le champ de force définit les :

- ✓ Longueurs de liaison (b), et les angles (φ) ;
- ✓ La forme fonctionnelle (quadratique simple pour les deux types de coordonnées ;
- ✓ La constante de force (κ) ;

La longueur référentielle : de la liaison O–H (b°), et l'angle H–O–H (φ°), sont les valeurs idéales à zéro énergie.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Détails sur le calcul

Comprendre le phénomène d'adsorption, est d'une importance majeure, dans les problèmes de corrosion. Les simulations Monté Carlo nous aident à déterminer les sites d'adsorption les plus stables sur les surfaces du métal, par la recherche des sites à basse énergie d'adsorption sur les substrats. Materials studio, logiciel de la société Accelrys [48], a été utilisé pour construire, les molécules des inhibiteurs, la surface métallique, car les structures périodiques peuvent être construites à l'aide des outils disponibles dans le software, désigner à construire des cristaux, ou des surfaces de cristal. Les outils de la mécanique moléculaire sont utilisés pour étudier le système de corrosion.

Parmi les différentes étapes impliquées dans cette approche on trouve : la construction de la surface métallique à partir d'un cristal pur, l'addition des molécules inhibitrices près de la surface, ensuite le calcul d'optimisation de la géométrie. Une fois le modèle est optimisé avec le champ de force souhaité, on serait capable de simuler un substrat chargé avec des molécules d'adsorbat. Ce type d'étude a, généralement, pour but, de trouver les sites à basse énergie de l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface du fer, pour trouver une relation entre leur structure moléculaire, et leur efficacité inhibitrice [49].

La courbe d'énergie potentielle, est décrite par le champ de force classique : **COMPASS**¹, qui est utilisé pour optimiser la géométrie des structures de tous les constituants du système dont on s'intéresse (métal / molécules d'inhibiteur), et qui représente une percée technologique dans la méthode de champ de force. COMPASS est le premier champ de force (ab-initio) qui permet une prédiction exacte, et simultanée, des propriétés chimiques (structure, conformation, vibration, etc.) et les propriétés de la phase condensée (équation d'état, énergies de cohésion, etc.) pour une large gamme de systèmes chimiques. Il représente

¹ Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies

aussi le premier champ de force de haute qualité conçu à la consolidation des paramètres des matériaux organiques et inorganiques [50].

La simulation de l'interaction entre les molécules des inhibiteurs et la surface métallique, est réalisé par la construction des molécules d'inhibiteurs, à l'aide des outils du logiciel, ensuite ces molécules subissent une optimisation de géométrie, grâce au module « Forcite », qui permet une optimisation de la géométrie en utilisant plusieurs champ de force, cette étape est essentielle avant la simulation [Help].

Maintenant on est prêt pour l'établissement des calculs du localisateur de sites d'adsorption. On doit définir le champ de force utilisé (COMPASS), et sa qualité, pour la sélection des sites que le calcul va explorer. Quand on choisit une qualité Fine, plusieurs cycles de recuit (annealing) avec plusieurs pas par cycle vont être utilisés, par conséquent, bonnes statistiques sont obtenues [Help].

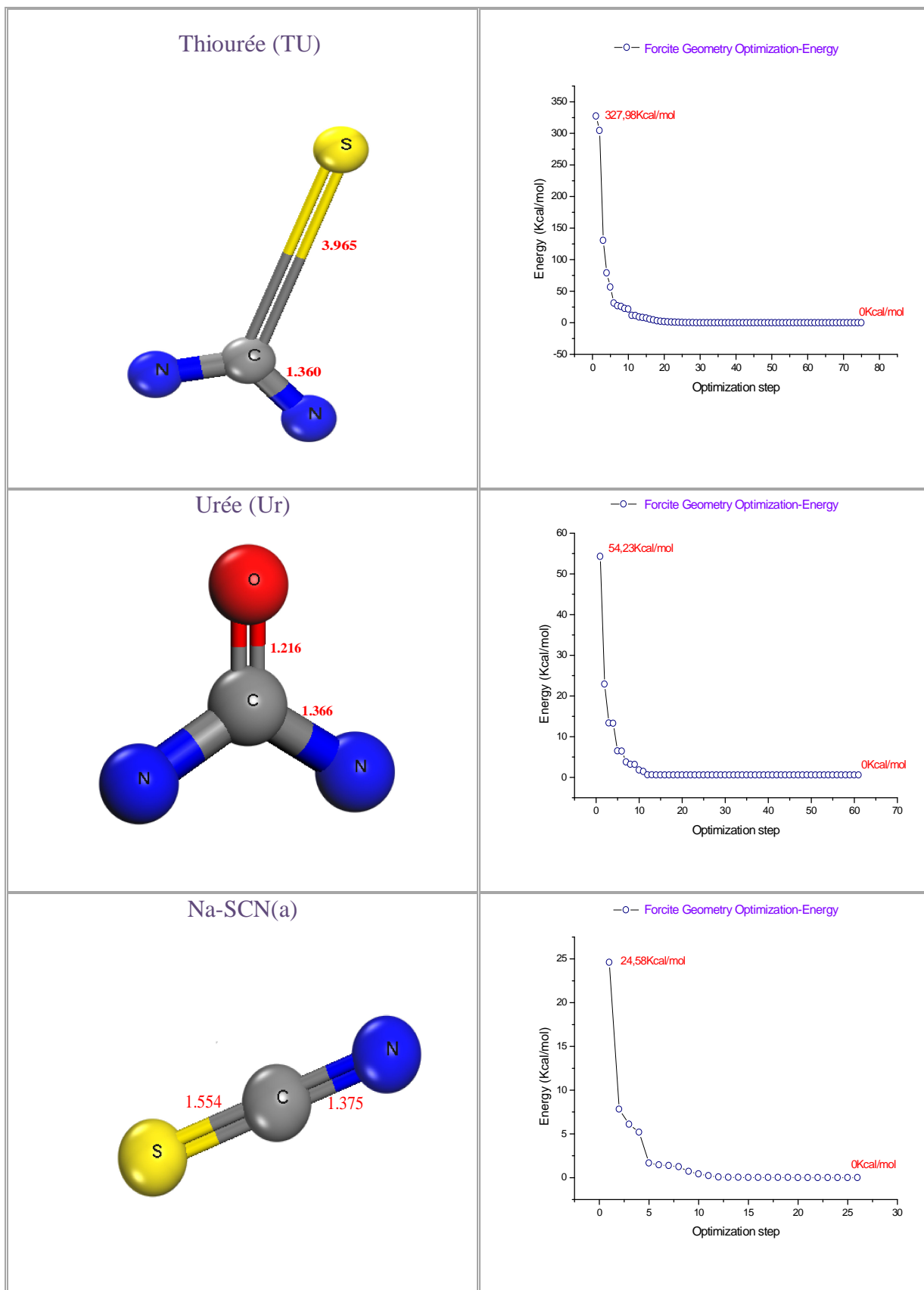
On doit aussi sélectionner les atomes ciblés qui vont définir la région d'adsorption, qui est spécifiée par une distance maximale à partir des atomes ciblés, et qui va être étudiée pour l'inclusion de l'adsorbat. Une région spécifiée avec une distance de 10Å permet au système de développer de nouvelles dispositions des molécules de l'inhibiteur. [Help].

La fenêtre d'énergie fixée est utilisée pour sélectionner laquelle des dispositions est prise en considération, en conséquence, toutes les dispositions qui nécessitent une énergie supérieure à cette limite, vont être rejetées. Pour des calculs initiaux, il est recommandé d'utiliser une grande valeur de fenêtre d'énergie, pour s'assurer qu'il n'aura pas des dispositions significantes qui vont être rejetées [Help].

2.2. Procédure expérimentales de la simulation :

Dans la simulation Monté Carlo , les dynamique moléculaires ont été réalisées dans un système qui comporte ,les molécules ; inhibiteur , et la surface du cuivre (110). chaque molécule est placée sur la surface de cuivre ,avec une géométrie optimisée, ensuite on démarre une le refoidissement simulé .le figure suivante montre les courbes d'optimisation d'énergie des molécules d'inhibiteur avant de mettraient sur la surface métallique .

