



REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI – CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : 19/DS/2022
Série : 01/ CH/2022

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN CHIMIE
OPTION
Chimie Analytique et Physique
THEME

Expérimentation d'inhibition de la corrosion des dérivés de sels de pyridinium et études des propriétés optiques non linéaires de composés π -conjugués

par

BILLEL SAKKI

Soutenue le : 29/03/2022 *devant le jury :*

Président :	A. CHIBANI	Pr. Université des frères Mentouri-Constantine
Directeur de Thèse :	R. NASRI	Pr. Université des frères Mentouri-Constantine
Examineurs :	M. BOULKROUNE	Pr. Université des frères Mentouri-Constantine
	A. MAGHCHICHE	MCA. Université Mostefa Ben Boulaïd-Batna2
	K. BOUCHOUIT	Pr. ENS Assia Djébar-Constantine
	S. TERCHI	MCA Université Mohamed Boudiaf, M'sila

A mon cher père et ma chère maman

A mes frères

A tous mes collègues et amis

Avant Propos

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé à l'université des frères Mentouri-Constantine 1 en alternance entre l'équipe de recherche « corrosion et environnement », dirigée par Monsieur le Professeur Aissa CHIBANI de l'URCHEMS et le Laboratoire de Recherche Pollution et Traitement des Eaux dirigé par Monsieur le Professeur Brahim KEBABI, que j'ai le plaisir de remercier pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

J'exprime mes sincères remerciements à mon directeur de thèse le professeur NASRI Ramdane pour ses nombreux et précieux conseils et pour le soutien scientifique dont il m'a fait bénéficier au cours de ces années, pour sa sympathie, sa patience et son encouragement. Merci pour votre gentillesse sans limite.

J'adresse mes vifs remerciements s'adressent au professeur Abdelmalek BOURAIYOU, au docteur SAID Mohamed El Hadi et au docteur Billel MEZHOUD de l'unité CHEMS pour m'avoir suivie et leurs disponibilités au laboratoire tout au long de ce travail. Merci pour leurs patientes, leur confiance, leurs soutiens et leurs conseils.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur Karim BOUCHOUIT de l'école normale supérieure Assia Djebbar-Constantine pour la confiance qu'il m'a témoignée et le soutien constant accordé, ce qui m'a permis de réaliser une partie de ce travail dans d'excellentes conditions.

J'adresse mes remerciements à monsieur le Professeur Aissa CHIBANI de l'université des frères Mentouri-Constantine 1 pour accepter de présider ce jury et juger ce travail, au Docteur Mina BOULKROUNE de l'université des frères Mentouri-Constantine 1, au docteur Abdelhak MAGHCHICHE de l'université Mostefa Ben Boulaïd-Batna 2, à monsieur le professeur Karim BOUCHOUIT de l'ENS Assia Djebbar-Constantine et au docteur Smail TERCHI de l'université Mohamed Boudiaf, M'sila pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Merci aussi à toutes les personnes de laboratoire MOLTECH-Anjou, Université Angers en particulier S. TABOUKHAT et Monsieur B. SAHRAOUI pour avoir effectué les expériences relatives aux mesures optiques.

Je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et je tiens à les remercier bien sincèrement en particulier docteur Hamza ALLAL, docteur Youssef LARBAH, docteur Lyamine MESSAADIA, Madame le docteur Mounia GUERGOURI et monsieur Abdelmadjid KHERROUBA.

Je souhaite remercier le professeur Wassila CHEURFI de Laboratoire Pollution et traitement des eaux, pour son encouragement et sa disponibilité.

Je souhaite remercier le professeur Abdelkrim HAOUAM, pour son soutien et son encouragement.

A la source de mes efforts, mes très chers parents, je vous remercie pour votre soutien, encouragement et sacrifices, que dieu vous protège.

Liste des abréviations

IE%	L'efficacité d'inhibition
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
C_{inh}	Concentration d'inhibiteur
pH	Potentiel hydrogène
CPE	Elément à phase constante
OCP	Potentiel de circuit ouvert
I_{corr}	Courant de corrosion
E_{corr}	Potentiel de corrosion
R_{CT}	Résistance du transfert de charge
R_s	Résistance de la solution
C_{dc}	Capacité de la double couche
Hz	Hertz
b_c	Pente cathodique de Tafel
b_a	Pente anodique de Tafel
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LUMO	Orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie
MEB	Microscopie électronique à balayage
ONL	Optique non linéaire
k	Vecteur d'onde
ω	Pulsation
ppm	Partie par million
SHG	Génération de second harmonique
THG	Génération de troisième harmonique
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
IR	Rayonnement infrarouge
RMN	Résonance magnétique nucléaire
λ_{\max}	Longueur d'onde maximale d'absorption
T.fus	Température de fusion
T.amb	Température ambiante
UV-vis	Spectrométrie ultraviolet-visible

Table des matières

Introduction générale	1
Références	2
PARTIE 1: Etude expérimentale d'inhibition de la corrosion des dérivés de sels de pyridinium pour l'acier API 5L Gr.B en milieu acide	
I. Introduction	3
II. Etude bibliographique	5
II.1. Définition de la corrosion	5
II.2. Type de la corrosion	5
II.2.1. Corrosion uniforme	5
II.2.2. Corrosion localisée	5
II.3. Processus de corrosion	8
II.4. Lutte contre la corrosion	11
II.5. Les inhibiteurs de corrosion	12
II.5.1. Propriétés	12
II.5.2. Domaine d'application	12
II.5.3. Classification des inhibiteurs	13
II.5.3.1. Selon leur composition chimique	13
II.5.3.2. Selon le mécanisme d'action	13
II.5.3.3. Selon la nature électrochimique du processus	16
II.5.3.4. Nature de l'inhibiteur	18
II.5.3.4.1. Les inhibiteurs organiques	18
II.5.3.4.2. Les inhibiteurs minéraux	20
II.5.3.5. Classement selon le domaine d'application	20
II.5.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	21
II.5.4.1. Isotherme de Langmuir	21
II.5.4.2. Isotherme de Temkin	22
II.5.4.3. Isotherme de Frumkin	22
II.5.5. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	23
II.6. Mesure du potentiel et du courant	24
II.6.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	24
II.6.2. Mesure du potentiel	24
II.6.3. Mesure du courant	24
II.7. Mesure globale des vitesses de corrosion	25
II.7.1. Processus de transfert de charge	25
II.7.1.1. Loi de Faraday	25
II.7.1.2. Transfert de charge	26
II.7.1.3. Diffusion	27
II.7.1.4. Cinétique mixte	28
II.7.2. Courbes de polarisation	28
II.7.3. Tracé de la courbe de polarisation	32
II.8. Étude de la corrosion par impédance électrochimique	33
II.8.1. Mesure de l'impédance	33
II.8.2. Représentation traditionnelle des données	35
II.8.3. Généralités sur l'interprétation des mesures d'impédance	36

II.8.3.1. Circuit électrique équivalent	37
II.8.3.2. Utilisation de schémas électriques équivalents	37
II.8.3.3. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	38
III. Expérimentale	41
III.1. Synthèse d'inhibiteurs	41
III.2. Etude gravimétrique	42
III.3. Etude électrochimique	42
III.3.1. Cellule électrochimique	42
III.3.1.1. Electrode de travail	42
III. 3.1.2. Electrode de référence et contre-électrode	43
III. 3.2. Potentiel de corrosion	43
III.3.3. Courbes courant-tension	43
III.3.4. Impédance électrochimique	43
III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
III.5. Analyse théorique	43
IV. Résultats et discussion	44
IV.1. caractérisation des inhibiteurs	44
IV.2. Etude gravimétrique	44
IV.3. Evolution du potentiel libre	46
IV.4. Courbes de polarisation	47
IV.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique	51
IV.6. Isotherme d'adsorption	57
IV.7. Effet de la température	60
IV.8. Mécanisme d'adsorption	65
IV.9. Analyse de surface	66
IV.10. Les Calculs DFT et résultats	68
V. Conclusion	70
Références	71
PARTIE 2 :Etude des propriétés optiques non linéaires de dérivés push-pull de benzylidène-malononitrile	
I. Introduction	76
II. Etudes Bibliographique	77
II.1. Optique linéaire	77
II.2. Optique non linéaire	77
II.2.1. Origines des non linéarités optiques	77
II.2.2. Polarisation macroscopique	79
II.3. Optique non linéaire du deuxième ordre	81
II.3.1 Effet de la symétrie	82
II.3.2. La Génération de la Seconde Harmonique (SHG)	82
II.3.3. La longueur de cohérence	83
II.3.4. Franges de Maker	84
II.3.5. Importance du concept de l'accord de phase	85
II.3.6. La Génération de Différence de Fréquence (DFG)	86
II.4. Optiques non linéaires du troisième ordre	86
II.4.1. La Génération de la Troisième Harmonique (THG)	86
II.4.2. la susceptibilité d'ordre trois	87
II.5. Matériaux pour l'optique non-linéaire	87

II.5.1. L'historique	87
II.5.2. Les matériaux inorganiques	87
II.5.3. Matériaux organiques	88
II.5.4. Les polymères	88
III. Expérimentale	89
III.1. Considérations générales	89
III.2. Synthèse des dérivés du dicyanovinylbenzène	89
III.3. Préparation des couches minces	93
III.4. Analyse ONL	93
III.5. Mesures électrochimiques	94
III.6. Détails des calculs	94
IV. Résultats et discussion	94
IV.1. Spectres UV-vis	94
IV.2. Résultats du THG	95
IV.3. Paramètres d'optique non linéaire (ONL) calculés pour les composés	97
IV.4. Propriétés électrochimiques	101
IV.5. Analyse des orbitales moléculaires frontières	102
IV.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	103
V. Conclusion	104
Références	106
Conclusion générale	109
ANNEXE	

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux organiques ont attiré beaucoup d'attention pour leurs diverses fonctions. Ils sont considérés comme l'un des candidats qualifiés dans de nombreuses tendances de recherche, en raison de leur applicabilité potentielle dans différents domaines des sciences des matériaux. De nombreuses stratégies ont été mises en place pour satisfaire la demande croissante en matière de composés organiques dans différents domaines : industries du caoutchouc, industrie du plastiques et des carburants, produits pharmaceutiques, colorants, cosmétiques, détergents, peinture, agriculture, inhibiteurs de et autres industries diverses [1].

La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique (ou électrochimique) d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu environnant [2]. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [3].

Dans la première partie de ce travail, nous allons étudier l'efficacité protectrice contre la corrosion de trois sels de pyridinium sur l'acier (API 5L Gr.B) en solution $H_2SO_4(0.5M)$. La méthode gravimétrique et quelques méthodes électrochimiques sont utilisées. Nous allons mener des investigations à différentes concentrations des inhibiteurs étudiés et à différentes températures expérimentales. La morphologie de la surface de l'acier sera réalisée en utilisant la microscopie électronique à balayage. Cette étude sera complétée par un calcul théorique de certains paramètres quantique à l'aide du programme Gaussian09. Les résultats auxquels nous allons parvenir, seront exposés et commentés dans partie résultats et discussion.

D'une autre part, l'importance des matériaux organiques réside aussi dans leurs propriétés physico-chimiques telles que la luminescence, le magnétisme et bien d'autre encore. Parmi ces propriétés physiques connues, l'optique non linéaire ou bien l'ONL qui est basé sur les interactions non linéaires entre la lumière et la matière[4-6].

En raison de leur utilisation possible dans le domaine d'optique, la synthèse de chromophores organiques comme composants de matériaux pour l'optique non linéaire a fait l'objet de nombreuses recherches. Le plus souvent, les molécules ayant des valeurs d'hyperpolarisabilité élevées consistent en un couple de groupements donneurs-accepteurs liés par un système π -conjugué. Celles comportant des hétérocycles comme motifs centraux ont fait l'objet d'une grande attention dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leur

relative facilité de préparation et de la variation de leur degré de polarité[7-9].

La deuxième partie de ce travail rentre dans le cadre de l'optique non linéaire. Cette partie a été consacrée à la synthèse de nouveaux matériaux organique π -conjugués dérivé de dicyanovinylbenzène. Les paramètres ONL du troisième ordre et la relation structure/propriété ONL du dérivé de dicyanovinylbenzène ayant un groupe donneur d'électrons ou accepteur d'électrons en position para seront expérimentés. Des calculs théoriques seront également effectués pour étudier les relations entre les structures du dicyanovinylbenzène et les propriétés ONL.

Quelques analyses optiques fondamentales, telles que : première et deuxième hyperpolarisabilité, transitions électroniques, le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) et analyse des orbitale moléculaire frontière, sont utilisées. Une étude électrochimique sera également réalisée par voltamétrie cyclique pour étudier le comportement redox des composés et pour estimer leurs niveaux d'énergie HOMO et LUMO.

Les deux parties de la thèse sont illustrées par une bibliographie complète. Chaque partie est clôturée par une section expérimentale qui détaille les protocoles expérimentaux, ainsi que les caractéristiques spectroscopiques et physiques des composés obtenus. Les molécules préparées ont été identifiées par les méthodes spectrales usuelles telles que l'IR, la RMN ^1H et ^{13}C .

Une conclusion générale dressera le bilan des résultats obtenus, ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail.

Référence :

- [1] (a) Elayyachy M. Elkodadi M. Aouniti A. et al. *Mater Chem Phys*. 2005;93:281. (b). Muralidharan S. Quraishi M. A. Iyer SVK. *Corro Sci*. 1995; 37: 1739.
- [2] Singer F. Schlesak M. Mebert C. et al. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015; 7(48): 26758.
- [3] Faustin M. Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane. 2013.
- [4] Ouazzani HEI. Iliopoulos K. Pranaitis M. et al. *J Phys Chem. B*, 2011; 115: 1944.
- [5] Maaza M. Mongwaketsi N. Genene M. et al. *J Porphyr Phthalocyanines*. 2012;16:985.
- [6] Fuks-Janczarek I. Luc J. Sahraoui B. et al. *J Phys Chem B*. 2005; 109: 10179.
- [7] Bailey RT. Bourhill G. Cruickshank FR. et al. *J. appl. Phys.* 1993;73(4):1591.
- [8] Frazier CC. Cockerham MP. Chauchard EA. et al. *JOSA B*, 1987; 4(11): 1899.
- [9] Hutchings MG. Ferguson I. McGeein DJ. *J Chem Soc Perkin Trans*. 1995; 2(1): 171.

**PARTIE 1: Etude expérimentale d'inhibition de
la corrosion des dérivés de sels de pyridinium
pour l'acier API 5L Gr.B en milieu acide**

I. Introduction

Le décapage est un traitement de préparation des surfaces métalliques par réaction chimique, électrolyse, ou les deux. Les acides les plus utilisés dans le décapage commercial sont l'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, hydrofluorique, phosphorique ou un mélange de ces acides [1]. Le décapage à l'acide a des limites : il est difficile à manipuler car il produit une corrosion des substrats métalliques et une fragilisation par l'hydrogène de l'acier [2,3]. Pour minimiser la perte de métal pendant le décapage et pour empêcher la formation excessive d'hydrogène, plusieurs inhibiteurs organiques synthétiques, solubles dans l'acide ou à dispersion colloïdale, ont été introduits pendant le processus de décapage [4,5].

Les inhibiteurs de corrosion organiques doivent contenir de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou d'autres éléments des cinquième et sixième groupes du tableau périodique et des fonctions avec des électrons π comme les cétones, les amines, les mercaptans et les composés azotés hétérocycliques. Ces entités chimiques peuvent interagir avec l'orbitale libre d du métal, ce qui facilite le processus d'adsorption [6, 7, 8].