• Optimisation géométrique :



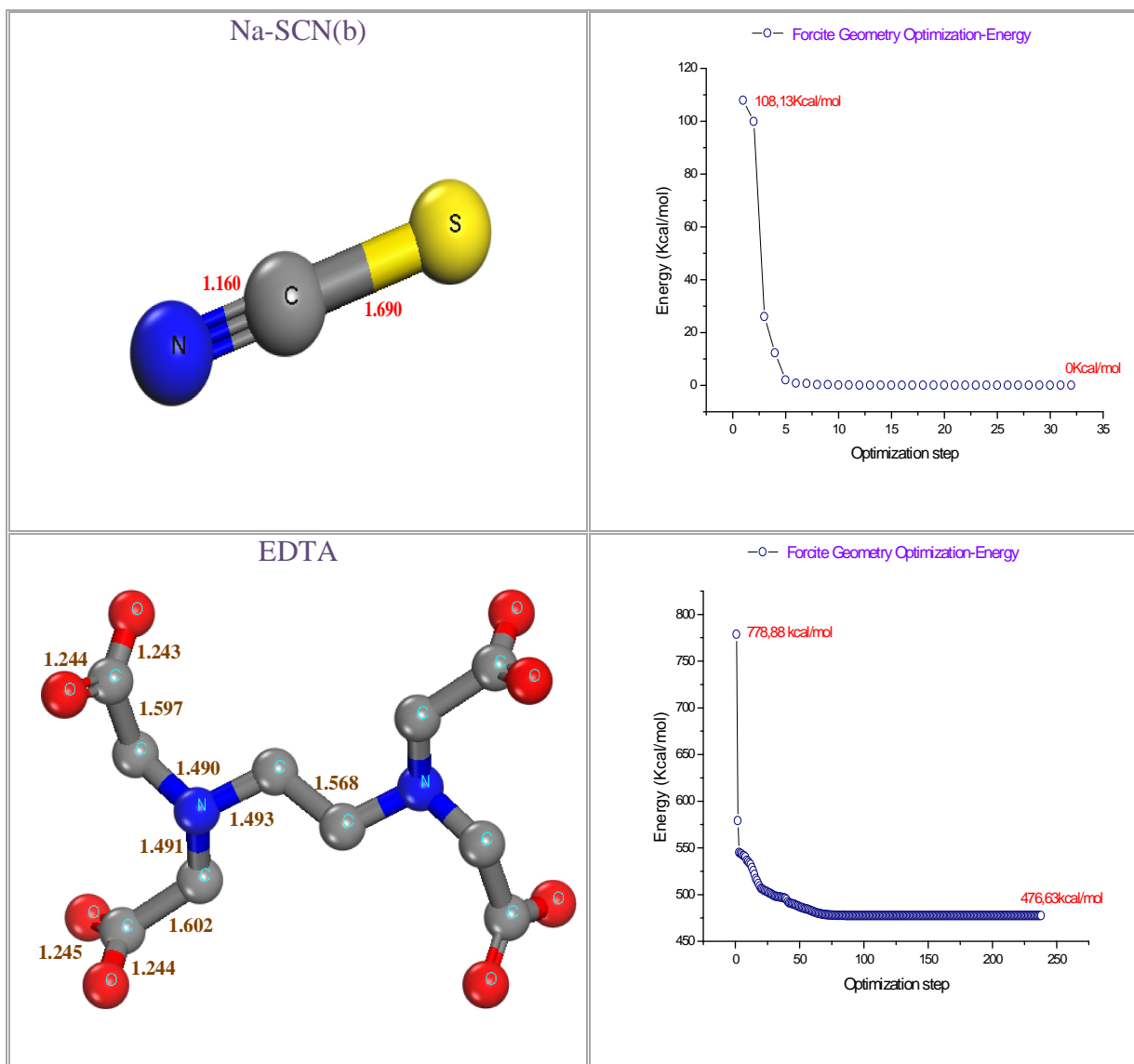


Figure III.2 Courbes d'optimisation d'énergies des molécules d'inhibiteurs étudiés : Tu, Ur, Na-SCN, EDTA, avant de mettraient en contact avec la surface du cuivre (110).

L'analyse de ces courbes permet de remarquer que les trois molécules correspondent à l'optimisation d'énergie la plus minimale (0 kcal/mol), tandis que la molécule correspond à celle la plus efficace qui a passé d'environ (778,88 kcal/mol à 476,63 kcal/mol), cette valeur représente l'énergie maximale par rapport à l'autre molécule. Comme on peut le constater, l'énergie augmente avec l'augmentation de la taille de l'inhibiteur EDTA, de ce fait, on peut conclure que l'EDTA est le moins stable parmi tous les inhibiteurs étudiés.

Cette optimisation est réalisée à l'aide d'un processus itératif, où les coordonnées atomiques sont ajustées jusqu'à ce que l'énergie totale d'une structure soit minimisée (ça correspond à un minimum dans la courbe d'énergie potentielle). Ce calcul se base sur la réduction des forces jusqu'à ce qu'ils atteignent des valeurs inférieures à celles définies comme

tolérances de convergences. Les forces sont calculées à partir de l'expression de l'énergie potentielle, ce qui implique qu'ils vont dépendre de champ de force choisi [Help].

2.3. Calcul de l'énergie d'adsorption

Le module de simulation adsorption Locator basé sur la relation d'énergie obtenue par la distribution des molécules adsorbées sur la surface (110) du cuivre a une température fixée [51].

$$P_m = C e^{-\beta E_m}$$



Où C est une constante, β la température réciproque et E_m l'énergie totale de la configuration, β est donnée par la relation

$$\beta = \frac{1}{K_B T}$$



K_B La constante de Boltzmann, T la température absolu

L'énergie totale, l'énergie totale moyenne, l'énergie de Van Der Waals, l'énergie électrostatique ainsi que l'énergie intramoléculaire, du système étudié, sont calculées en optimisant tout le système, ils sont représentées sur la figure.

- **Thiourée (TU)**

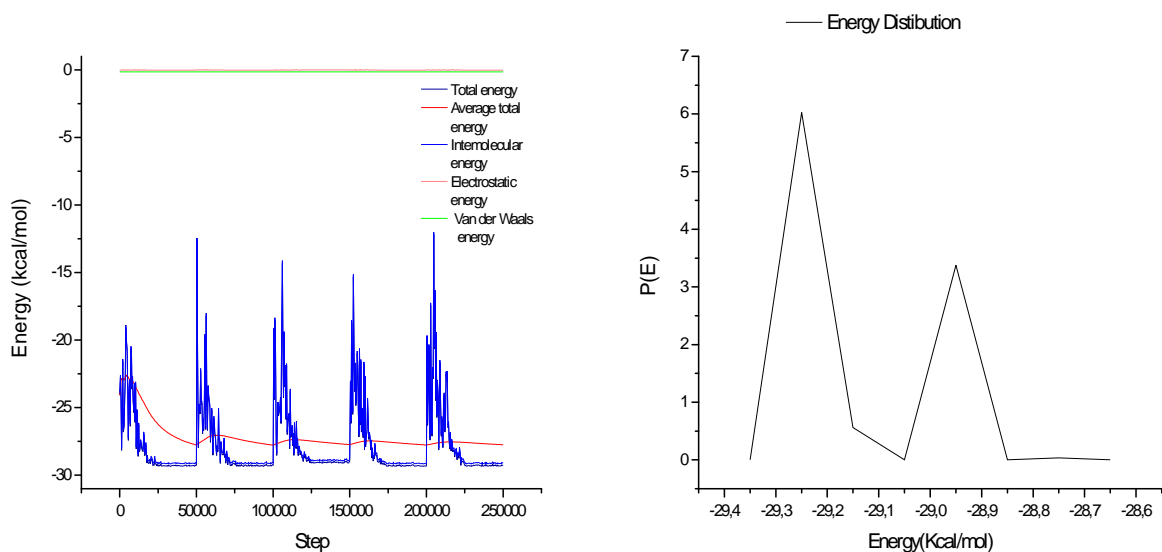


Figure III.3 Courbes d'énergie totale et l'énergie de distribution de Tu

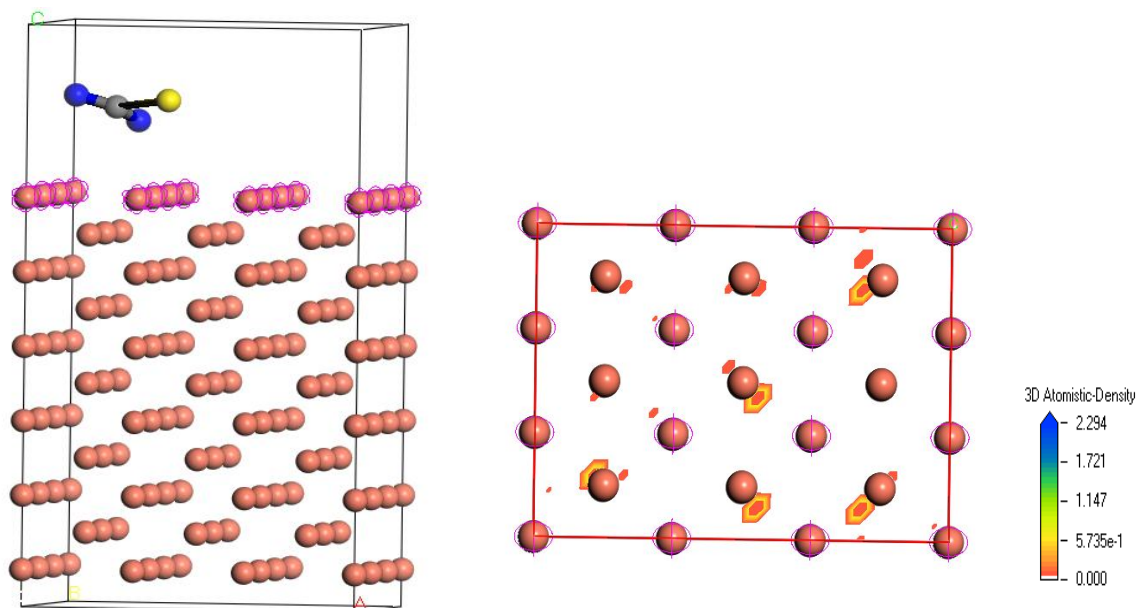


Figure III.4 Densités de sites d'adsorption préférentiels du Tu sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption

Tableau III.1: Les énergies du Tu

Structures	Energie Total (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption rigide (kJ mol ⁻¹)	Energie de déformation (kJ mol ⁻¹)	3D Atomistique : dEad/dNi (kJ mol ⁻¹)
Cu (1 1 0) – 1	-29,37615162	-29,21825380	-29,23152429	0,01327049	-29,21825380
Cu (1 1 0) – 2	-29,13029454	-28,97239672	-29,09931227	0,12691555	-28,97239672
Cu (1 1 0) – 3	-28,87004488	-28,71214706	-28,78550620	0,07335914	-28,71214706

• Urée (Ur)

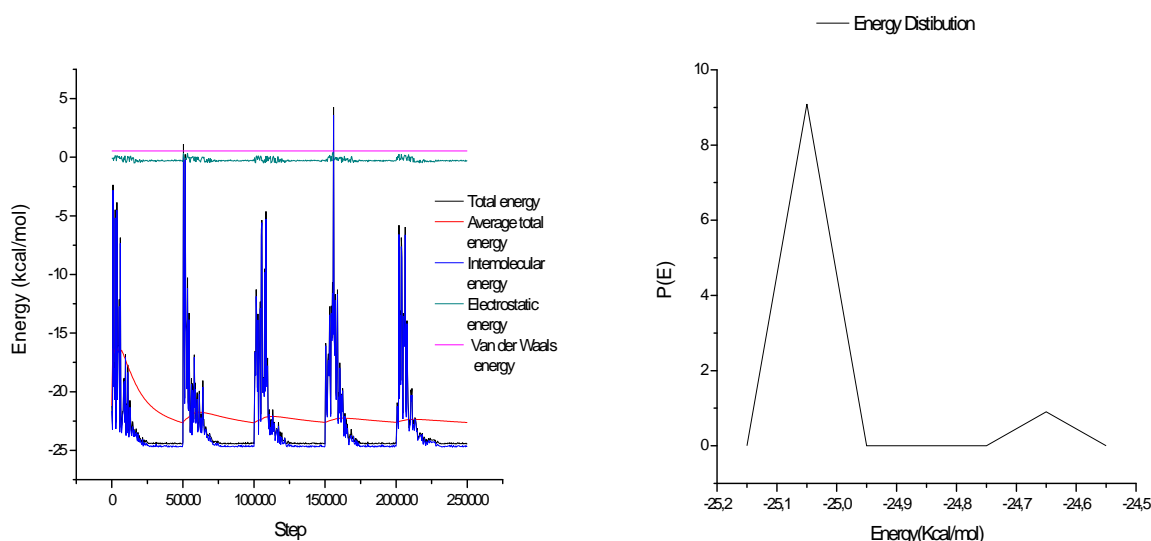


Figure III.5 Courbes d'énergie totale et l'énergie de distribution d'urée

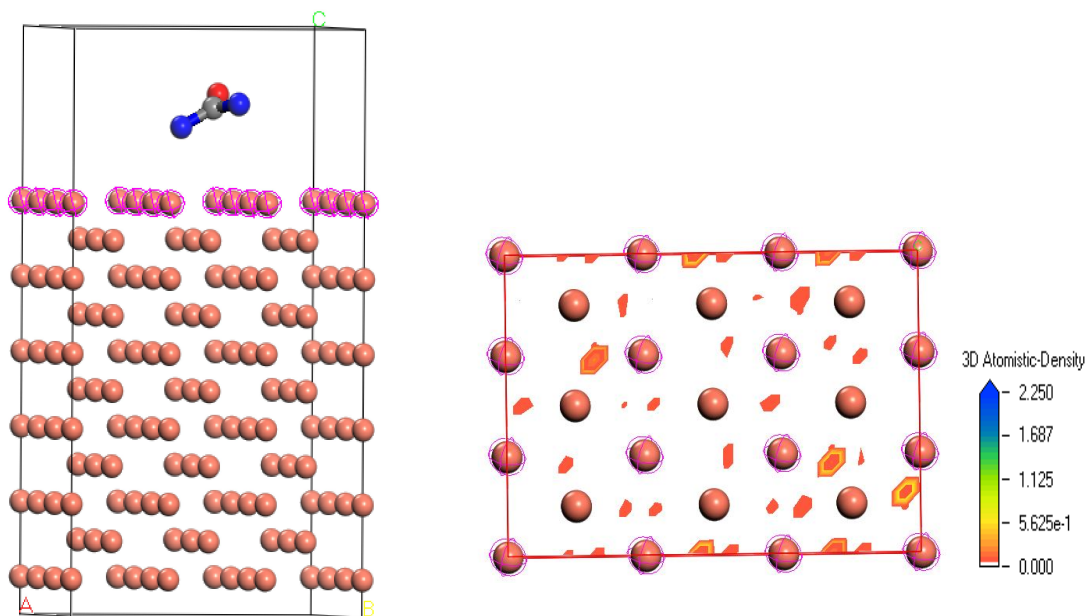


Figure III.6 Densités de sites d'adsorption préférentiels d'Ur sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption

Tableau III.2 : Les énergies d'Ur

Structures	Energie Total (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption rigide (kJ mol ⁻¹)	Energie de déformation (kJ mol ⁻¹)	3D Atomistique : dEad/dNi (kJ mol ⁻¹)
Cu (1 1 0) – 1	-24,46583740	-25,00365977	-25,00570616	0,00204638	-25,00365977
Cu (1 1 0) – 2	-24,09638728	-24,63420965	-24,63461907	4,094224e-004	-24,63420965

• Na-SCN(a)

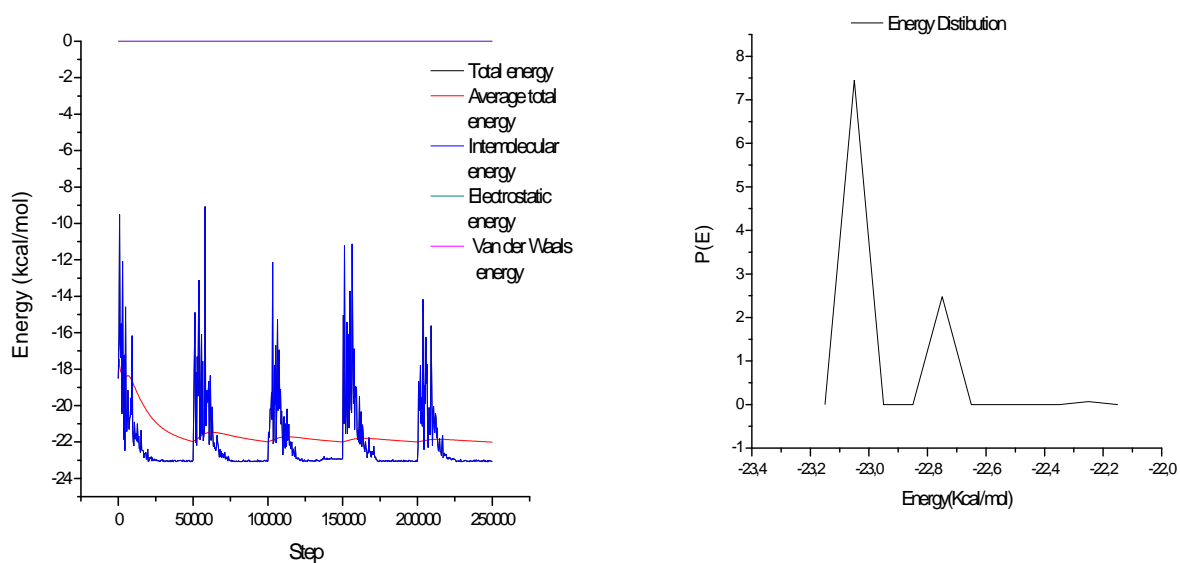


Figure III.7 Courbes d'énergie totale et l'énergie de distribution du Na-SCN(a)