La littérature a révélé que les composés d'ammonium quaternaire constituent une classe intéressante d'inhibiteurs de corrosion en raison de l'effet synergique entre les cations organiques et les anions halogénures. Cet effet complémentaire est donc considéré comme un facteur essentiel de l'action inhibitrice sur la corrosion des métaux [9, 10, 11, 12]. Une place particulière est accordée aux sels de pyridinium quaternaires qui possèdent des propriétés physiques et une réactivité chimique uniques. Dans ce contexte, la recherche bibliographique montre que les sels de pyridinium jouent un rôle important dans l'inhibition de la corrosion de l'acier dans les solutions chlorhydriques, sulfuriques et salines [13, 14, 15,16]. Des hétéroatomes ou des électrons π supplémentaires incorporés dans les structures des sels de pyridinium favorisent également l'adsorption sur la surface du métal [17]. En plus, le pyridinium et ses dérivés sont facilement obtenus à partir de produits chimiques disponibles dans le commerce [18]. La synthèse des sels de pyridinium est réalisée par N-alkylation de la pyridine avec des iodures d'alkyle [19], des bromures [20], des chlorures [21] et des mésylates [22]. La neutralité de la charge de la molécule est conservée par la présence du cation pyridinium et des anions inorganiques.

L'objectif principal de ce travail est la synthèse et l'évaluation de l'efficacité d'inhibition de trois sels de pyridinium sur la corrosion de l'acier API 5L Gr.B en milieu H_2SO_4 0,5M. Nous avons intégré d'autres groupes dans la structure des inhibiteurs, tels que des cycles aromatiques et une fonction carbonyle.

Pour mieux comprendre l'efficacité de l'inhibition de la corrosion, l'effet de la température et la morphologie de la surface ont été étudiés. Des expériences de perte de poids, des mesures de polarisation potentiodynamique, des techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique, de microscopie électronique à balayage et des calculs de chimie quantique ont été utilisés dans ce travail.

Etude Bibliographique

II. Etude bibliographique

II.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, en général un métal, et leur environnement, qui conduit à une dégradation du matériau et de ses propriétés. On distingue trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne

II.2. Type de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépendde plusieurs facteurs [23] :

- Comportement chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètre physique (température, convection, irradiation,...).
- Sollicitation mécanique (contraintes, chocs ou frottements).

Selon la forme et la localisation de l'attaque, les principaux types de corrosion sont classés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [24].

II.2.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme (généralisée) se produit avec la même vitesse dans tous les points du métalce qui entraîne une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci et un changement de couleur (ternissement). La corrosion générale est à l'origine de la plus grande partie des pertes de matériaux dues à la raison de la corrosion, on retrouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides. Voir la figure II.1.



Figure II.1. Corrosion uniforme.

II.2.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée résulte toujours d'une corrosion uniforme, par un couplage galvanique entre des zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grandecathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéitéslocales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif.

Contrairement à la corrosion uniforme [25], On distingue plusieurs formes de corrosion localisée :

- **Corrosion par piqûre**

Dans certaines conditions environnementales, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir des piqûres, lorsqu'il y a une rupture localisée du film, ce qui se produit souvent en présence de chlorures, ou une passivation incomplète. Ces piqûres sont localisées en quelques points de la surface du métal, elles se développent de façon intrinsèque et se propagent d'elles-mêmes : au niveau du fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous conduit à une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion. Voir la figure II.2.



Figure II.2. Corrosion par piqûre.

- **Corrosion intergranulaire**

Il s'agit d'une attaque sélective aux joints de grains, due à des hétérogénéités locales : épuisement d'un des constituants ou, au contraire, enrichissement dû à une précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Elle crée alors des piles locales avec dissolution des zones anodiques. Voir la figure II.3.



Figure II.3. Corrosion inter-granulaire.

- **Corrosion par crevasse**

Aussi appelée corrosion par crevasses, elle est due à une différence d'accessibilité à l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. On assiste alors à une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.

- **Corrosion galvanique**

Elle correspond à l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage à deux phases ou à la corrosion qui peut se produire entre deux ou plusieurs matériaux métalliques dans un même environnement. Dans le cas de couplage, plus les métaux sont distants sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés tant en termes de cinétique de dégradation que de génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la plus noble est la cathode et la moins noble est l'anode. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il est important de se rappeler que plus l'anode est petite, plus le taux de dissolution est élevé. Voir la figure II.4.



Figure II.4. Corrosion galvanique.

- **Corrosion et dissolution sélective**

Il s'agit de l'oxydation d'un composant de l'alliage, entraînant la formation d'une structure métallique poreuse.

- **Corrosion par frottement**

Il s'agit de la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, en raison de la combinaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

- **Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion**

Elle est une fissuration du métal qui provient de l'action conjointe d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion de fatigue est due à l'application répétitive d'une contrainte.

Les régions anodiques et cathodiques peuvent être clairement distinguées dans figure II.5. Ce genre de corrosion ne peut pas être mesuré par la perte de poids ou la diminution de l'épaisseur. Pour cela, des observations métallographiques et des mesures électrochimiques doivent être effectuées.

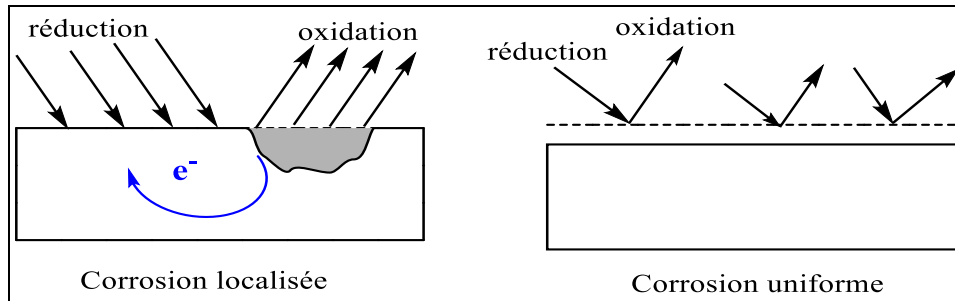


Figure II.5. Morphologie de la corrosion.

II.3. Processus de corrosion

La corrosion métallique est une dégradation des matériaux par réaction avec l'environnement, et qui est due à une réaction irréversible d'oxydoréduction entre le métal et un oxydant contenu dans l'environnement. Ainsi le fer se transforme en ions ferreux Fe^{2+} avec un transfert de charge à deux électrons. Les électrons obtenus sont consommés par le processus cathodique ; dans un milieu aéré, cette réaction est souvent la réduction de l'oxygène dissous. En revanche, en présence d'un électrolyte acide ou d'un milieu désaéré, la réduction de l'eau ou du proton, avec formation d'hydrogène H_2 , est le processus cathodique majoritaire. La figure II.6 illustre les processus de corrosion qui se produisent à l'interface fer/milieu aqueux.

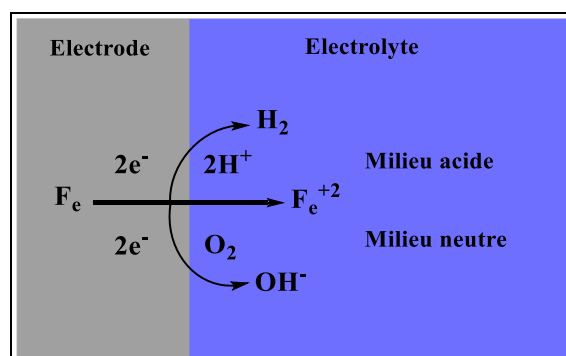


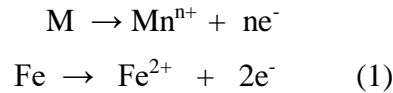
Figure II.6. Représentation schématique de la dissolution du fer.

On définit la corrosion d'un métal comme l'interaction physico-chimique entre ce métal et son environnement, qui conduit à des modifications des propriétés du métal et souvent à une dégradation fonctionnelle de celui-ci.

La corrosion en milieu liquide concerne les réactions entre le métal (électrode) et une solution corrosive (électrolyte). Elle se manifeste par l'apparition d'un courant électrique, en dehors de toute source extérieure, induit par le déplacement d'électrons dans la masse métallique. Voir la figure II.7.

Une cellule électrochimique se forme alors et elle est constituée :

- d'une anode, où se produit l'oxydation du métal, qui se dissout suivant la réaction :



- d'une cathode, siège de la réaction de réduction d'une espèce présente dans le milieu corrosif O_2 , H_2O ou H_2

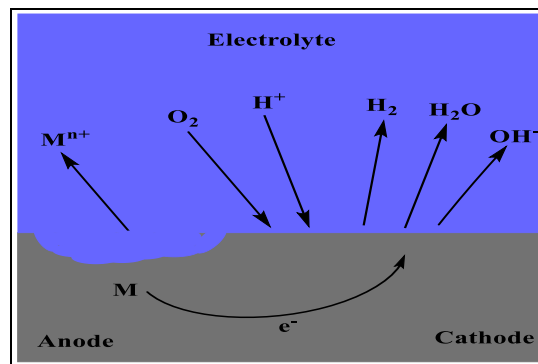


Figure II.7. Schémade corrosion électrochimique.

Étant donné le potentiel où toutes ces réactions ont lieu simultanément avec un équilibre global de charge (électron) nul, ces processus sont hors d'équilibre et les réactions inverses peuvent être négligées. Le processus cathodique donnant lieu à la formation d'hydrogène peut se dérouler en deux processus distincts (3) et (4) : dans le cas d'un milieu fortement acide, c'est la réduction du proton (ou plus exactement de l'ion hydronium H_3O^+) alors que lorsque la concentration en H^+ est faible, c'est la réduction de l'eau qui devient la réaction majeure. En général, la réaction (2) est contrôlée par le processus de diffusion, et les trois autres processus sont plutôt régis par l'énergie d'activation. Lorsque le métal est en passivité, c'est-à-dire avec une fine couche d'oxyde, sous forme de film ou d'adsorbant, recouvrant la surface du métal, la vitesse de corrosion est nettement ralentie. La nature de la réaction qui a lieu peut être étudiée à l'aide du diagramme potentiel-pH, connu sous le nom de diagramme de Pourbaix [26].

C'est une analyse basée sur la thermodynamique d'équilibre, elle ne donne donc pas directement la cinétique de la réaction. La figure II.8 montre, comme exemple, le diagramme de Pourbaix, pour le fer en milieu chloruré. La frontière entre les différentes régions est tracée pour une activité (concentration) de l'espèce soluble égale à 10^{-6} mol/L alors que pour l'espèce solide, elle est égale à l'unité par définition. Les tracés A et B correspondent respectivement l'oxydation et la réduction de l'eau par libération d'oxygène et d'hydrogène. Au-dessous de ces deux figures se trouve la région dite "d'immunité", dans laquelle le fer est stable à l'état métallique. Lorsque le potentiel de l'électrode est fixé dans cette région, par une source extérieure de courant, le métal est protégé contre la corrosion : on parle de protection cathodique [27].

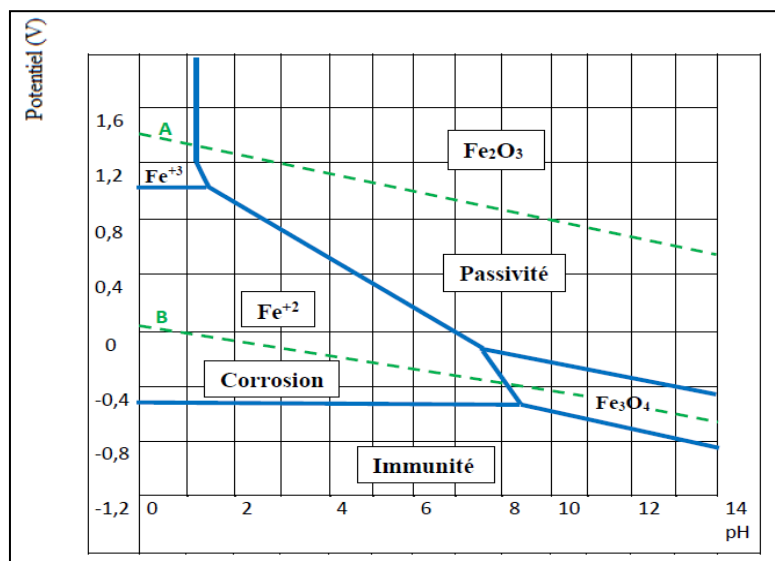


Figure II.8. Diagrammes de potentiel-pH du fer en milieu chloruré.

Dans le domaine où l'oxyde est stable, la vitesse de corrosion est lente et est déterminée seulement par la vitesse de dissolution chimique de l'oxyde. Le métal est donc dans un état passif. Considérons maintenant le cas du fer dans un milieu aqueux sans ions agressifs tels que les chlorures. Entre un milieu acide et un milieu neutre, la zone où Fe^{2+} est stable (activité) se situe en dessous de la ligne B. Aussi, en milieu désaéré, la corrosion du fer est possible avec la formation d'hydrogène. Lorsque le système est polarisé dans la zone où Fe_2O_3 est stable (passivité), le fer peut être protégé : ceci est le principe de la protection anodique. Finalement, dans un milieu neutre et alcalin, il n'y a pas d'espèce soluble stable, le fer est donc spontanément protégé contre la corrosion. Cependant, en présence de chlorures par exemple, l'adsorption de Cl^- à la surface de l'oxyde passif entraîne la formation de l'espèce soluble FeCl_3 , et la dissolution du fer peut avoir lieu. Ainsi, dans un environnement

faiblement acide ou neutre aéré, la vitesse de réduction de H^+ est plus lente que celle de l'oxygène dissous, et c'est ce dernier qui devient le processus cathodique majeur.

Le diagramme potentiel-pH permet de déterminer les espèces stables pour un potentiel et un pH donnés du milieu. La lecture de ce diagramme permet d'évaluer le risque éventuel de corrosion d'un métal pur (à condition de considérer toutes les espèces chimiques susceptibles de se former). Cependant, le diagramme ne contenant aucune information cinétique, la vitesse de corrosion ne peut être estimée. Ainsi, en passivité, le film passif se dissout et la corrosion peut avoir lieu, mais il est impossible de connaître sa vitesse. Même dans le domaine où la corrosion est possible, si la vitesse est suffisamment lente, le risque de dégradation du matériau métallique peut être négligeable. L'approche cinétique est donc nécessaire pour estimer le risque réel.

II.4. Lutte contre la corrosion

Diverses mesures sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre l'action de la corrosion en milieu acide. La protection immédiate la plus fiable est la prévention de la corrosion par le choix de métaux résistants aux milieux agressifs. La protection contre la corrosion doit être envisagée, dès la conception d'une installation pour éviter de nombreux problèmes et assurer une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les normes de protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants après leur utilisation. Il existe plusieurs techniques de protection :

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs.
- Protection électrochimique.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à la protection de la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs. Les modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique sont illustrés à la figure II.9.