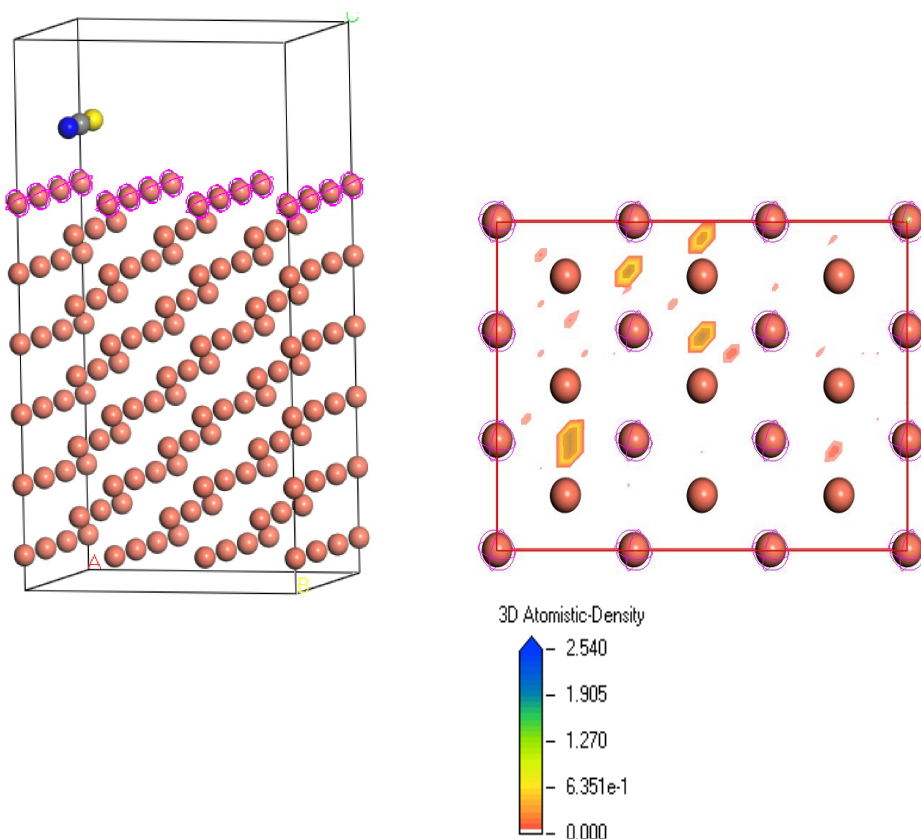


Figure III.8 Densités de sites d'adsorption préférentiels du Na-SCN(a) sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption

Tableau III.3: Les énergies du Na-SCN(a)

Structures	Energie Total (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption rigide (kJ mol ⁻¹)	Energie de déformation (kJ mol ⁻¹)	3D Atomistique : dE _{ad} /dN _i (kJ mol ⁻¹)
Cu (1 1 0) – 1	-23,08531086	-23,08534808	-23,08609300	7,449295e-004	-23,08534808
Cu (1 1 0) – 2	-22,78482111	-22,78485832	-22,78507616	2,178343e-004	-22,78485832
Cu (1 1 0) – 3	-22,28016348	-22,28020069	-22,28441043	0,00420973	-22,28020069

- Na-SCN(b)

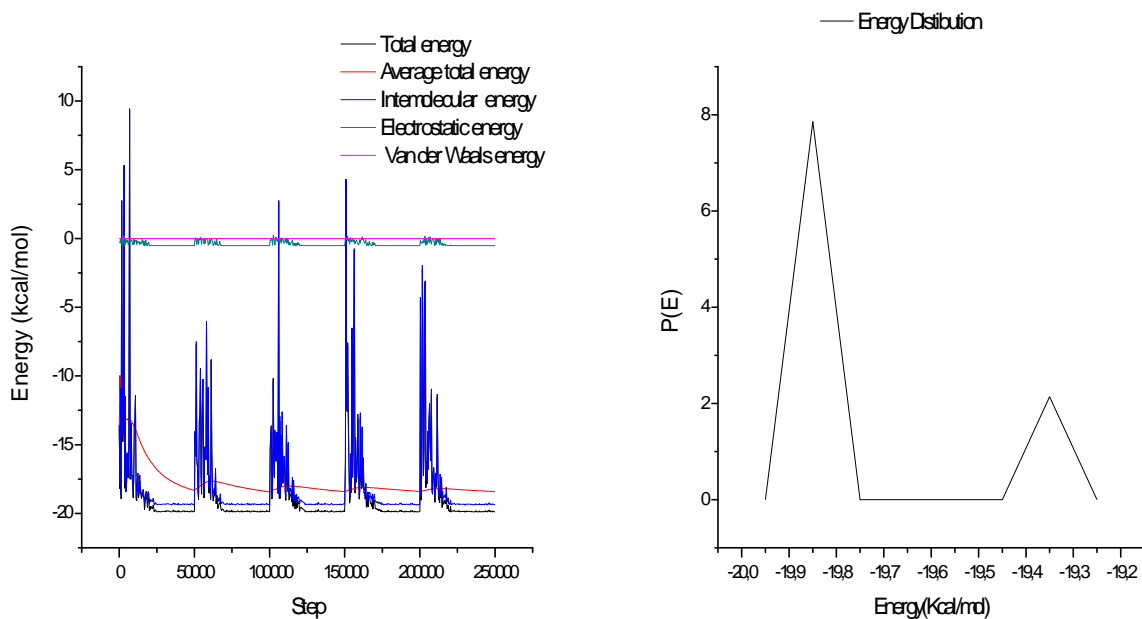


Figure III.9 Courbes d'énergie totale et l'énergie de distribution du Na-SCN(b)

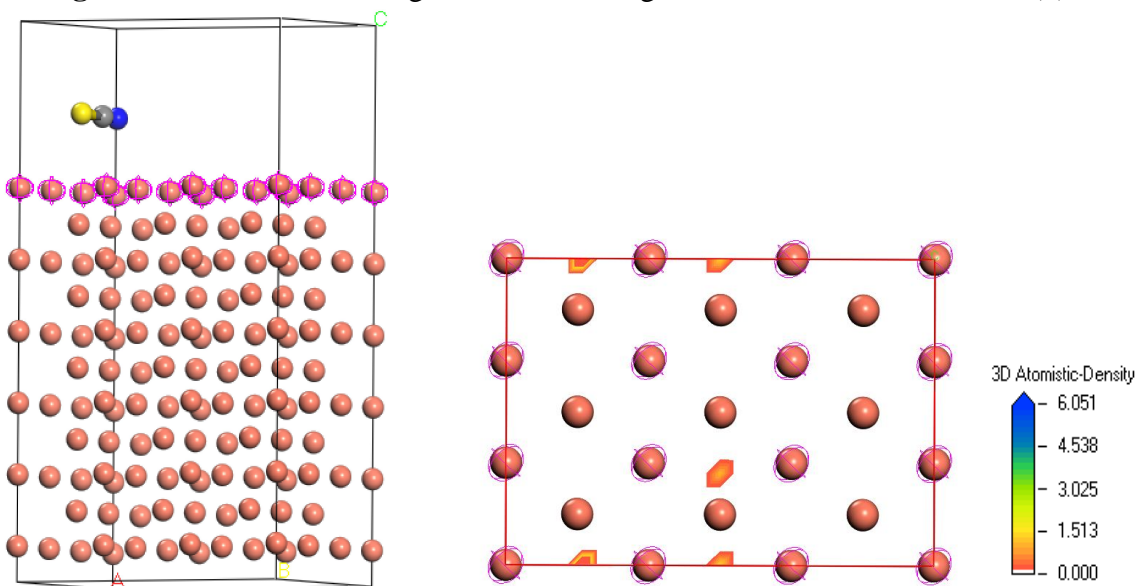


Figure III.10 Densités de sites d'adsorption préférés du Na-SCN(b) sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption

Tableau III.4: Les énergies du Na-SCN(b)

Structures	Energie Total (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption rigide (kJ mol ⁻¹)	Energie de déformation (kJ mol ⁻¹)	3D Atomistique : dEad/dNi (kJ mol ⁻¹)
Cu (1 1 0) – 1	-19,89886214	-19,89886982	-19,89958859	7,187665e-004	-19,89886982
Cu (1 1 0) – 2	-19,33891979	-19,33892747	-19,33934001	4,125331e-004	-19,33892747