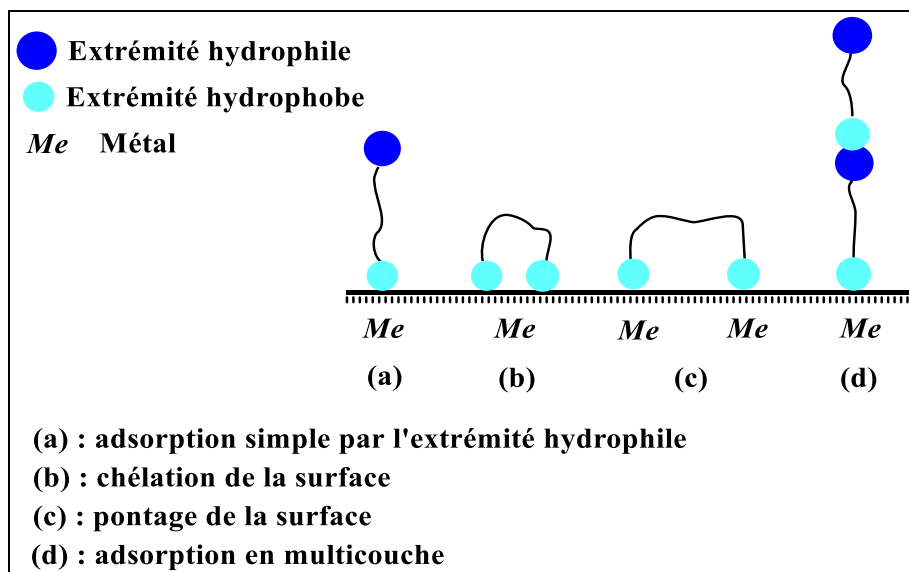


Figure II.9. Schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

II.5. Les inhibiteurs de corrosion

II.5.1. Propriétés

Cet inhibiteur de corrosion introduit dans le milieu corrosif, présent à l'interface métal-solution corrosive, doit diminuer la vitesse de corrosion du métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques. Il doit être stable en la présence d'autres constituants du milieu sans affecter la stabilité de toutes ces espèces présentes dans le milieu. De plus, un inhibiteur doit être stable dans la température d'utilisation et efficace à faible concentration. La dernière caractéristique essentielle d'un inhibiteur de corrosion est sa compatibilité avec les normes de non toxicité. Il est possible de l'utiliser comme protection permanente ou comme protection temporaire lorsque la pièce métallique est soumise à des risques de corrosion tels que le stockage, le décapage ou l'usinage.

II.5.2. Domaine d'application

Selon la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE): l'inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement à faible concentration [28]. La diminution de la vitesse de corrosion est obtenue soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques, en agissant sur le processus anodique, cathodique ou mixte, ou en modifiant l'agressivité de l'électrolyte à l'interface matériau/milieu [29]. La protection par un inhibiteur de corrosion peut être, une protection permanente ou temporaire (pendant le stockage par exemple) [30]. Donc, l'inhibiteur doit répondre à plusieurs exigences telles que la réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physiques ; une bonne efficacité inhibitrice à

faible concentration et une stabilité en présence d'autres constituants du milieu ou à différentes températures d'utilisation. Les normes européennes étant très strictes en matière de toxicité, un inhibiteur doit également être compatible avec celle-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique. En pratique, le choix des inhibiteurs de corrosion est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action.

II.5.3. Classification des inhibiteurs

De nombreuses substances ont un effet inhibiteur et se distinguent par plusieurs critères [31,32] :

II.5.3.1. Selon leur composition chimique

Les inhibiteurs organiques représentent un très important groupe d'inhibiteurs de corrosion, et leur efficacité est liée à la structure, la concentration et les propriétés chimiques de la couche formée, leur effet réside dans le résultat de leur adsorption sur la surface du matériau qui permet de ralentir simultanément les processus anodiques et cathodiques. L'effet de l'inhibiteur augmente généralement avec son poids moléculaire. Par ailleurs, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés en milieu alcalin et presque jamais en milieu acide. Les phosphates, chromates, molybdates et silicates sont les plus fréquemment utilisés. Aujourd'hui, l'utilisation de la plupart de ces produits est réglementée en raison des problèmes qu'ils causent à l'environnement.

II.5.3.2. Selon le mécanisme d'action

a) Inhibiteurs d'adsorption

Ils sont fondés sur deux types de liaison : la liaison chimique (chimisorption) et la liaison électrostatique (physisorption) [33]. Le blocage de la surface est effectué sans modifier l'énergie d'activation et les réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non couvertes. La couverture de surface neutre représente une couverture purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites spécifiques de la surface. Dans ce cas, le taux de couverture θ est :

$$\theta = \frac{\gamma}{\gamma_s} \quad \text{II. 1}$$

Où: γ est le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice, γ_s est le nombre total de sites de surface disponibles.

Dans d'autres cas $l\gamma/\gamma_s$ blocage peut être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques:

$$\theta = \frac{\gamma_s}{\gamma_{a,s}} \quad \text{II. 2}$$

avec $\gamma_{a,s} < \gamma_s$

D'après les valeurs de θ , on peut étudier les isothermes d'adsorption des espèces inhibitrices et calculer des grandeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

L'équation II.3 montre que les constantes de vitesse chimiques, des réactions de transfert de charge anodique et cathodique, ne varient pas en fonction du taux d'écoulement θ , et qu'il n'y a pas d'interactions entre les entités adsorbées à la surface.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = B \cdot C_{inh} \quad \text{II. 3}$$

Où :

B : la constante d'équilibre d'adsorption.

θ : le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur.

La corrosion est un processus principalement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut avoir lieu qu'à l'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires de surface, adsorption d'espèces à la surface du solide, transfert de charges électroniques). Le mode d'action des inhibiteurs de corrosion n'est pas unique. Un composé unique aura souvent un mécanisme d'action qui est fonction du système de corrosion (métal/solution) dans lequel il se trouve. Toutefois, quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de facteurs fondamentaux qui s'appliquent à tous les inhibiteurs.

L'intervention de l'inhibiteur au niveau du processus de transport des espèces électroactives (oxygène, proton, produits de réaction) dans la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent recherché dans le voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, dans un circuit fermé, l'oxygène peut être éliminé, et la corrosion est contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez élevée.

Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces. Ceux-ci agissent comme des agents chélateurs (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, qui est capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

L'adsorption des composés organiques peut se décrire par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption). Les deux types d'adsorption sont influencés par la charge et la nature du métal, le type d'électrolyte et la structure chimique du produit organique [34].

• Adsorption physique

L'adsorption physique découle d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules et la surface métallique chargée électriquement. La charge du métal est déterminée par la position du potentiel de corrosion du métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [35].

Si le potentiel de corrosion de ce métal est inférieur à E_0 , l'adsorption des cations est favorable. Les anions sont adsorbés facilement lorsque le potentiel de corrosion du métal se situe dans la région des potentiels positifs par rapport à E_0 .

Le phénomène de synergie [36] qui a été observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, avec la présence d'ions chlorures, est interprété par la position de E_0 . En ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que le cas où seuls les cations sont adsorbés. Lorsque le potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 existe, la charge du métal est positive et seulement une très petite quantité de cations inhibiteurs est adsorbée. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils s'adsorbent sur la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Donc, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations inhibiteurs. Cela explique l'efficacité inhibitrice plus élevée de nombreux cations organiques pour la corrosion du fer en milieu HCl que celle obtenue en milieu H_2SO_4 [37].

• Adsorption chimique

La chimisorption est le type d'interaction le plus important entre l'inhibiteur et le métal. Ici, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique implique un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface métallique. Cela permet la formation de liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et particulier à chaque métal. Il s'agit d'un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une énergie d'activation élevée.

La liaison par transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. Effectivement, le transfert d'électrons est caractéristique des métaux de transition dont les

orbitales "d" sont vacantes et de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Pour un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait à travers des orbitales avec des électrons faiblement liés. Ce phénomène peut se produire avec des molécules comportant des liaisons multiples ou des cycles aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, en outre, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires d'électrons libres.

b) Inhibiteurs passivant :

Ils produisent des films de passivation tridimensionnels entre les molécules inhibitrices et la surface du métal. Ils sont aussi incorporés dans les couches barrières et donc ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et intenses avec une faible porosité et une grande stabilité [38]. Il y a deux catégories d'inhibiteurs de passivation :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en cas d'absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants comme (MoO_4^{2-} , W O_4^{2-} , P O_4^{3-} , $\text{B}_4 \text{O}_7^{2-}$) qui ont besoin de la présence d'oxygène et déplacent la réaction de réduction cathodique de ce dernier en favorisant son adsorption sur la surface du métal.

La concentration requise d'inhibiteur de passivation est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou d'ions réducteurs tels que S^{2-} .

II.5.3.3. Selon la nature électrochimique du processus

a) Les inhibiteurs anodiques

Il s'agit de substances inorganiques telles que les orthophosphates, les silicates et les chromates. Leur mode d'action consiste à déplacer le potentiel de corrosion du vers des valeurs plus élevées pour obtenir un film protecteur passif sur l'anode [39]. Bien que les inhibiteurs anodiques soient très efficaces et souvent utilisés, ils ont souvent une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur est de vient progressivement réduite, la surface du métal n'est plus complètement couverte, et elle fonctionnera comme une anode, obtenant ainsi une combinaison, une petite anode et une grande cathode, menant à la corrosion par piqûres. En ce cas, l'inhibiteur effectue plus de mal que de bien. C'est la raison pour laquelle les inhibiteurs anodiques sont souvent qualifiés de dangereux. Autre mécanisme : une modification de la cinétique de dissolution anodique par absorption de l'inhibiteur. Il n'y a pas uniquement un blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a également une intervention de l'inhibiteur dans les intermédiaires réactionnels accompagnants les différentes étapes de la dissolution du métal.

b) les inhibiteurs cathodiques

Les effets de ces inhibiteurs se traduisent par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et ainsi par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Il s'agit généralement de cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous forme d'hydroxydes ou de sels basiques, pour former des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques comprennent des combinaisons de magnésium, nickel, zinc, phosphates alcalins et combinaisons d'arsenic.

c) Les inhibiteurs mixtes

Seulement certains des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent être pleinement efficaces en combinaison avec de l'oxygène dissous ou des sels de calcium. L'addition simultanée de deux inhibiteurs peut entraîner la croissance de l'effet inhibiteur et peut également éliminer le risque de corrosion par piqûres à de faibles concentrations. Ce type d'inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'un agent oxydant, tel que le nitrate ou les chromates, et d'un agent non oxydant, mais précipitant, tel que l'orthophosphate ou le silicate. On peut citer comme exemples de tels inhibiteurs le mélange nitrate et benzoate, qui est le plus courant et le plus efficace pour les radiateurs automobiles, ou bien le mélange orthophosphate et chromate, qui est également très efficace. De plus, l'inhibiteur mixte consiste en un mélange entre inhibiteur cathodique et inhibiteur anodique, comme les polyphosphates et les chromates. Le diagramme d'Evans présente les différents cas de figure de ces types d'inhibiteurs (figure II.10).

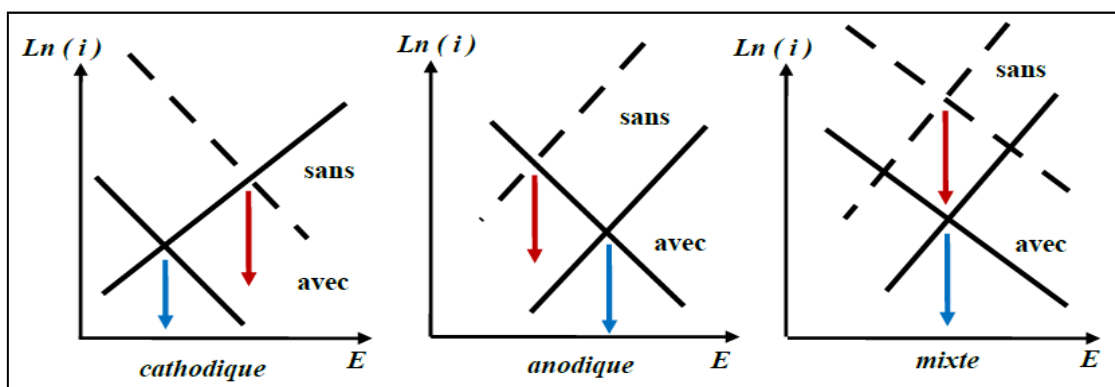


Figure II.10. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

II.5.3.4. Nature de l'inhibiteur

II.5.3.4.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques ont développé plus que certains en matière d'inhibiteurs, leur utilisation est actuellement préférée aux inhibiteurs inorganiques en raison essentiellement du problème de l'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont le plus souvent constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [40]. Ils ont au moins un atome qui sert de centre actif pour la fixation sur le métal, comme l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools, carboxylates acétyléniques, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates).

Les inhibiteurs de corrosion organiques efficaces doivent contenir des hétéroatomes (azote, oxygène, soufre et phosphore) avec des paires d'électrons libres et une fraction avec des électrons π (cycles aromatiques et liaisons multiples) qui peuvent interagir avec l'orbitale libre d du métal, favorisant le processus d'adsorption [41].

• Exemple de molécules organiques inhibitrices

Pour les hétérocycles insaturés à cinq atomes, (figure II.11), le cas des dérivés du furane étudiés par Vaidyanathan et al. en 1971 et par Machnikova et al. en 2008 [42,43]. Le groupe des triazoles dispose de bonnes propriétés inhibitrices qui dépendent des substituants, de la concentration de l'inhibiteur et de la nature de l'espèce corrosive [44-49]. Par ailleurs, d'autres cycles à cinq atomes semblables aux triazoles présentent également des efficacités supérieures à 95 %, comme les dérivés du tétrazole, du thiadiazole ou de l'oxadiazole [50-52].

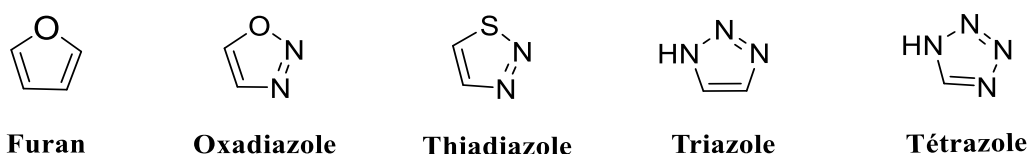
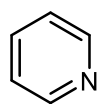
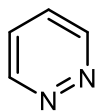


Figure II.11. Hétérocycles insaturés à 5 atomes utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier.

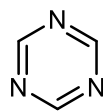
Comme dans le cas des hétérocycles insaturés à 5 atomes, de nombreuses études ont porté sur les hétérocycles insaturés à 6 atomes. Elles concernent l'influence des substituants, de la concentration en inhibiteur et de la nature de l'espèce corrosive sur l'efficacité inhibitrice de molécules « mères » telles que la pyridine, la pyridazine, la triazine ou encore la tétrazine [53-56] figure II.12. Comme dans le cas précédent, il a été montré que l'augmentation de la concentration en inhibiteur améliore l'efficacité.



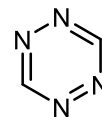
Pyridine



Pyridazine



Triazine



Tétrazine

Figure II.12. Hétérocycles insaturés à 6 atomes utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier.

L'énergie libre d'adsorption standard (ΔG_{ads}) donne des informations sur le type d'adsorption. Les valeurs jusqu'à -20 kJ/mol sont liées à l'interaction électrostatique (adsorption physique). Des valeurs plus négatives, inférieures à -40 kJ/mol, correspondent au processus de chimisorption. Les valeurs négatives signifient que les deux processus sont spontanés.

De même, l'enthalpie standard d'adsorption fournit des informations précieuses sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H_{\text{ads}} > 0$) est attribué à des chimisorptions, tandis qu'un processus d'adsorption exothermique ($\Delta H_{\text{ads}} < 0$) est liée à un processus d'adsorption physique ou physico-chimique [57].

La présence des hétéroatomes avec une paire d'électrons solitaires comme l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore ainsi que les électrons π des liaisons multiples ou des cycles aromatiques améliorent les phénomènes d'adsorption [58].

La chimisorption implique le transfert ou le partage d'électrons non liés entre la molécule d'inhibiteur et la surface métallique [59].

Le grand nombre d'inhibiteurs de corrosion organiques peut être divisé en plusieurs groupes avec des éléments spécifiques :

- Composés contenant de l'azote : amines [60], dérivés de la pyridine [61,62], sels d'ammonium quaternaire quaternaires [63], dérivés du triazole [64], acides aminés [65] et indazole [66].
- Composés contenant de l'azote et du soufre : dérivés de l'imidazole [67], dérivés du thiadiazole et dérivés du thiazole [68].
- Composés contenant du soufre : dérivés de la thiourée et sulfonates [69].
- Composés contenant de l'azote et de l'oxygène : dérivés de l'oxazol [70], phtalimides [71] et extraits de plantes/naturels [72].

II.5.3.4.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont généralement utilisées dans un milieu proche de la neutralité, ou même dans un milieu alcalin, et plus rarement dans un milieu acide. Les produits se dissocient dans la solution et ce sont souvent les produits de leur dissociation qui assurent les effets de l'inhibition (cations et anions). Les cations inhibiteurs sont principalement Zn^{2+} et Ca^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec des anions comme l'hydroxyle OH^- . Les anions inhibiteurs principaux sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} comme les phosphates, les chromates, les molybdates, les silicates, etc [73-76].

En effet, de nombreux produits efficaces présentent un côté nocif pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations à savoir (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zr^{2+} , Sr^{2+} , ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [77].

II.5.3.5. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont également classés en fonction de leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés, notamment, pour éviter l'attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. En industrie pétrolière, ils sont ajoutés aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres sont principalement utilisés pour protéger les systèmes de refroidissement et les peintures à base aqueuse.

Les inhibiteurs en phase gazeuse sont généralement utilisés pour la protection temporaire de divers objets emballés durant le transport et le stockage : machines, instruments, composants électroniques, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques à pression de vapeur élevée, parmi lesquels certaines amines.

Dans un milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et l'essence, car ces liquides contiennent généralement des traces d'eau et d'espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Figure II.13) :

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel.

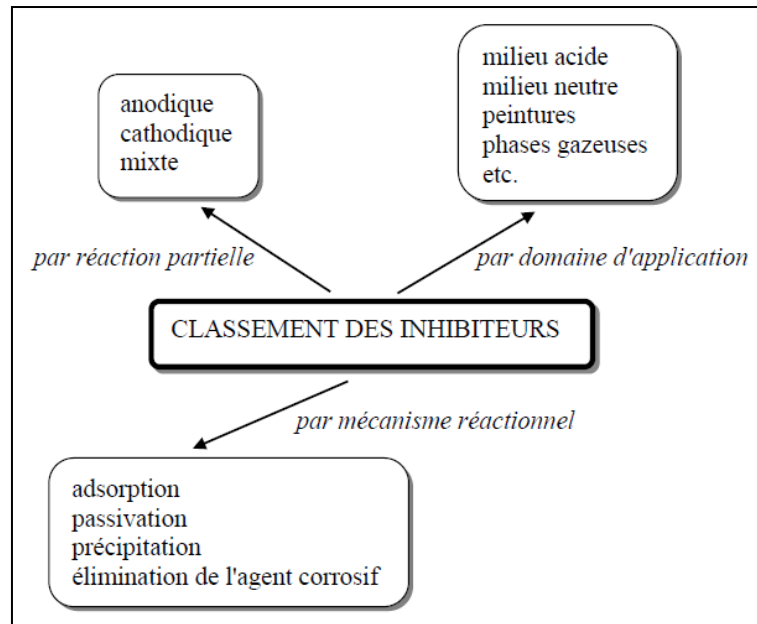


Figure II.13. Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.5.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

II.5.4.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface comporte un nombre fixe de sites. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. En outre, comme les interactions entre les particules adsorbées sont négligées, l'énergie d'adsorption est constante [78]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle avec la concentration de l'inhibiteur C_{inh} et la fraction de sites d'adsorption inoccupés $(1-\theta)$, où θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad \text{II. 4}$$

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

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad \text{II. 5}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales:

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des} \theta \quad \text{II. 6}$$

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad \text{II. 7}$$

La fraction de sites occupés θ , également appelée taux de recouvrement de la surface, est donnée par la formule ci-dessous :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad \text{II. 8}$$

Où b désigne le coefficient d'adsorption.

Quand un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges. La distribution des charges à l'interface dépend de nombreux facteurs : propriétés électroniques du solide, chimisorption d'anions et adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés. La zone d'interface contenant une séparation de charges est appelée double couche électrique, ou simplement double couche.

Dépendant du potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend du potentiel et de la nature chimique des ions présents, cependant la neutralité électrique reste toujours une condition valable.

II.5.4.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de la vitesse d'écoulement θ et les constantes de vitesse chimiques sont des fonctions de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad \text{II. 9}$$

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

II.5.4.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est déterminée par une méthode statistique et permet de prendre en compte les interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation ci-dessous :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-a\theta) = K C_{inh} \quad \text{II. 10}$$

Où :

K est la Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ; C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur; a : Paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

II.5.5. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont souvent utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion concerné, notamment de la nature de l'acide, de la température, du débit, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

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

• Composés organiques azotés

Cette famille de composés est couramment utilisée pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C) ;
- Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C) ;
- Les amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$) ;
- Les arylamines (dérivés de l'aniline) ;
- Les pyridines ;
- Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases tel que l'ammoniaque, la pyridine...).

• Composés organiques soufrés

En général, ces composés sont moins utilisés que les précédents, bien qu'ils puissent être tout aussi efficaces, notamment à températures élevées. L'inconvénient majeur de l'utilisation des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec la formation d'hydrogène sulfuré (H_2S) qui favorise la pénétration de l'hydrogène et la fragilisation des aciers.

Les dérivés de la thiourée ($H_2N-CS-NH_2$) sont les plus connus. Sont également utilisés:

- Les sulfoxydes ($RR'SO$) ;
- Les composés sulfonium ($RR'R''S$) ;
- Les mercaptans (RSR') ;
- Les thiocyanates ($RSCN$) ;
- Les thiazoles (C_3H_3NS).

II.6. Mesure du potentiel et du courant

Pour une étude approfondie de l'interface, des circuits permettant la mesure du potentiel et du courant sont nécessaires. Ces circuits doivent avoir une bande passante compatible avec la bande de fréquence explorée si l'on veut effectuer des mesures d'impédance électrochimique.

II.6.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également appelé potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel de circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette méthode simple, qui permet de suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu, est la seule mesure qui n'implique aucune perturbation de l'état du système étudié. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence. Le suivi du potentiel de circuit ouvert apporte des informations initiales sur la nature des processus se déroulant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...). Cette mesure permet aussi de connaître la durée d'immersion nécessaire pour établir un état stationnaire indispensable à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est obtenu quand le potentiel est constant en fonction du temps. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{corr} mais elle ne donne aucune information sur la cinétique électrochimique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.6.2. Mesure du potentiel

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode de référence essentiellement avec un amplificateur à haute impédance d'entrée pour la composante variable et un voltmètre à haute impédance d'entrée pour la composante continue.

La potentiométrie est une méthode qui permet de suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (potentiel de corrosion : E_{corr}) en fonction du temps. Il s'agit de la tension d'un métal mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne circule vers ou depuis cet échantillon. L'unité de mesure est le V / réf.

II.6.3. Mesure du courant

Dans le cas où seulement le courant continu à travers la cellule est intéressant, un simple galvanomètre connecté en série avec la contre-électrode est généralement suffisant. Pour les courants très faibles, on peut utiliser des convertisseurs courant-potential très performants, placés entre l'électrode étudiée et la masse. Pour les courants à variation rapide, un autre dispositif de mesure est nécessaire. Plusieurs circuits de mesure peuvent être

utilisés dans ce cas, la plupart d'entre eux étant basés sur la mesure de la tension V_s , à travers une résistance R , parcourue par le même courant que la cellule.

II.7. Mesure globale des vitesses de corrosion

Avant de présenter les méthodes électrochimiques appliquées à l'étude de la corrosion, certaines notions de base sur la cinétique électrochimique seront exposées par la suite.

II.7.1. Processus de transfert de charge

La plus importante réaction électrochimique est probablement le transfert de charge, c'est-à-dire le passage du courant à travers l'interface électrolyte/électrode.

La figure II.14 illustre les étapes successives de la transformation d'une espèce A en une espèce B. En effet, l'espèce A de la solution atteint la surface de l'électrode soit par diffusion, soit par migration (par exemple par un champ électrique si A est une espèce chargée) puis est adsorbée à l'interface. Il échange des électrons avec l'électrode par une réaction d'oxydation ou de réduction. Cette étape peut se diviser en plusieurs réactions élémentaires impliquant chacune le transfert d'un seul électron. Ceci est l'étape de transfert de charge. L'espèce B résultante quitte alors la surface et diffuse dans la solution. La réaction est ainsi divisée en cinq étapes : deux étapes de diffusion, puis l'adsorption, le transfert de charge et la désorption. Comme il s'agit d'étapes consécutives, l'étape la plus lente détermine la vitesse globale de la réaction.

II.7.1.1. Loi de Faraday

La loi de Faraday est la forme électrochimique de la loi de Lavoisier. Elle exprime donc la proportionnalité qui existe entre le nombre n_e de charges élémentaires (charge de l'électron $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C) transférées d'un milieu à l'autre et le nombre n d'entités microscopiques (atomes, ions et molécules) ayant subi une transformation chimique dans le même temps. En termes de vitesse, cette relation s'écrit alors :

$$\frac{dn_e}{dt} = z \frac{dn}{dt} \quad \text{II. 11}$$

Où z est le nombre de charges électroniques échangées dans chaque transfert élémentaire. À l'échelle macroscopique, la relation suivante peut s'établir entre le courant d'électrolyse I et la vitesse de réaction :

$$I = Z N_A e \frac{dn}{dt} \quad \text{II. 12}$$

Où N_A représente le nombre d'Avogadro (6.022×10^{23}). Le produit $N_A.e$ est appelé la « constante de Faraday » et est représenté par F ($96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$). La vitesse de corrosion d'un métal est alors représentée par le courant de corrosion I_{corr} (A) ou la densité de courant de corrosion j_{corr} (A.cm^{-2}) rapportée à la surface géométrique de l'électrode.

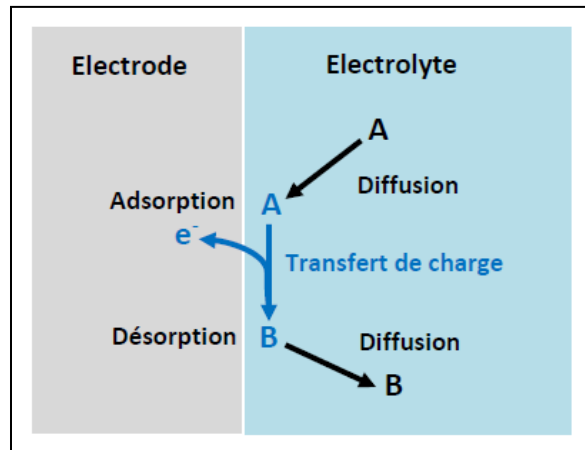


Figure II.14. Réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte.

II.7.1.2 Transfert de charge

Dès le début du siècle dernier, Tafel a noté une relation entre le courant et le potentiel pendant le dégagement d'hydrogène [79] :

$$\eta = a + \beta \log(I) \quad \text{II. 13}$$

où η est la surtension, c'est-à-dire le potentiel par rapport à son état d'équilibre et a et β sont des constantes. β est appelé pente de Tafel, elle est définie dans le plan logarithmique usuel $\log(I) - E$. Par la suite, des travaux ont été effectués pour obtenir la description de la vitesse de réaction (K) par l'équation d'Arrhenius faisant appel à l'énergie libre standard d'activation ΔG^* :

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad \text{II. 14}$$

Où R est la constante de gaz ($8.3145 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température. Le profil de potentiel entre les deux états, oxydé et réduit, en fonction de la trajectoire réactionnelle. Cette représentation permet de trouver une relation linéaire entre ΔG^* et E pour le transfert simultané de z électrons si le profil d'énergie d'activation au voisinage de l'intersection est linéaire. En supposant que le potentiel à l'interface est déplacé de $z F E$ (J. mol^{-1}), représenté par la distance de la courbe en trait plein E_0 à la courbe en pointillée E ($E > 0$), on a :

Pour l'oxydation :

$$\Delta G^* = \Delta G_0^* + \alpha z F E \quad \text{II. 15}$$

Pour la réduction :

$$\Delta G^* = \Delta G_0^* - (1 - \alpha) z F E \quad \text{II. 16}$$

La hauteur de la barrière d'énergie diminue : de $\Delta G_{\text{réd},0}^*$ à $\Delta G_{\text{réd}}^*$ d'une quantité $(1 - \alpha) z F E$, pour le processus de réduction, et elle augmente de $\Delta G_{\text{ox},0}^*$ à ΔG_{ox}^* d'une quantité $\alpha z F E$, pour la réaction d'oxydation. Par substitution du terme ΔG^* dans l'équation II.14, l'équation suivante peut être obtenue :

$$K_{\text{réd}} = K_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad \text{II. 17}$$

D'où :

$$K_{\text{ox}} = K_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \quad \text{II. 18}$$

Où k_0 représente la vitesse de la réaction au potentiel d'équilibre. De même, l'équation II.17 peut être représentée par :

$$\ln(K_{\text{réd}}) = \ln(K_0) + \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad \text{II. 19}$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} [\ln(K_{\text{réd}}) - \ln(K_0)] \quad \text{II. 20}$$

$\ln(k_0)$ étant constant, cette formule s'identifie à l'équation empirique II.13 de Tafel. Il est important de rappeler que le coefficient α n'est pas, a priori, constant quand une grande différence de potentiel est appliquée.

II.7.1.3. Diffusion

La chaleur se transfère spontanément à partir d'un corps chaud vers un corps froid. Ceci est le deuxième principe de la thermodynamique. Le même phénomène apparaît également en termes de concentration pour un processus électrochimique se déroulant à l'interface. La force motrice est le gradient de concentration. Le flux de matière suit la première loi de Fick [80] :

$$\phi = D \frac{C_\infty - C_0}{\delta} \quad \text{II. 21}$$

Où C_∞ , C_0 et δ représentent respectivement la concentration au sein de la solution, celle à l'interface et l'épaisseur de la couche de diffusion. Pour le courant, la loi de Faraday donne directement :

$$I = z F D \frac{C_\infty - C_0}{\delta} \quad \text{II. 22}$$

L'épaisseur de la couche de diffusion dans une solution immobile est contrôlée par la convection naturelle et est donc mal définie, mais a une dimension comprise entre 300 et 500 μm . En revanche, l'épaisseur de la couche de diffusion est bien définie pour une électrode à disque tournant, lorsque la densité de courant limite de diffusion j_L , s'exprime selon Levich [81,82] :

$$j_L = 0,62 z F C_\infty D^{2/3} V^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{II. 23}$$

On rappelle que l'épaisseur de la couche de diffusion est uniforme pour l'électrode à disque tournant.