- EDTA

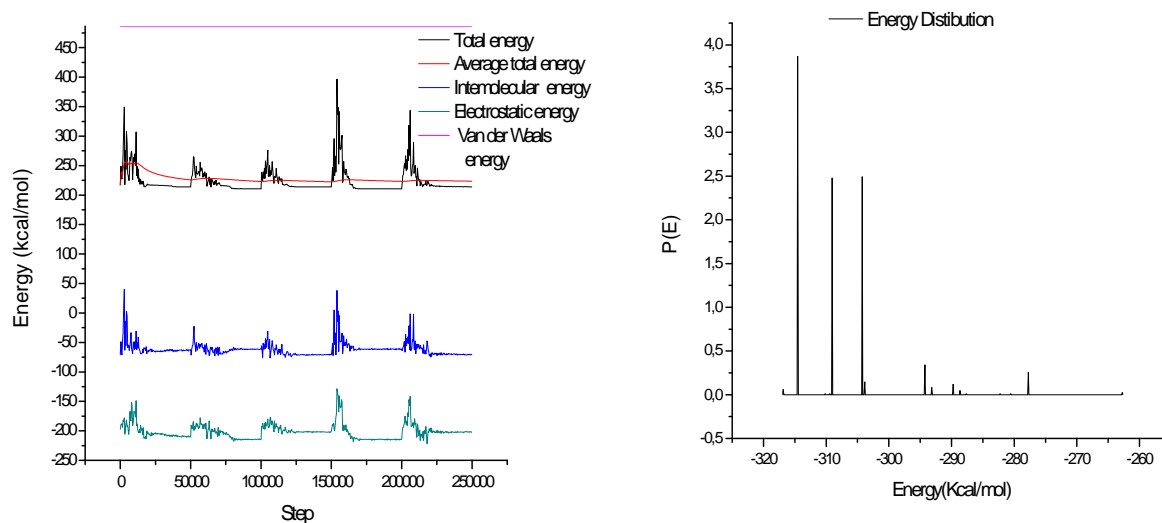


Figure III.11. Courbes d'énergie totale et l'énergie de distribution d'EDTA

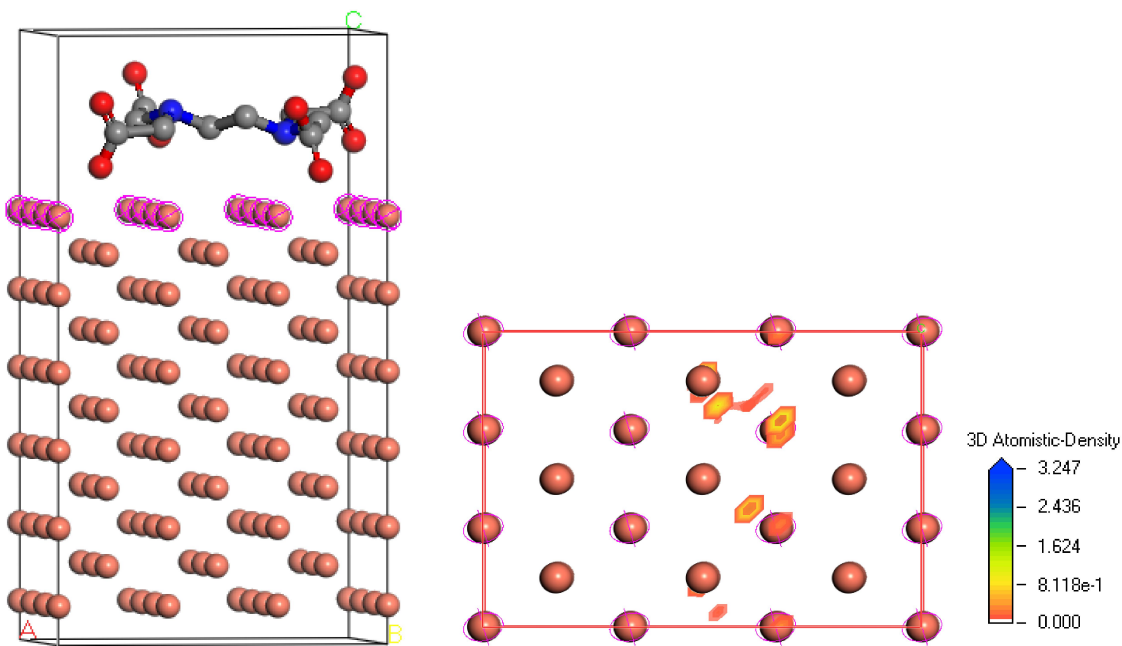


Figure III.12 Densités de sites d'adsorption préférentiels d'EDTA sur la surface de Cu(110) et disposition optimale d'adsorption

Tableau III.5: Les énergies d'EDTA

Structures	Energie Total (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption (kJ mol ⁻¹)	Energie d'adsorption rigide (kJ mol ⁻¹)	Energie de déformation (kJ mol ⁻¹)	3D Atomistique : dEad/dNi (kJ mol ⁻¹)
------------	---------------------------------------	--	---	--	---

Cu (1 1 0) - 1	169,749451	-316,864118	-320,41241	3,54829145	-316,864118
Cu (1 1 0) - 2	172,014974	-314,598596	-322,835597	8,23700142	-314,598596
Cu (1 1 0) - 3	176,466349	-310,14722	-327,203715	17,0564942	-310,14722
Cu (1 1 0) - 4	177,197463	-309,416106	-328,418944	19,0028384	-309,416106
Cu (1 1 0) - 5	177,537099	-309,07647	-323,588114	14,5116443	-309,07647
Cu (1 1 0) - 6	182,372759	-304,240811	-319,831508	15,5906977	-304,240811
Cu (1 1 0) - 7	182,779048	-303,834521	-316,969982	13,1354609	-303,834521
Cu (1 1 0) - 8	192,406545	-294,207025	-316,049535	21,8425102	-294,207025
Cu (1 1 0) - 9	193,425097	-293,188472	-314,082842	20,8943692	-293,188472
Cu (1 1 0) - 10	196,897679	-289,71589	-325,449966	35,7340752	-289,71589
Cu (1 1 0) - 11	197,933379	-288,680191	-318,210405	29,5302142	-288,680191
Cu (1 1 0) - 12	198,952608	-287,660961	-317,801564	30,140603	-287,660961
Cu (1 1 0) - 13	204,405462	-282,208107	-306,505375	24,2972677	-282,208107
Cu (1 1 0) - 14	206,046854	-280,566715	-314,762363	34,1956479	-280,566715
Cu (1 1 0) - 15	208,82227	-277,791299	-304,094161	26,3028616	-277,791299
Cu (1 1 0) - 16	223,857184	-262,756385	-296,228887	33,4725024	-262,756385

2.4. Discussion

a. Les courbes

L'analyse des courbes précédentes nous a permis de constater que les diverses énergies calculées lors de la simulation selon un processus itératif de 5 molécules, ces courbes présentent quelques similitudes notamment vis-à-vis de leur allure, ainsi que de leur forme générale.

On remarque que la contribution de l'énergie électrostatique et de l'énergie de Van der Waals dans l'énergie totale moyenne est nulle pour les trois inhibiteurs (Tu, Ur, Na-SCN), tandis que pour l'inhibiteur EDTA, l'énergie électrostatique présente des indications plus claires sur le processus d'adsorption, correspondant à l'énergie électrostatique la plus minimale (environ -200 KJ/mol) et l'énergie de Van der Waals on trouve une énergie supérieure par rapport aux autres inhibiteurs (environ 487.02 KJ/mol).

b. Les figures

L'adsorption est connue comme étant le mécanisme clé de l'action de l'inhibition, et il peut être suggéré que les molécules d'inhibiteurs s'adhèrent à la surface où les réactions cathodiques et anodiques se déroulent. Il est généralement accepté que leur adsorption dépend de la structure chimique des molécules, de la température et du potentiel électrochimique dans l'interface métal-électrolyte [52].

Les figures précédentes montrent les densités d'adsorption prévues des molécules sur la surface de cuivre (110). Comme on peut apercevoir à partir de ces figures, ces molécules

présentent une habilité à être adsorbés sur la surface du cuivre, avec des densités d'adsorption relativement élevées. La disposition sont éparpillées sur la surface de manières différentes, suivante la molécule considérée.

Les figures précédentes montrent les sites d'adsorption préférentiels, les surfaces en jaune et orange représentent les sites ou ont plus de possibilité d'avoir une adsorption, l'inverse est pour les sites en rouge, ainsi que les dispositions optimales d'adsorption sur la surface métallique.

c. Les tableaux

les molécules étudiées sont susceptibles de s'adsorber sur la surface de cuivre et former des couches stable qui protègent le cuivre contre la corrosion dans un milieu agressif, l'énergie de liaison ainsi que l'énergie d'adsorption ont été calculées et présentés dans les tableaux.

Tableau III.6: Les énergies d'adsorption kJ/mol

	Tu	Ur	Na-SCN(a)	Na-SCN(b)	EDTA
Energie d'adsorption Kcal/mol	-29,21825380	-25,00365977	-23,08534808	-19,89886982	-316,864118

D'après les résultats obtenus par ces calculs on constate que toutes les valeurs d'énergie d'adsorption sont négatives c'est-à-dire l'adsorption de notre molécules sur la surface du cuivre est un phénomène spontané et de type chimisorption (liaisons chimiques) car tous les valeurs sont négatives et la valeur l'EDTA plus minime (-316.864118 Kcal/mol).

Comme on peut le remarquer dans le tableau précédent, l'EDTA présent une énergie d'adsorption minimale (≈ -300 kcal/mol). Ces valeurs confirment les résultats expérimentaux, et confirment plus, pourquoi ces composés sont caractérisés par un pouvoir inhibiteur élevé.