II.7.1.4. Cinétique mixte

Dans un processus de corrosion, le processus cathodique est très souvent partiellement limité par la diffusion. La densité de courant de la cinétique mixte peut s'exprimer selon Koutecky-Levich [83] à chaque potentiel :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_\infty} \quad \text{II. 24}$$

Où j_∞ indique la densité du courant d'apport de l'espèce suffisamment rapide. En traçant la courbe $j - E$ et en évaluant la valeur de j_L à partir de la courbe de polarisation (à surtension suffisamment élevée lorsque le palier de diffusion est bien défini), il est donc possible de calculer les courbes j_∞ en fonction du potentiel.

II.7.2. Courbes de polarisation

Les concepts de base des caractéristiques courant-potentiel (courbe de polarisation) présentés, le cas de la corrosion sera examiné plus particulièrement. Le courant, ou densité de courant, étant mesuré de manière globale, les descriptions suivantes concernent le taux de corrosion moyen sur toute la surface de l'électrode. Le dispositif utilisé pour tracer les courbes de polarisation (figure II.15), est composé d'un montage classique à trois électrodes connecté à un potentiostat, un ordinateur et son logiciel qui permet la programmation d'un protocole de balayage. Donc, pour la détermination des courbes de polarisation, différents potentiels sont appliqués entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, au moyen d'un protocole de

balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un temps donné dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

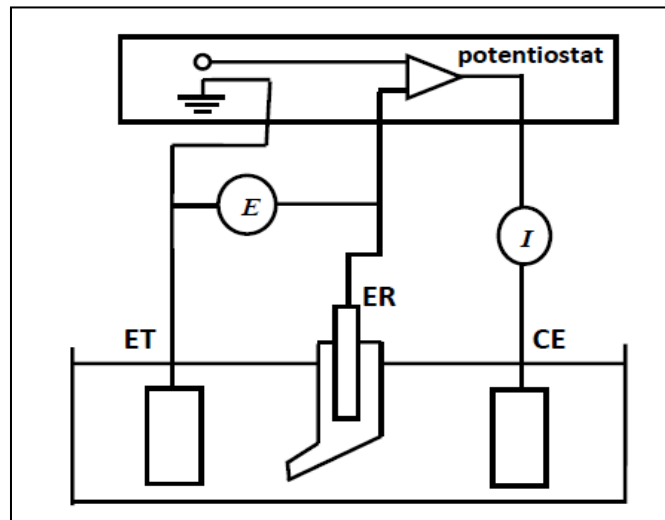


Figure II.15. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.

Puisque la vitesse globale est déterminée par la vitesse de l'étape la plus lente, les courbes de polarisation peuvent être utilisées pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer de manière précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte, soit : le courant 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. Trois types de courbes de polarisation sont obtenus en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

La corrosion est un processus d'oxydation dont la densité de courant est égale à j_a , la loi de Faraday indique donc :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{j_a M}{z F} \quad \text{II.25}$$

Avec m et M sont la masse et la masse atomique du métal. En termes de quantité d'électricité Q_a , après que le métal a été dans un milieu agressif pendant une durée t , l'équation II.25 devient:

$$m = \int_0^t \frac{j_a M}{z F} dt = \frac{Q_a M}{z F} \quad \text{II. 26}$$

Cependant, à l'état spontané, sans polarisation externe de l'interface, et donc avec une densité de courant globale nulle, le processus de corrosion a également lieu. Effectivement, le courant anodique, dû à la dissolution du métal, produit des électrons qui sont compensés par le processus cathodique. Ainsi, au potentiel de corrosion spontanée :

$$j = j_a + j_c = 0 \quad \text{II. 27}$$

Ici, j_c représente la densité de courant cathodique. Notons que j_c est une valeur négative selon les recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Lorsque les deux processus suivent la loi de Tafel, c'est-à-dire s'ils sont régis par l'énergie d'activation, et de plus lorsque les deux courants sont simplement additifs sans interactions entre eux, l'équation II.27 peut être exprimée selon Stern et Geary [84].

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

$$I = I_a + I_c = \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} \eta\right) \right) \quad \text{II. 28}$$

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

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{II. 29}$$

et

$$b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha) n F} \quad \text{II. 30}$$

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

En cas de fortes surtensions anodiques (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodiques et cathodiques de la formule de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant anodique ou cathodique partiel. Ceci est démontré par la figure II.16 qui représente la courbe de

polarisation totale résultant de la somme des deux courbes de polarisation élémentaires (anodique et cathodique qui ne sont pas expérimentalement accessibles).

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

$$\text{Log } I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{II. 31}$$

$$\text{Log } I = a + \frac{\eta_c}{b_c} \quad \text{II. 32}$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} .

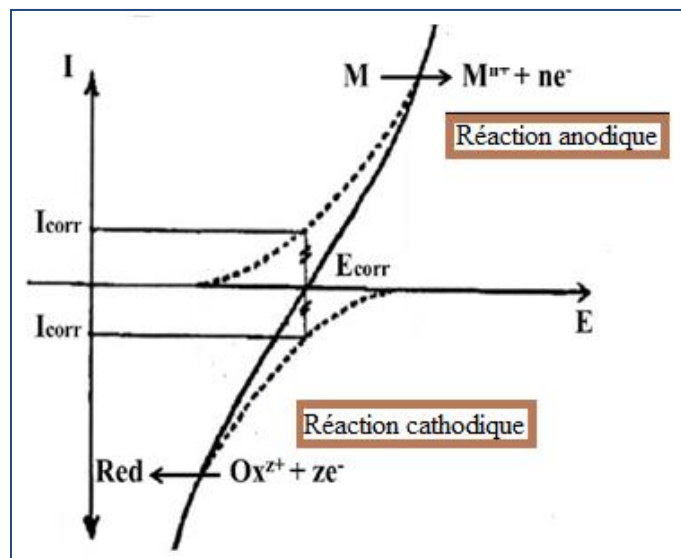


Figure II.16. Courbe Intensité-potential en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

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

$$v_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad \text{II. 33}$$

Où A : la surface de l'échantillon

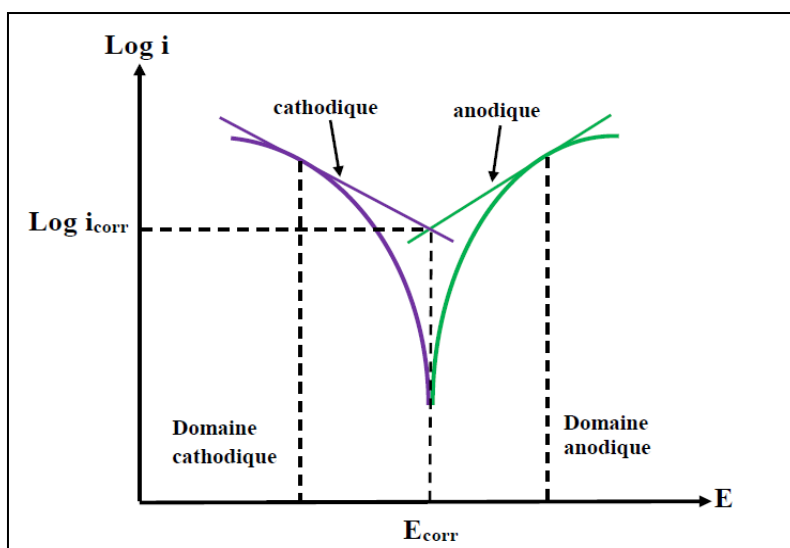


Figure II.17. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Les droites (figure II.17) représentant les processus cathodiques et anodiques dans le plan semi-logarithmique ne peuvent donc être tracées qu'au-dessus de ce seuil. Cette méthode est attractive car elle semble simple, mais certains inconvénients sont à noter. De fait, l'état stationnaire est long à établir, ce qui entraîne souvent un manque de reproductibilité de la courbe stationnaire.

II.7.3. Tracé de la courbe de polarisation

Dans le cas d'une courbe $I - E$ monotone, la caractéristique courant-potentiel peut être tracée en utilisant à la fois le contrôle du potentiel (potentiostatique) et du courant (galvanostatique). Le premier cas permet de déterminer la réponse du courant I pour un potentiel E donné, tandis que dans le cas de la régulation galvanostatique, le courant I est appliqué au système et la réponse du potentiel E est mesurée. En connaissant la surface de l'électrode, la densité de courant j est alors calculée. Il faut s'assurer que la réponse est stationnaire, c'est-à-dire qu'après une période transitoire, la réponse devient invariante avec le temps. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, les tracés stationnaires sont longs et manquent souvent de reproductibilité. Dans ce cas, on utilise le tracé dynamique. Lorsque le potentiel est modifié de façon linéaire (dE/dt constant), c'est la technique potentiodynamique. Par contre si dI/dt est constant, c'est la technique galvanodynamique.

Les tracés potentiodynamiques sont largement utilisés dans la pratique car, comme indiqué précédemment, la plage dans laquelle la caractéristique $j - E$ suit une loi linéaire est connue et se limite à un maximum d'une dizaine de mV. Par contre, sous contrôle du courant, il est impossible de connaître le domaine linéaire en termes de courant sans connaître le

courant de corrosion. De plus, lorsque le courant global est contrôlé par le processus de diffusion, le courant ne dépend plus du potentiel et le galvanostat ne peut plus déterminer correctement le potentiel.

II.8. Étude de la corrosion par impédance électrochimique

II.8.1. Mesure de l'impédance

Rappelons que les processus électrochimiques impliquent différentes étapes, telles que la diffusion, l'adsorption-désorption et le transfert de charge. Le transfert de charge lui-même peut se réaliser en plusieurs étapes élémentaires qui mettent en jeu des espèces réactionnelles intermédiaires si différents états d'oxydation sont impliqués. Si le processus électrochimique se déroule en plusieurs étapes consécutives, l'étape la plus lente détermine la vitesse globale du processus. Par ailleurs, si les étapes se déroulent en parallèle, l'étape la plus rapide détermine le courant global.

En revanche, la mesure de l'impédance résolue en fréquence peut fournir des informations intéressantes sur les différentes étapes de la réaction, puisque chaque étape peut se produire dans une gamme de fréquences distincte. C'est le principe de la méthode d'impédance électrochimique. Les techniques non stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des quantités physiques du système électrochimique de façon à ce que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de surmonter un certain nombre de contraintes qui se posent lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes de réaction impliqués.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est aussi de type sinusoïdal, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Au contraire, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II.18). En effet, le système électrochimique peut être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal quand il est soumis à une perturbation (figure II.19).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad \text{II.34}$$

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

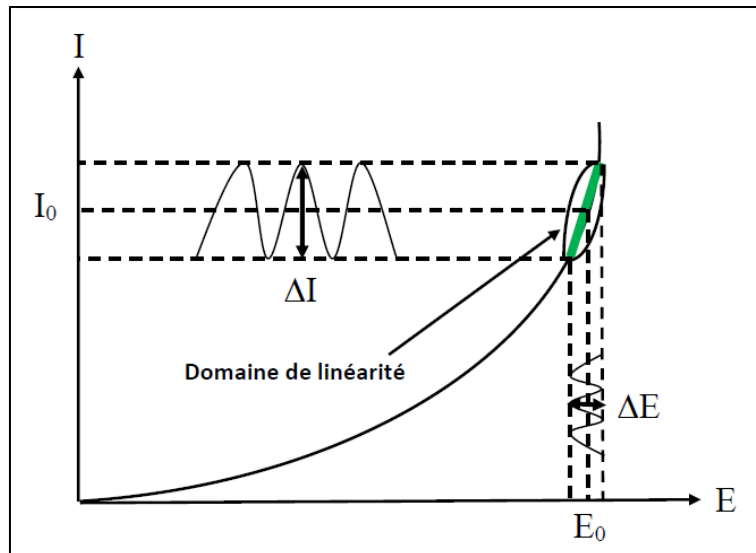


Figure II.18. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation II.35 :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{II.35}$$

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

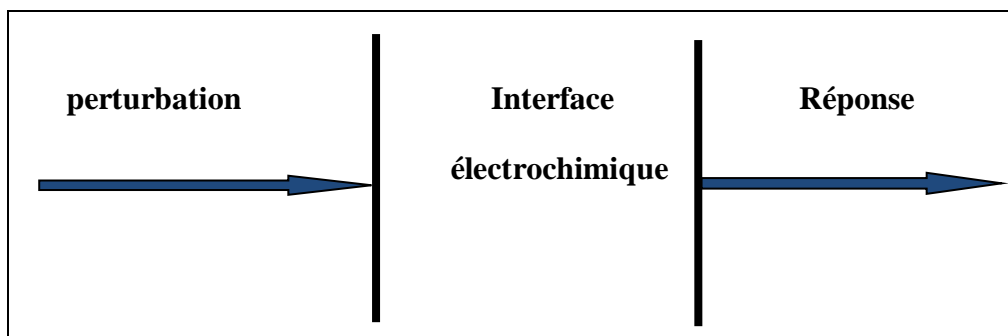


Figure II.19. Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse sinusoïdale du courant réalisée après un temps de relaxation est ensuite superposée au courant de polarisation continu I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation II.36 suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad \text{II.36}$$

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad \text{II. 37}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{II. 38}$$

avec $j = \sqrt{-1}$

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad \text{II. 39}$$

et la phase :

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re}) \quad \text{II. 40}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique va permettre de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Chaque processus perturbé retourne à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. On peut donc différencier les réactions partielles qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, alors que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se produisent aux basses fréquences.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages dans le domaine de la corrosion. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice. De plus, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'évaluer le taux d'inhibition, de caractériser les divers phénomènes de corrosion (dissolution, piqûre, passivation, ...) et d'étudier les mécanismes de réaction à l'interface électrochimique.

II.8.2. Représentation traditionnelle des données

Généralement, il y a deux façons de représenter les diagrammes d'impédance électrochimique (figure II.20). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en positionnant les valeurs $Z_{Re}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{Im}(\omega)$ en ordonnée. Dans cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des points de référence orthonormés, autrement les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour la visualisation des diagrammes. Ici, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage φ sont représentés en fonction de la fréquence, également représentée en échelle

logarithmique. Ces deux vues différentes du même résultat sont complémentaires ; chacune montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes "boucles et lignes droites" du diagramme. Cette représentation permet de déterminer des paramètres comme la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{CT}) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode donne une vue complète du domaine des fréquences, mais elle est moins utile pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

La résistance de transfert de charge R_{CT} est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de l'électrolyte est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité double couche C_{dc} est déterminé à partir de la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f} \quad \text{II. 41}$$

f la fréquence correspondant au sommet du demi-boucle

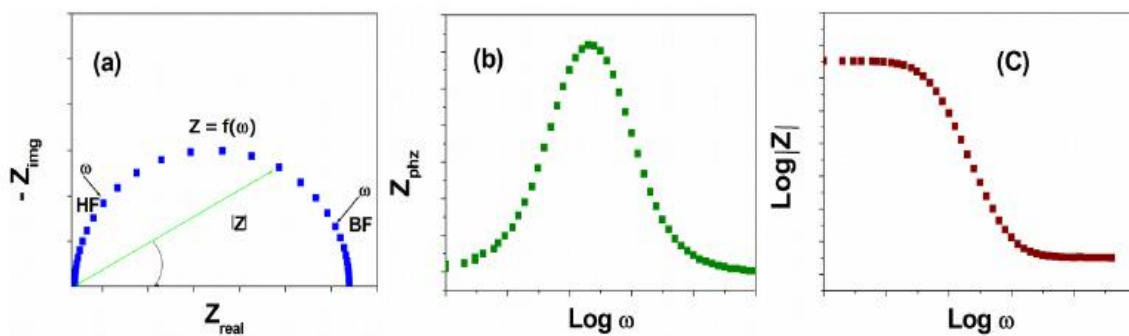


Figure II.20. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist avec HF : Haute Fréquence, BF : Basse Fréquence (a), et diagramme de Bode (b), (c).

II.8.3. Généralités sur l'interprétation des mesures d'impédance

La présence de la capacité de double couche en parallèle avec le processus de corrosion. A cela s'ajoute la résistance de l'électrolyte existant entre la surface de l'électrode et la sonde de potentiel que constitue l'électrode de référence. La réponse de l'électrode au signal alternatif peut donc être représentée par un circuit électrique équivalent appelé "circuit de Randles", lorsque le signal de la perturbation est suffisamment faible, c'est-à-dire lorsque la réponse à la perturbation reste linéaire.

II.8.3.1. Circuit électrique équivalent

Le circuit de Randles est un circuit électrique équivalent constitué de la résistance d'électrolyte R_s , la capacité de double couche C_{DL} , la résistance de transfert de charge R_{CT} , ainsi que l'impédance de diffusion dite « de Warburg » Z_w [85] (figure II.21).

II.8.3.2. Utilisation de schémas électriques équivalents

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

Dans le régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple fonctionne comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} ; cette double couche est décrite par trois principaux modèles : Helmotz, Gouy-Chapman et Stern [85,86]. Par conséquent, le comportement dynamique d'une réaction redox en l'absence d'un gradient de concentration de l'espèce électroactive est analogue à celui du circuit électrique de la figure II.21, dit circuit de Randles généralisé.

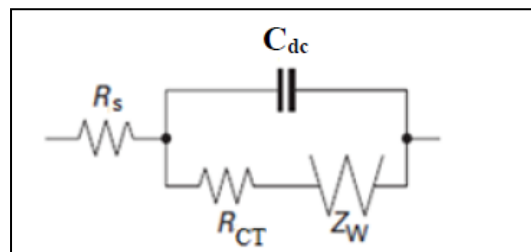


Figure II.21. Circuit de Randles.

L'impédance de diffusion de Warburg peut être représentée par [87] :

$$Z_W = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox}^b \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red}^b \sqrt{D_{red}}} \right) \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \quad \text{II.42}$$

où C^b représente la concentration au sein de la solution, D le coefficient de diffusion, j le nombre imaginaire, égal à $\sqrt{-1}$, et ω la fréquence de pulsation en rad.s^{-1} ($\omega = 2 \pi f$).

L'impédance du circuit de Randles peut être représentée dans le plan complexe, qui est couramment nommé plan de Nyquist. La figure II.20 montre le diagramme d'impédance du circuit de Randles dans le plan de Nyquist. L'impédance faradique ne se résume pas dans la majorité des cas en une simple connexion en série de la résistance de transfert de charge R_{CT} et de l'impédance de Warburg Z_W . Généralement, un circuit électrique équivalent peut se composer de différentes résistances et d'éléments actifs tels que des capacitances et des inductances.

Ce circuit contient la résistance de transfert de charges (R_{CT}), la résistance de la solution (R_S) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. A noter que C_{dc} et R_{CT} sont introduits en parallèle pour tenir compte du fait qu'à l'interface, la création de la double couche (modification de la distribution des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

Il existe de nombreux autres types de circuits équivalents, chacun décrivant un système particulier. La façon dont chaque composant est connecté et l'ordre dans lequel il apparaît sont importants, aussi bien pour le calcul de l'impédance que pour la lisibilité du modèle. La logique physique du système doit être respectée : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Cependant, leur exploitation est plus délicate car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte.

II.8.3.3. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le contexte des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut être utilisée pour déterminer le mode d'action du produit. Cependant, le mécanisme de réaction correspondant au modèle de Randles mentionné ci-

dessus ne prend pas en compte les phénomènes de transport de masse ou les phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être considéré.

Pour une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, qui peut présenter un déphasage n par rapport à l'axe réel (figure II.22).

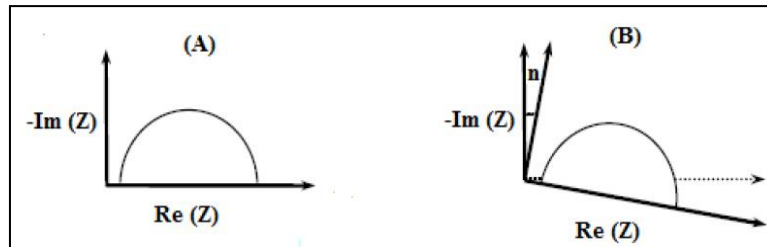


Figure II.22. Déphasage au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; (B) spectre obtenu dans la majorité des cas pratiques.

Le déphasage, est attribué, dans la plupart des travaux à une dispersion de la fréquence. Cette dispersion de la fréquence est due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de corrosion, présence d'impuretés, rugosité, variations d'épaisseur ou de composition d'un film à la surface ou adsorption de l'inhibiteur) qui entraînent une modification de la surface active de l'électrode [88,89] telle que décrite dans la figure II.23.

En effet, par un élément de phase constant CPE (A, n) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément définie comme suit :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n} \quad \text{II. 43}$$

Avec A , la capacité interfaciale. Au cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active, le coefficient n est égal à 1 et le modèle physique se traduit par un condensateur de type plan.

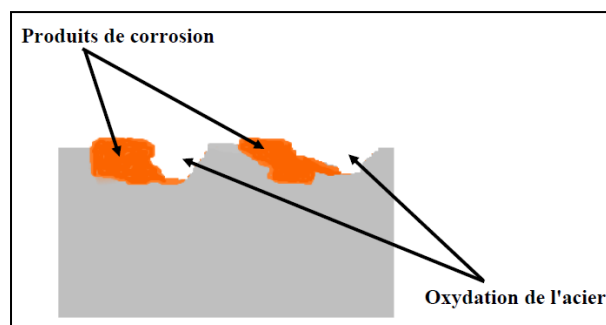


Figure II.23. Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure II.24 suivant :

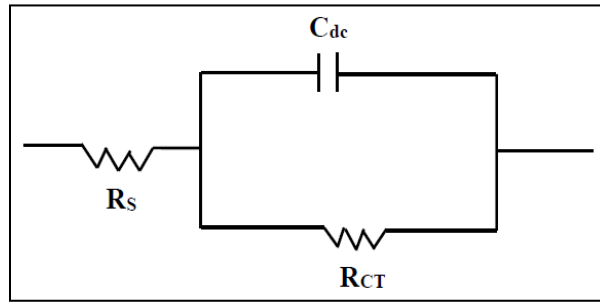


Figure II.24. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (*CPE*), utilisé pour prendre en compte les inhomogénéités décrites précédemment, de la résistance de la solution (R_s), et de la résistance de transfert de charge (R_{CT}). La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation II.44 suivant :

$$C_{dc} = (A \cdot R_{CT}^{1-n})^{1/n} \quad \text{II. 44}$$

L'adsorption progressive des molécules d'inhibiteur sur le substrat est caractérisée sur le diagramme de Nyquist par l'augmentation du diamètre de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_{CT} conjointement à une diminution de C_{dc} . Voir la figure II.25.

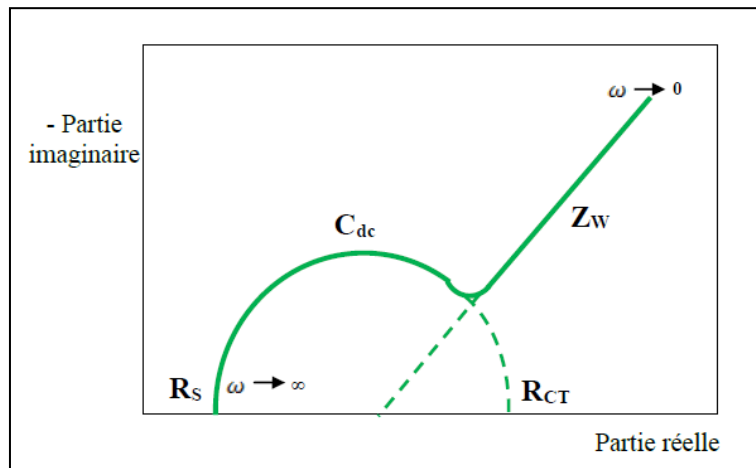


Figure II.25. Diagramme de Nyquist du circuit de Randles.

Par conséquent, l'analyse de l'impédance faradique consiste à rechercher l'origine de chaque élément qui constitue le circuit électrique équivalent et, si possible, à l'associer au mécanisme détaillé du processus qui se déroule à l'interface.

Partie expérimentale et discussion des résultats

III. Expérimentale

III.1. Synthèse d'inhibiteurs

Les inhibiteurs A, B et C étudiés dans cette thèse ont été synthétisés selon la méthode rapportée dans la littérature [90,91]. Un mélange de 10 mmol de dérivés acétylés (acétophénone, 2-acétylthiophène, acétylferrocène) et de I₂ (11 mmol) dans 10 mL de pyridine a été chauffé à reflux pendant 12h. Après refroidissement du mélange à 20 °C, le précipité a été filtré, lavé avec une petite quantité de pyridine et d'éther diéthylique puis séché sous vide. Les structures des composés synthétisés ont été confirmées par des méthodes spectroscopiques.

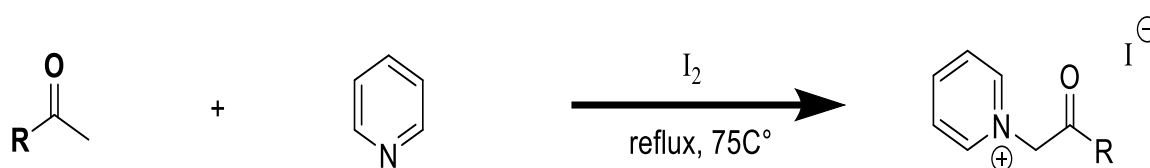


Figure III. 1. Voie de synthèse.

III.2. Etude gravimétrique

Les essais de corrosion réalisés sur des échantillons d'acier API5L Gr.B de dimensions 0.762cm×0.620cm×0.188cm; la composition chimique en pourcentage de masse (%) suivante: C 0.28, Mn 1.20, S 0.03, Cr 0.50, Cu 0.50 et Fe 97.49. Avant les essais, les échantillons d'acier ont été polis mécaniquement avec des papiers abrasifs de différentes granulométries (150, 220, 400, 600, 1200 et 2000 grit), rincés avec de l'eau distillée et dégraissés avec de l'acétone avant d'être séchés et pesés. La solution corrosive (H₂SO₄ 0.5M) a été préparée à partir d'un acide commercial concentré (93-95%) par dilution avec de l'eau distillée.

Les échantillons d'acier API 5L Gr.B préparés ont été pesés puis immergés dans la solution H₂SO₄ (0.5M) sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteurs A, B et C (0.1 à 5mM) pendant un temps d'exposition de 2 heures.

III.3. Etude électrochimique

III.3.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule cylindrique conventionnelle en verre à trois électrodes. Cette dernière a été utilisée à la fois pour l'analyse de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Elle a été maintenue à une température constante de 25°C. Toutes les mesures électrochimiques ont été

effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat/ZRA " GAMRY-Reference 3000 " en utilisant une électrode de travail en acier API L5 Gr.B. Voir la figure III.2.

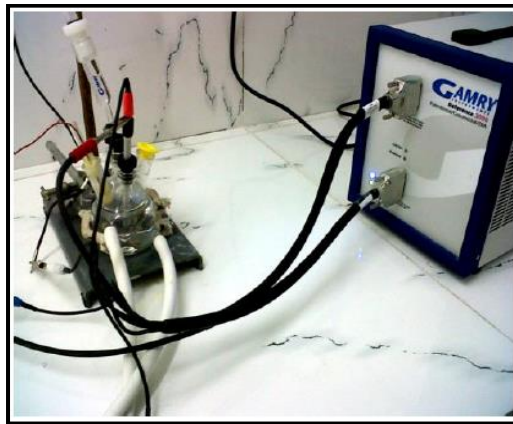


Figure III.2. Image du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.

III.3.1.1. Electrode de travail

L'électrode de travail est constituée d'un barreau en acier enrobé dans une résine. Elle possède une surface de travail égale à 0.36 cm^2 . Avant chaque test, l'électrode de travail a été polie mécaniquement avec du papier abrasif de différents grades (150, 220, 400, 600, 1200 et 2000 grains), dégraissée à l'éthanol, rincée plusieurs fois à l'eau distillée et enfin séchée. Avant les mesures de corrosion électrochimique, l'électrode de travail a été immergée pendant 30 minutes dans la solution électrolytique à un potentiel de circuit ouvert (OCP) jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint.

III.3.1.2. Electrode de référence et contre-électrode

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}(\text{sat})$. Celle-ci présente un potentiel de $+0,241 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. La contre électrode est constitué d'une file de platine.

III. 3.2. Potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été suivi pour chacune des conditions évaluées. Toutes les valeurs d' E_{corr} sont référencées par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

III.3.3. Courbes courant-tension

Les expériences de polarisation potentiodynamique ont été réalisées à une vitesse de balayage de 1 mV s^{-1} sur la gamme de potentiel de -800 à -200 mV/ECS .

III.3.4. Impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée en fonction du potentiel de circuit ouvert (E_{oc}) sur une gamme de fréquences de 10 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV, en utilisant le courant AC.

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'état de la surface a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental XL 30 FEG type ESEM de Philips. L'analyse par MEB a été réalisée sur la surface de différents échantillons d'acier API L5 Gr.B : a) un échantillon poli avec des papiers abrasifs de différentes qualités ; b) un échantillon immergé dans une solution corrosive non inhibée ; c) un échantillon immergé dans la solution H_2SO_4 (0.5M) avec la concentration optimale d'inhibiteurs A, B et C.

III.5. Analyse théorique

Pour analyser les caractéristiques des mécanismes inhibiteur/surface métallique et également pour décrire la structure et la nature de l'inhibiteur dans le processus de corrosion, des calculs de chimie quantique ont été effectués en utilisant la théorie de la fonction de la densité (DFT) au niveau de théorie B3LYP avec des ensembles de base 6-31G (d,p) pour les atomes de C, H, N, O, S et Fe. Les ensembles de base des potentiels de noyau effectifs SDD ont été utilisés pour l'atome I.Ce niveau de théorie est largement recommandé et a été couramment utilisé dans les études de corrosion [92]. Toutes les optimisations ont été effectuées en phase gazeuse à l'aide du programme Gaussian09 [93].

IV. Résultats et discussion

IV.1. caractérisation des inhibiteurs

Les composés A, B et C sont représentés dans la figure (III.1). Les spectres de RMN 1H ont été enregistrés dans le D_2O avec un spectromètre à transformée de Fourier Avance DPX (Bruker) (1H à 250MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu FTIR-8201. Les fréquences d'absorption sont données en cm^{-1} . Les composés obtenus ont été utilisés dans l'étape suivante sans aucune purification, et sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [90,91]. Les structures des composés sont présentées dans la figure IV.1.