L'inhibiteur possède l'énergie d'adsorption la plus minime, ce qui implique l'efficacité plus élevée par rapport aux autres molécules.

III-3 Partie B : Modélisation moléculaire et calcul de l'énergie des orbitales frontières :

Une approche semi-empirique a été utilisée basée sur le calcul de l'énergie des orbitales moléculaires frontières à savoir l'énergie HOMO (highest occupied molecular orbital) ~ l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée, l'énergie LUMO (lowest

unoccupied molecular orbital) ~ l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée déterminés par la mécanique quantique sont corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Ces derniers temps, avec l'avancement massif de matériels informatiques, DFT et MD simulations ont émergé comme un outil attrayant pour la communauté scientifique pour prédire structurelle comportement et le mécanisme de réaction de plusieurs espèces chimiques. En utilisant ce calcul sophistiqué méthode que nous pouvons facilement prédire la façon systématique pour l'analyse de l'interaction / inhibiteur de surface. [53]

Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est devenue un Procédé théorique utile qui est appliqué avec succès à décrire la réactivité chimique d'inhibiteurs et leur adsorption sur une surface métallique. Reponse-DFT A simulation numérique de appropriée quantique-chimique modèles est maintenant un outil qui prévaut à la disposition de scientifiques de corrosion pour enquête théorique de mécanisme d'inhibition de la corrosion. Ces calculs ont été largement utilisés pour analyser le type d'adsorption. [54]

DMol3 nous permet de modéliser la structure électronique et énergétique molécules, des solides et des surfaces à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité. Nous pouvons d'étudier un large éventail des systèmes utilisant DMol3, y compris des molécules organique et inorganique, les cristaux moléculaires, les solides covalents, des solides métallique des surfaces infinies d'un matériau. Avec DMol3, nous pouvons de prédire la structure, l'énergie de réaction, les barrières de réaction, les propriétés thermodynamiques, et spectres de vibration.

DMol3 est un programme DFT avec un long antécédent d'applications commerciales réussies. Avec son approche unique pour résoudre les équations de la mécanique quantique, DMol3 a longtemps été l'un des plus rapides méthodes disponibles pour effectuer des calculs, un avantage qui devient apparente en particulier pour les systèmes plus importants, ceux qui avec plus de 500 atomes

1. Définition de DMol3

DMol3 est un programme de modélisation qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler chimiquement les processus et prédire les propriétés des matériaux à la fois rapidement et avec précision. Parce DMol3 peut prévoir les processus en phase gazeuse, en solution, et les environnements solides, il est largement applicable à la recherche des problèmes dans la chimie, les produits pharmaceutiques, la science des matériaux et en génie chimique, ainsi que la physique du solide. Les chercheurs peuvent

utiliser le programme d'enquêter sur la nature et l'origine de la substance chimique, électronique, et les propriétés structurales d'un système sans avoir recours à n'importe quel produit chimique expérimental. L'utilisation du DMol3 réalisé des expériences virtuelles, conduisant à des économies considérables dans coûteuse expériences et des cycles de développement plus courts.

DMol3 vous permet de:

- Effectuer des calculs rapides et précis, sur des molécules et matériaux
- Prédire les structures, les énergies, la réactivité, et plus
- Accélérez votre recherche en effectuant des expériences virtuelles.

DMol3 fait partie du logiciel de modélisation des matériaux studio distribué par Accelrys.

2. Fonctionnalité

- Fonctionnelles DFT locales : PWC, VWN.
- Fonctionnelles GGA-DFT : PW91, BLYP, BP, PBE, VWN-BP, RPBE et CTH.
- Harris fonctionnelle pour des calculs rapides.

3. Les taches de DMol3

Le module DMol3 nous permet de modéliser la structure électronique des molécules organique et inorganique, les cristaux moléculaires, les solides covalents, des solides métalliques des surfaces infinies. DMol3 peut actuellement effectuer six taches différentes : calcul de l'énergie en un seul point l'optimisation la géométrie dynamique moléculaire recherche de l'état de transition l'optimisation de l'état transition à la suite d'un trajet de réaction chacun de ces calculs peuvent être mis en place afin qu'il générés des propriétés chimiques et physiques spécifiées. Une tâche supplémentaire, connu comme un calcul de propriétés, vous permet de redémarrer un travail terminé de calculer des propriétés supplémentaires qui n'ont pas été calculés dans le cadre de la course originale.

4. Les avantages de DMol3

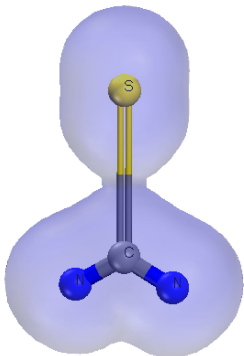
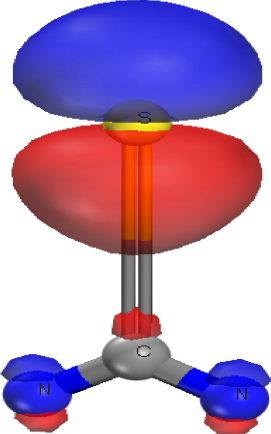
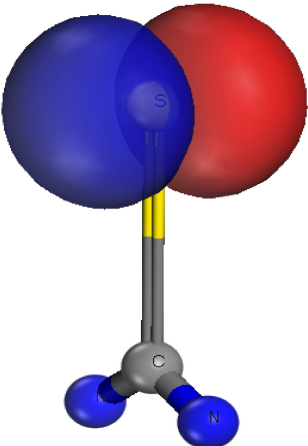
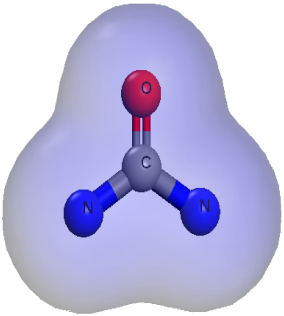
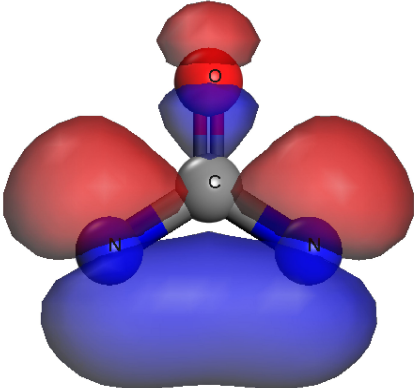
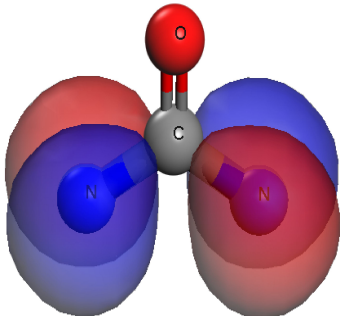
DMol3 fait partie de l'environnement logiciel Matériaux Studio qui fournit une interface utilisateur conviviale, se conformer aux normes Windows. Matériaux Visualiser, le noyau des matériaux en studio, propose une large gamme de construction du modèle et des outils de visualisation qui vous permettent de construire rapidement des modèles des systèmes d'intérêt, sélectionnez facilement DMol3, et exécuter un calcul de la mécanique quantique avancée. L'interface utilisateur simple avec les programmes de formation d'Accelrys veiller à ce que même les nouveaux utilisateurs seront en mesure d'utiliser le programme avec

confiance. Une architecture client-serveur souple signifie que les calculs peuvent être exécutés sur des serveurs situés n'importe où sur votre réseau.

Les résultats sont retournés à votre PC, où ils peuvent être visualisés et analysés. Vous pouvez facilement produire des graphiques de haute qualité de moléculaire et structures des matériaux, orbitales moléculaires, des potentiels électrostatiques, ou densités de charge. DMol3 sortie peut être instantanément échangé avec d'autres applications PC, vous aider lorsque les partager avec des collègues ou lors de leur analyse en utilisant des feuilles de calcul et autres paquets. [55]

5. Calcul de l'énergie des orbitales frontières

L'orbitale frontière HOMO et LUMO sont représentés sur la figure III.13. par conséquent, la densité d'électrons sur ces molécules serait de déterminer l'efficacité de ce type de d'inhibiteurs.