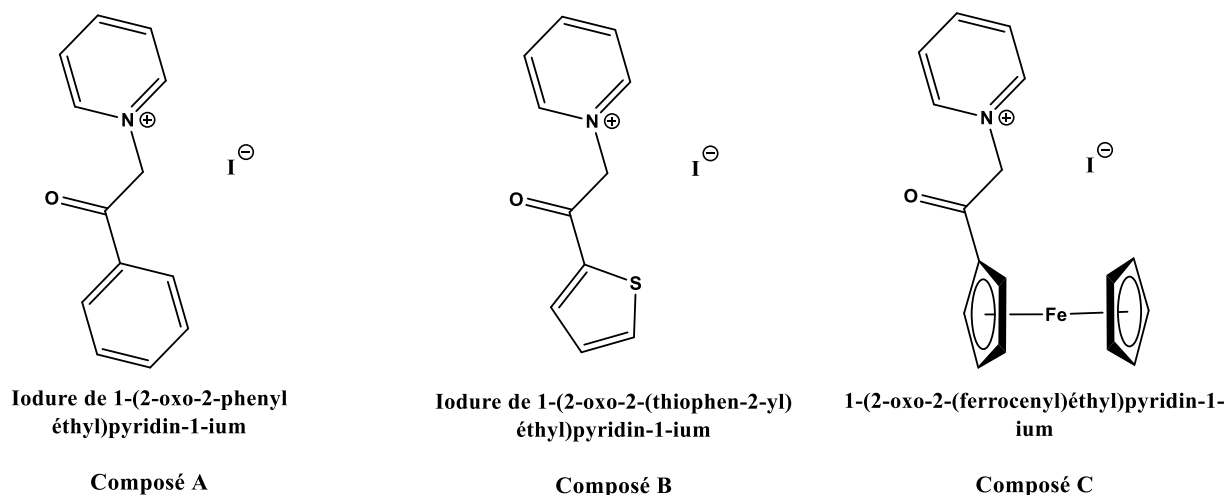


Figure IV.1. Les inhibiteurs utilisés dans ce travail.

IV.2. Etude gravimétrique

La mesure de perte de masse a été choisie pour mesurer la vitesse de corrosion de l'acier API 5L Gr.B dans une solution corrosive en absence et en présence des inhibiteurs étudiés à 25°C avec différentes concentrations. La vitesse de corrosion et les efficacités d'inhibition ont été calculées à partir des équations IV.1 et IV.2 [94].

$$W = \frac{\Delta m}{St} \quad \text{IV. 1}$$

$$IE(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad \text{IV. 2}$$

Où S (cm^2) est la surface de l'échantillon, Δm est la différence de masse en (mg), t est le temps d'immersion en h, W_0 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) et W ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) sont les vitesses de corrosion de l'acier API 5L Gr.B sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs étudiés, respectivement. Les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité d'inhibition EI (%) obtenues sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Vitesse de corrosion par méthode de perte de mass de l'acier API 5L Gr.B à 25°C dans H₂SO₄(0.5M) en absence et en présence d'inhibiteurs A, B et C avec différentes concentrations.

Composés	C_{inh} (mM)	Δm (mg)	W (mg/cm².h)	θ	EI %
Blanc	0	30.57 ± 1.55	10.425 ± 0.529	-	-
Composé A	0.1	6.70 ± 1.556	2.258 ± 0.530	0.7834	78.34
	0.5	0.75 ± 0.071	0.256 ± 0.024	0.9754	97.54
	1	0.45 ± 0.071	0.153 ± 0.024	0.9853	98.53
	5	0.35 ± 0.071	0.119 ± 0.024	0.9886	98.86
	0.1	20.1 ± 1.414	6.858 ± 0.442	0.3421	34.21
Composé B	0.5	14.7 ± 0.283	5.014 ± 0.096	0.5190	51.90
	1	8.2 ± 0.566	2.797 ± 0.193	0.7317	73.17
	5	1.0 ± 0.141	0.341 ± 0.048	0.9673	96.73
	0.1	5.00 ± 0.424	1.705 ± 0.145	0.8364	83.64
Composé C	0.5	0.4 ± 0.283	0.136 ± 0.096	0.9869	98.69
	1	0.15 ± 0.071	0.051 ± 0.024	0.9951	99.51
	5	0.00	0.00	1.00	100

Les résultats (Tableau IV.1) montrent, que la valeur de la vitesse de corrosion est la plus élevée dans la solution non inhibée, puis elle diminue en présence des inhibiteurs. D'autre part, la dépendance de la vitesse de corrosion à la concentration des inhibiteurs n'était pas la même pour tous les inhibiteurs. Elle dépendait principalement de la concentration de l'inhibiteur B, alors que la vitesse de corrosion variait très légèrement avec la concentration des inhibiteurs A et C.

D'autre part, il a également été observé que l'augmentation de la concentration des inhibiteurs A et C n'a pas d'influence notable sur l'efficacité de l'inhibition à partir de 0,5 mM. Cependant, l'efficacité d'inhibition augmente significativement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur B.

Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation significative de la couverture d'adsorption θ de l'inhibiteur B sur la surface du métal avec l'augmentation de leur concentration qui conduit à l'augmentation de l'efficacité d'inhibition [95,96]. Cependant, à la concentration de 0,5 mM des inhibiteurs A et C, le nombre de molécules d'inhibiteurs disponibles est suffisant pour couvrir la majeure partie des sites actifs métalliques de l'API 5L Gr.B, et toute augmentation de la concentration des inhibiteurs A et C n'a pas d'impact significatif sur l'efficacité des inhibiteurs. Ce résultat peut être expliqué par la différence qui existe entre les structures des inhibiteurs étudiés. L'efficacité (IE%) a atteint une valeur élevée de 98.86%, 96.73% et 100% lorsque la concentration atteint 5mM des inhibiteurs A, B et C, respectivement. Ce résultat indique que l'inhibiteur C est légèrement plus efficace que les inhibiteurs A et B, et (IE%) suivent l'ordre $C \geq A > B$.

IV.3. Evolution du potentiel libre

En général, on considère que le potentiel de circuit ouvert (E_{oc}) est devenu stable lorsque l'évolution de la valeur de potentiel de l'OCP est < 85 mV [97]. La variation des valeurs du potentiel en circuit ouvert dans les solutions inhibées fournit des informations utiles pour classer un inhibiteur comme inhibiteur de corrosion anodique ou cathodique. Les figures IV.2,3,4 montrent l'évolution de E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 (0.5M) à différentes concentrations des composés A, B et C.

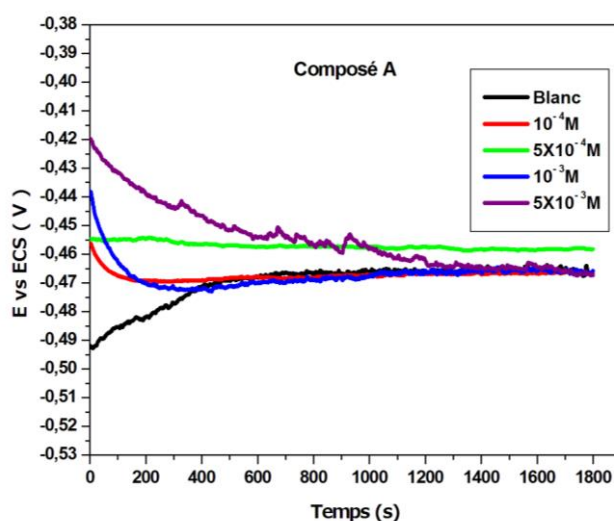


Figure IV.2. L'évolution du potentiel libre pour l'acier immergé en solution de H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de composé A à 25°C.

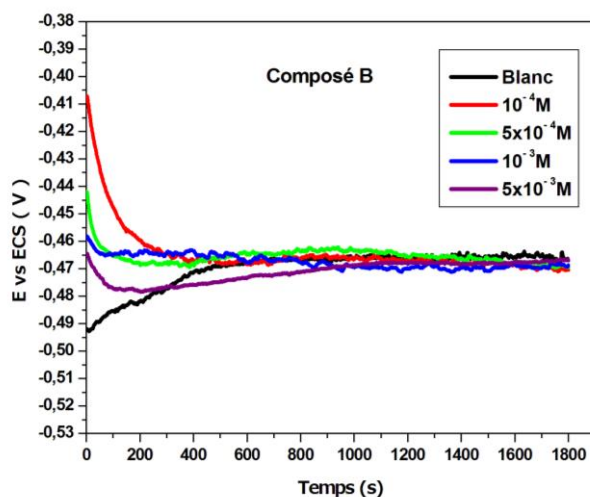


Figure IV.3. L'évolution du potentiel libre pour l'acier immergé en solution de H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de composé B à $25C^\circ$.

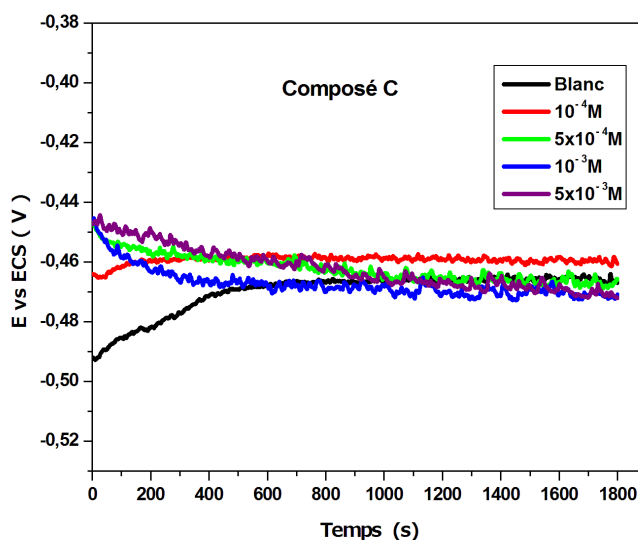


Figure IV.4. L'évolution du potentiel libre pour l'acier immergé en solution de H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de composé C à $25C^\circ$.

Les résultats obtenus indiquent que 30 min sont suffisantes pour que le potentiel atteigne une valeur stable correspondant à l'état d'équilibre entre l'électrode et l'électrolyte. De plus, tous les inhibiteurs testés agissent comme des inhibiteurs de type mixte [98,99]. Le changement de l'OCP vers une valeur négative est probablement dû à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur.

IV.4. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier API5L Gr.B en milieu H_2SO_4 0.5 M, sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs (A,B,C) à $25^\circ C$ sont présentées respectivement dans les figures IV.5, IV.6 et IV.7. La densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_c , β_a) sont les paramètres de

polarisation. Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de Tafel et les valeurs de l'efficacité d'inhibition (EI%) calculées à partir de la formule IV.3 sont résumés dans le tableau IV.2. L'efficacité inhibitrice de corrosion $EI(\%)$ est définie par l'équation :

$$EI(\%) = \frac{I_{corr(0)} - I_{corr}}{I_{corr(0)}} \times 100 \quad \text{IV.3}$$

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

D'après les figures IV.5, IV.6 et IV.7, et le tableau IV.2, nous pouvons constater que l'ajout de A, B et C dans le milieu corrosif entraîne une diminution plus importante du courant cathodique que du courant anodique. Les pentes de Tafel cathodiques restent dans la gamme de 137-192 mV/décade, tandis que les pentes anodiques sont comprises entre 93.3 et 124 mV/décade. Ces valeurs sont typiques des réactions d'évolution de l'hydrogène et de dissolution du fer [100]. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration des inhibiteurs entraîne une diminution de la densité du courant de corrosion accompagnée d'une augmentation de l'efficacité de l'inhibition. Cela indique que, lorsque la concentration des inhibiteurs augmente, le film adsorbant sur la surface de l'acier devient parfait et stable [101]. Pour les trois inhibiteurs étudiés A, B et C, les potentiels de corrosion se déplacent vers des potentiels négatifs par rapport au blanc. Le déplacement de potentiel de corrosion E_{corr} est inférieur à 85 mV, ce qui révèle que les trois inhibiteurs de pyridinium agissent comme des inhibiteurs de type mixte [102].

De plus, les valeurs de (EI%) pour ces inhibiteurs suivent l'ordre : C>A>B, et les efficacités d'inhibition les plus excellentes sont respectivement de 96.56%, 93.80% et 92.14%. Ces valeurs d'EI indiquent que les inhibiteurs s'adsorbent efficacement sur la surface de l'acier, et agissent comme un excellent inhibiteur pour la protection contre la corrosion de l'acier API 5L Gr.B dans un milieu acide sulfurique.

L'adsorption est facilitée par l'effet synergique du contre-ion et du cation pyridinium sur le processus de corrosion. L'adsorption des ions iodure crée des dipôles orientés et modifie la charge de la surface de l'électrode électro-active, ce qui facilite l'adsorption des cations pyridinium [103].

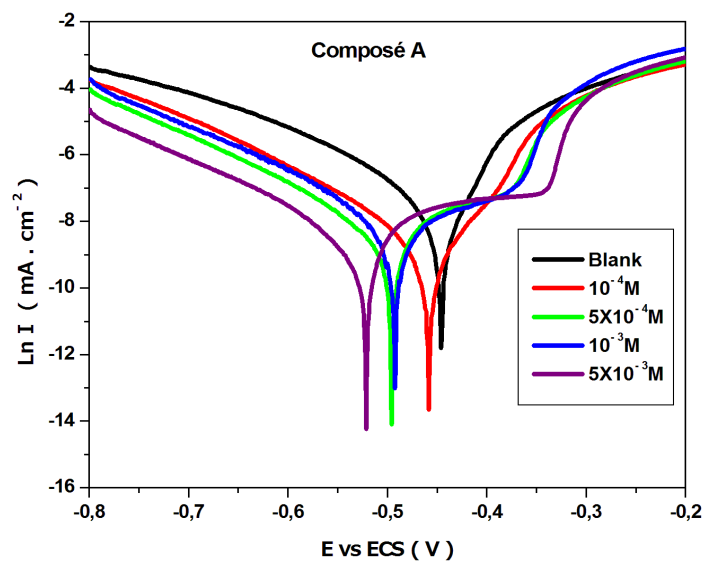


Figure IV.5. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations du composé A à 25°C.

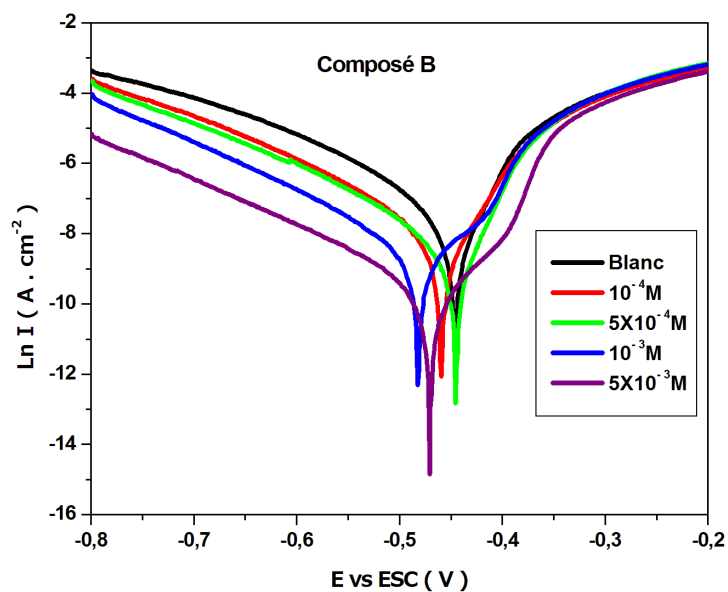


Figure IV.6. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations du composé B à 25°C.