Densité électronique	HOMO	LUMO
<p>Tu</p> 	 <p>HOMO</p>	 <p>LUMO</p>
<p>Ur</p> 	 <p>HOMO</p>	 <p>LUMO</p>

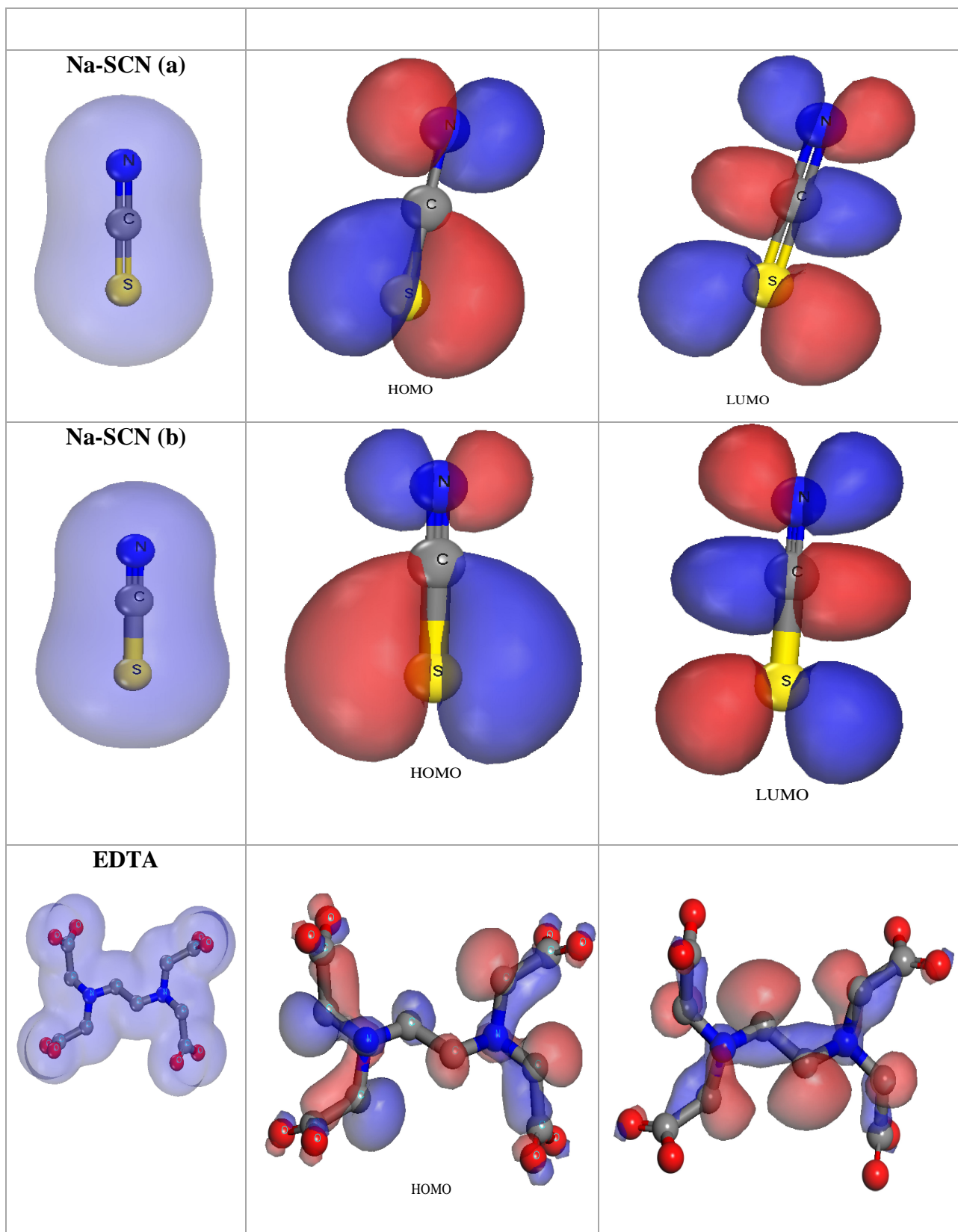


Figure III.13: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs

6. Résultat et discussions

Les paramètres chimiques quantiques calculés comme l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie des plus bas moléculaire vacante orbital (E_{LUMO}), LUMO- HOMO, déficit énergétique (ΔE), est résumée dans le tableau III.7. Dans la figure III.13, on peut observer que l'HOMO et son énergie LUMO.

Tableau III.7 : L'énergie HOMO et LUMO des molécules étudiées

	Tu	Ur	Na-SCN (a)	Na-SCN (b)	EDTA
$E_{HOMO}(ev)$	-0.253912	-0.332837	-0.294001	-0.286581	- 0.262075
$E_{LUMO}(ev)$	-0.252283	-0.298911	-0.125571	-0.103606	- 0.245644
$\Delta E = (E_{HOMO} - E_{LUMO})$	-0,001629	-0,033926	-0,16843	-0,390187	- 0,016431

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

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

$$Ur > Na - SCN > EDTA > Tu$$

Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap) [56].

La différence, $\Delta E = (E_{HOMO} - E_{LUMO})$ (band gap), qui est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une réactivité élevée et par conséquent d'une efficacité inhibitrice importante.

Les résultats montrent que le Tu la plus efficace d'inhibiteur car il est plus basse intervalle énergie ($\Delta E = (E_{HOMO} - E_{LUMO})$) par rapport les autre inhibiteur c'est-à-dire (voir le tableau III.6) :

TU > EDTA > Ur > Na - SCN(a) > Na - SCN(b)

Alors, la molécule thiourée (Tu) a la plus faible de $\Delta E = -0.001629(eV)$, ce qui facilite son adsorption a la surface métallique et augmente don son efficacité inhibiteur (EI%).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire qui est une contribution à l'étude du phénomène d'adsorption de quelques molécules à base d'amine sur la surface de cuivre. En combinant des approches théoriques et expérimentales (analyse de données obtenues par des méthodes expérimentales).

Cette étude est composée de deux parties. La première partie est consacrée à calculer l'énergie d'adsorption par comportement électrochimique, on a utilisé une méthode électrochimique non-stationnaire. Les résultats obtenus par cette méthode, nous ont permis de tracer les courbes de la polarisation (droite de Tafel) à différentes concentrations de l'inhibiteur et l'autre partie nous avons calculé de l'énergie d'adsorption par simulation des méthodes Monte Carlo est très utile dans ce domaine pour déterminer les sites d'adsorption et le calcul de l'énergie des orbitales frontières à partir de programme DMol3.

Nous remarquons un écart très important entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par simulation donc on peut conclure que les techniques expérimentales n'étant pas suffisantes pour comprendre le phénomène de l'adsorption au niveau moléculaire. Nous avons également tenté d'expliquer le mécanisme d'adsorption des molécules à base d'amine sur la surface du cuivre en citant différentes théories de la littérature. Le tableau ci-dessous résume le classement des molécules étudiées selon l'efficacité inhibitrice de la corrosion suivant les valeurs de l'énergie calculée par différentes méthodes

Tab : Classement des molécules par ordre croissant de l'EI% d'après le calcul de l'énergie d'adsorption par différentes méthodes

Molécule	Isotherme	Monte-Carlo	DFT
Tu	4	2	1
EDTA	2	1	2
Na-SCN	3	4	4
Ur	1	3	3

Références
bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]-ASM Handbook, Corrosion 5^e éd. 13, (1996)
- [2]-K. F. Khaled and a. El-Maghraby, "Experimental , Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions," *Arab. J. Chem.*, 2010
- [3]-D. LANDOLT AND S. TRASATTI. K. E. HEUSLER, "ELECTROCHEMICAL CORROSION NOMENCLATURE," *Pure Appl. Chem.*, vol. 61, pp. 19–22, 1989.
- [4]-Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [5]-E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [6]-AFNOR, "Corrosion des métaux et alliages : termes principaux et définitions", NF EN ISO 8044, paris : AFNOR, 2000, 78
- [7]-N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [8]-D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed.,Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [9]-AHMED BENALI, Synthèse et caractérisation Electrochimique du polypyrrole, Thèse, 2008-2009
- [10]-SIHAM KHERRAF, mémoire de magister "comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs", (2008). Université de Skikda.
- [11]-Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse".
- [12]-D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12*, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993)

Références bibliographiques

- [13]-E. Triki, Phénomènes de la corrosion, première école maghrébine de corrosion, Hammamet, (1990).
- [14]-J. Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5eme édition Nathan 1990
- [15]-P. R. Roberge and R. Pierre, Handbook of Corrosion Engineering Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. 1999.
- [16] G. Kear, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media — a critical review," Corros. Sci., vol. 46, pp. 109–135, 2004.
- [17]-Lin Lu, "EXPERIMENTAL STUDY OF REVERSE CREVICE CORROSION OF COPPER," Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan Canada, thèse de Master, 2005.
- [18]-POURBAIX M. Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C. Paris : Gautier Villars, (1963) 644.
- [19]-G. Kear, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media — a critical review," Corros. Sci., vol. 46, pp. 109–135, 2004.
- [20]-C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [21]-NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79
- [22]-H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire du DESA. Université Mohammed 1 – oujde.
- [23]-R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda
- [24]- M. Lebrini, thèse de Doctorat. Université des sciences et technologies, Lille, (2005).
- [25]-F.Bentiss " hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes " thèse de Doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).

Références bibliographies

- [26]-T.Lasnouni, Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl 3% et d'acide H₂SO₄ 1mol.L⁻¹, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2009).
- [27]-COLOMBANI-BOSINCO, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [28]- E.Benaissa, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master , Université de Tlemcen, 15, (2012).
- [29]-NACERA MADDACHE. Mémoire de magister "Etude du comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans un milieu aqueux en présence d'inhibiteurs de corrosion" (2012). Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.
- [30]-Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993)
- [31]- A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et Al, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, vol 53, pp.491-498, 1995
- [32]-Y. harek Lahcène Larabi,OMAR Benali, "corrosion Inhibition of Copper in 1M HNO₃ solution by N-Phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-Phenylhydrazide N'-Phenylthiosemicarbazide," *Acta, Port. Electrochim.*, vol. 24, pp. 337–346, 2006.
- [33]-S. S. A.-D. Zarrouk , et al B. Hammouti , H. Zarrok , M. Bouachrine , K.F. Khaled, "Corrosion Inhibition of Copper in Nitric Acid Solutions Using a New Triazole Derivative Zarrouk," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 89–105, 2012.
- [34]-S. Hong, et al W. Chen, Y. Zhang, H. Q. Luo, M. Li, and N. B. Li, "Investigation of the inhibition effect of trithiocyanuric acid on corrosion of copper in 3 . 0 wt .% NaCl," *Corros. Sci.*, vol. 66, pp. 308–314, 2013.
- [35]-ESSY Kouadio Fodjo, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique : étude comparative des comportements du 2-thiobenzylbenzimidazole et du 2-mercaptobenzimidazole, Mémoire, 2009.
- [36]-N. A. Al-mobarak, K. F. Khaled, and N. S. Abdelshafi, "Corrosion inhibition of copper in chloride media by 2-mercapto-4-(p-methoxyphenyl)-6-oxo-1,6- dihydropyrimidine-5-carbonitrile: Electrochemical and theoretical study," *Arab. J. Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 233–242, 2010.

Références bibliographiques

[37]-D.R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th ed., CRC Press, BocaRatn, 1999, pp. 8-111.

[38]-C.V. D'Alkaine, M.N. Boucherit, J. Electrochem. Soc., 1997, vol. 144, pp. 3331 -3335.

[39]-S. Peulon, D. Lincot, J. Electrochem. Soc., 1998, vol. 145, pp. 356-361.

[40]-IMANE ICHCHOU, Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Thèse de MAGISTER, 2011;

[41]-S. S. A.-D. A Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, R. Salghi, A. Dafali, Lh. Bazzi, L.Bammou, "Electrochemical impedance spectroscopy and weight loss study for new pyridazine derivative as inhibitor for copper in nitric acid," Der Pharma Chem., vol. 4, no. 1, pp. 337-346, 2012.

[42]LI S.L., WANG Y.G., et al. « Some aspects of quantum chemical calculations for the study of corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions ». *Corrosion Science*, 1999, 41, p.1769-1782. Doi 10.1016/S0010-938X(99)00014-1

[43]-BEREKET G., HUR E., et al. « Quantum chemical studies on some corrosion inhibitors for iron in acidic medium ». *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 2002, 578, P.79-88. Doi 10.1016/S0166-1280(01)00684-4

[44]-KHALIL N. « Quantum chemical approach of corr. inhibition ». *Electrochimica. Acta*, 2003, 48, 2635 p. Doi 10.1016/S0013-4686(03)00307-4

[45]-MARTENEZ S. « Inhibitory mechanism using molecular modeling and sub-stitutional adsorption isotherms ». *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77, p.97-102. Doi 10.1016/S0254-0584(01)00569-7

[46]-OZCAN M., DEHRI I., et al. « Corrosion inhibitors for mild steel : inhibition efficiency and chemical structure ». *Applied Surface Science*, 2004, 236, p.155-164. Doi 10.1016/j.apsusc.2004.04.017

[47]-BENTISS F. et al. « The influence of some new thiadiazoles on the corrosion behaviour : AC impedance study and theoretical approach ». *Electrochimica Acta*, 2007, 52, p.6865-6872.

Références bibliographies

Doi 10.1016/j.electacta.2007.04.111

[Help]Le « Help » du logiciel Materials Studio.

[48]-BARRIGA J., COTO B., et al. « Molecular dynamics study of optimal packing structure of self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces ». *Tribology International*, 2007, 40, p.960-966.

Doi 10.1016/j.triboint.2006.02.030

[49]-KHALED K. F. « Monte Carlo simulations of corrosion inhibition ». *J. Solid State Electrochem.*, 2009, 13, p.1743-1756. DOI 10.1007/s10008-009-0845-y

[50]-KHALED K. F. « Molecular modeling and electrochemical investigations of the corrosion inhibition of nickel using some thiosemicarbazone derivatives ». *J. Appl. Electrochem.*, 2011, 41, p.423-433. Doi 10.1007/s10800-010-0252-1

[51]-Z.Schi,A.Atrens, *corr.sci.*,53(2011)226-246.

[52]-KHALED K. F. « Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminium in molar nitric acid ». *Corrosion Science*, 2010, 52, p.2905-2916. Doi 10.1016/j.corsci.2010.05.001

[53]-S. K. Saha, A. Hens, A. Roychowdhury, and A. K. Lohar, “Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study on Corrosion Inhibitory Action of Three Substituted Pyrazine Derivatives on Steel Surface,” *Can. Chem. Trans.*, vol. 2, no. 4, pp. 489–503, 2014.

[54]-O. R. S. and O. O., “Computational Simulation and Inhibitive Properties of Amino acids for Mild Steel Corrosion: Adsorption in Gas Phase onto Fe (110),” *Oguike al. Int. J. Res. Chem. Env.*, vol. 4, no. 3, pp. 177–186, 2014.

[55]-Accelrys.com, DMol3, Accelrys Software Inc. All brands or product names may be trademarks of their respective holders. (2011) DS-8031-0811.

[56]-Jeeva, P. a, Harikumar, S., & Karthikeyan, S. (2012). Quantum Mechanical Studies Of Thio Compunds On The Corrosion Inhibition Of Mild Steel In Acidic Media. *International Journal of PharmTech Research*, 4(4), 1422–1427.

Références bibliographiques

ملخص

يندرج عمل هذه المذكرة في اطار دراسات نظرية لتحليل معطيات تجريبية من اجل حساب طاقة ادمصاص لمختلف جزيئات أمينية على سطح النحاس. في الجزء الأول، البيانات التجريبية التي حصلنا عليها بطريقة الاستقطاب الكهروكيميائي يدل على النموذج الحراري Langmuir هو الأكثر ملائمة، والطاقات الادمصاص سلبية ولها قيم بين -27.36 و-30.40 كيلو جول/مول. في الجزء الثاني تم إجراء محاكاة لهذا الادمصاص باستخدام طريقة Carlo Monte- بالاستعانة ببرنامج "Materials studio V7.0". وأظهرت النتائج أن ادمصاص هو تلقائي والطاقات لديها قيم بين 19.89 et -29.21 ما عدا EDTA طاقتها منخفضة جدا -316.86- تبين أن الجزيء عموما يشكل الروابط الكيميائية (chimisorption).

كلمات المفتاح: النحاس، جزيء أميني، متساوي حراري، MS V7.0، Monte-Carlo

Résumé

Le présent travail s'inscrit dans le cadre des études théoriques et expérimentales menées sur l'étude de l'énergie d'adsorption de quelques molécules à base d'amine sur la surface du cuivre. Dans la première partie, les données expérimentales obtenus par la polarisation potentiodynamique montre que l'isotherme de Langmuir est le plus compatible, les énergies d'adsorption sont négatives et ont des valeurs entre -27.36 kJ/mol et -30.40 kJ/mol. Dans la deuxième partie une simulation par la méthode Monte-Carlo de cette adsorption a été effectué par l'intermédiaire du logiciel « Materials studio v7.0 ». Les résultats obtenus montrent que le phénomène d'adsorption est spontané et les énergies ont des valeurs comprises entre -19,89 et -29,21 sauf l'EDTA son énergie est très basse -316,86 reflètent que la molécule est généralement liée grâce à des liaisons chimiques (chimisorption).

Mots clés : cuivre, molécule à base d'amine, Isotherme, Monte-Carlo, MS v7.0

Abstract

This work is part of the theoretical and experimental studies on the study of the adsorption energy of a few molecules amine based on the copper surface. In the first part, the experimental data obtained by potentiodynamic polarization shows that the Langmuir isotherm is most compatible, adsorption energies are negative and have values between -27.36 kJ /mol and -30.40 kJ / mol. In the second part a simulation by the Monte Carlo method in this adsorption was performed through the software "Materials Studio v7.0". The results show that the adsorption is spontaneous and energies have values between -19.89 and -29.21 except EDTA its energy is very low -316.86 reflect that the molecule is usually linked through in chemical bonds (chemisorption).

Keywords: copper, amine-based molecule, isotherm, Monte-Carlo, materials studio v7.0