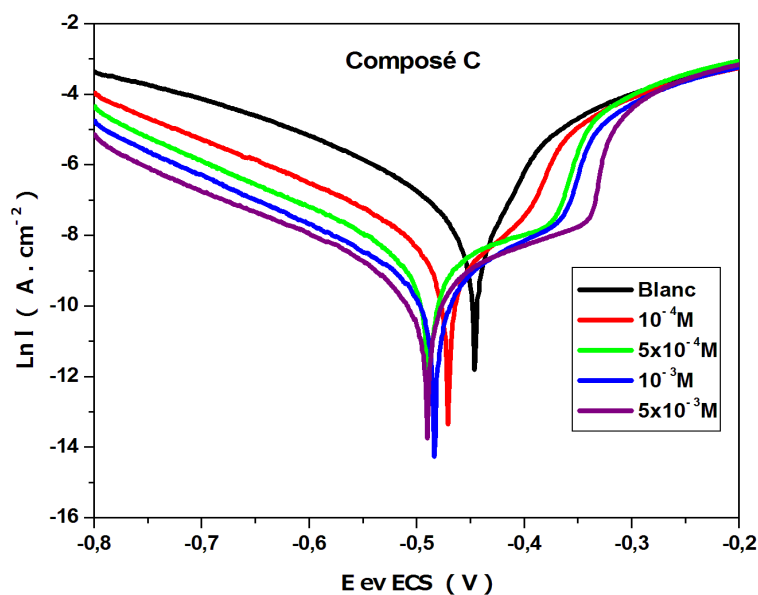


Figure IV.7. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations de composé C à 25°C.

Tableau IV.2. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M à 25°C avant et après addition de différentes concentrations des composées A,B et C.

Compounds	C_{inh} (mM)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_a (mV. dec ⁻¹)	β_c (mV. dec ⁻¹)	EI %
Blanc	0	-446	952	135.7	215.3	-
Composé A	0.1	-459	216	105.2	161.2	77.31
	0.5	-496	155	118.4	142.7	83.72
	1	-485	112	116.7	147.1	88.23
	5	-454	59.0	258.0	167.9	93.80
Composé B	0.1	-460	240	124.3	192.3	47.79
	0.5	-445	170	105.3	192.3	63.23
	1	-482	117	115.9	173.7	74.05
	5	-471	76.7	94	173.7	92.14
Composé C	0.1	-464	151	101.3	157.9	84.14
	0.5	-488	77.8	103	137.6	91.82
	1	-483	57.3	96.8	144.1	93.98
	5	-464	32.7	93.3	168.3	96.56

IV.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M.

Les courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L Gr. B en milieu H_2SO_4 0.5 M, sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs (A, B, C) à $25^\circ C$ sont présentées respectivement dans les figures IV.8, IV.9 et IV.10.

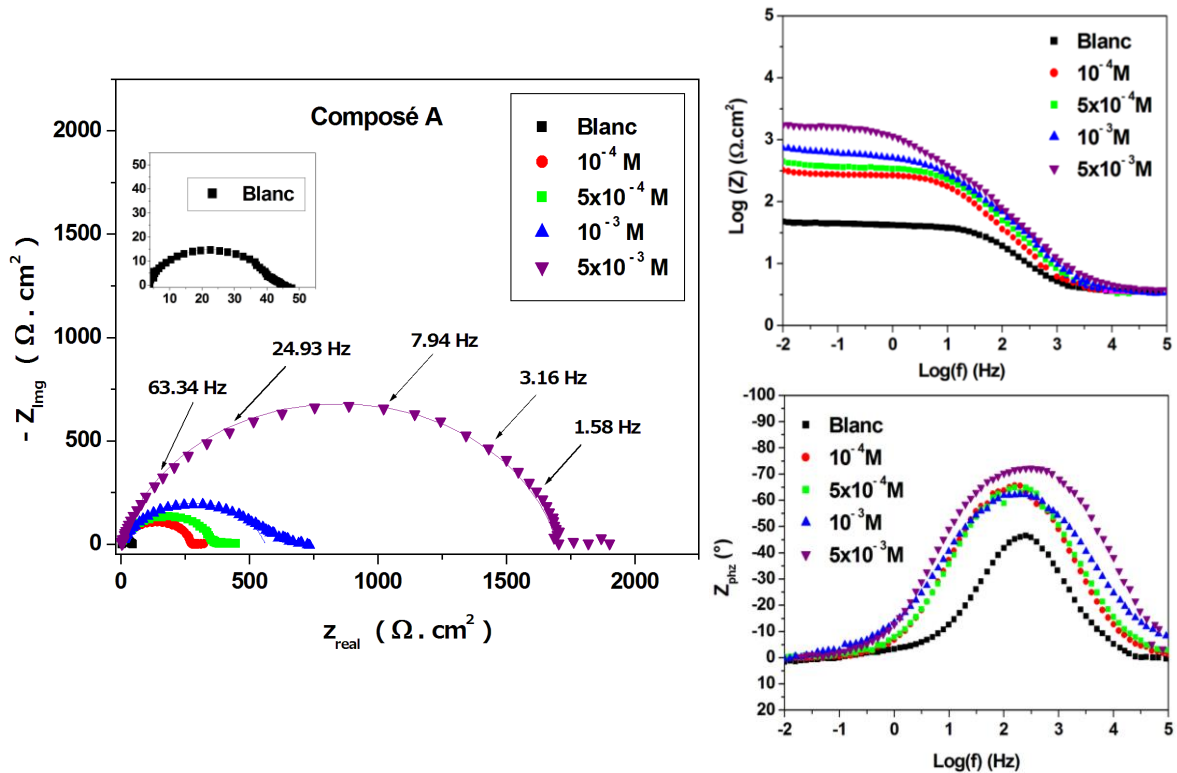


Figure IV.8. Diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier API5L Gr.B dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations de composé A à $25^\circ C$ (les traits pleins montrent le fit).

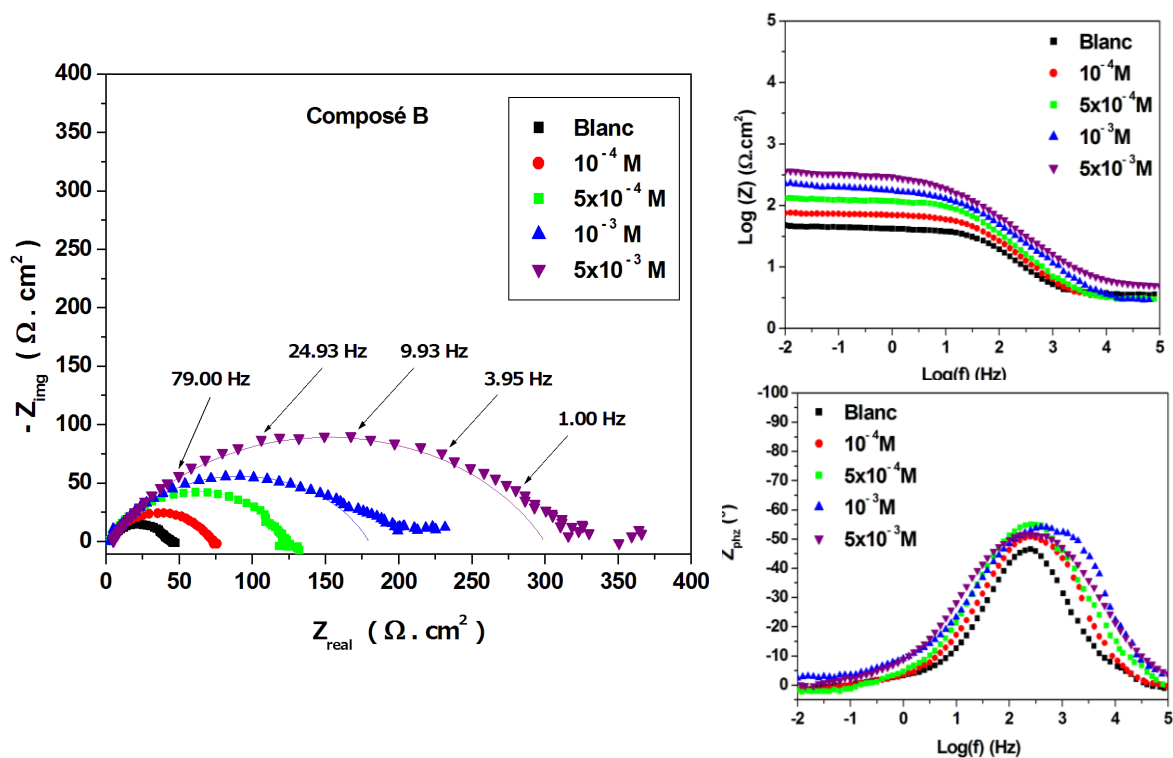


Figure IV.9. Diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier API5L Gr.B dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations de composé B à 25°C (les traits pleins montrent le fit).

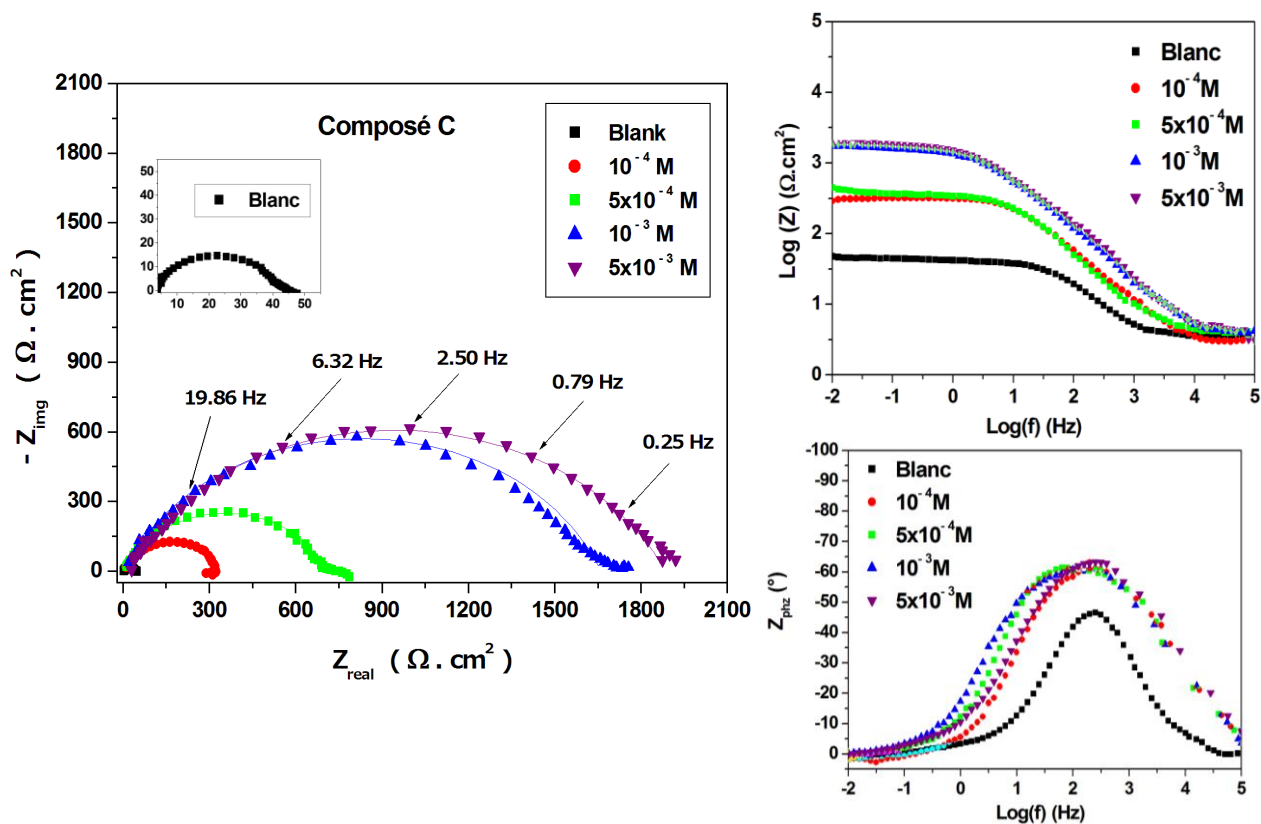


Figure IV.10. Diagrammes de Nyquist et Bode de l'acier API5L Gr.B dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations de composé C à 25°C (les traits pleins montrent le fit).

Les symboles représentent les données mesurées, et les lignes pleines les données d'ajustement construites à l'aide du logiciel Gamry Echem Analyst en utilisant un circuit équivalent simple. La figure (IV.11) illustre le circuit équivalent utilisé. Les éléments électriques équivalents utilisés dans ce modèle sont : la résistance de la solution R_s , qui est en série avec une combinaison parallèle d'une capacité à double couche CPE et d'une résistance de transfert de charge, R_{CT} . D'autres auteurs ont également rapporté un circuit équivalent similaire [104,105,106].

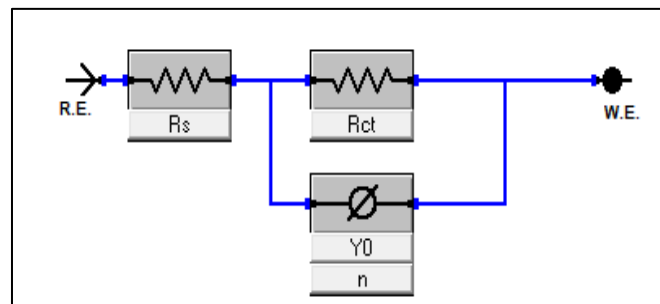


Figure IV.11. Modèle du circuit équivalent utilisé pour fit impédance.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice ($EI\%$) pour différentes concentrations en inhibiteur, obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant le circuit équivalent sont données dans le tableau IV.3. L'efficacité inhibitrice de corrosion $EI(\%)$ est définie par :

$$EI(\%) = \frac{R_{CT(inh)} - R_{CT(0)}}{R_{CT(inh)}} \times 100 \quad \text{IV.4}$$

$R_{CT(0)}$ et $R_{CT(inh)}$ représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de la corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

D'après les figures IV.8, IV.9 et IV.10 il est clair qu'en l'absence et en présence des inhibiteurs, le diagramme de Nyquist présente une boucle légèrement aplatie, et qu'une seule constante de temps a été observée dans le diagramme de Bode. Il indique que la corrosion de l'acier API5L Gr.B en l'absence et en présence de l'inhibiteur est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [107,108].

L'ajout d'inhibiteurs A, B et C à différentes concentrations dans la solution corrosive entraîne un changement de la taille des diagrammes de Nyquist. Le diamètre des demi-boucles capacitives augmente avec la concentration croissante des inhibiteurs, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration des inhibiteurs. Ces demi-cercles aplatis sont généralement attribués à différents processus physiques tels que la non

homogénéité de la surface de l'électrode ou sa rugosité durant le processus de corrosion, l'adsorption de molécules d'inhibiteurs et de tous les autres types de produits accumulés (molécules d'inhibiteurs, produits de corrosion, etc.) sur la surface de l'électrode [109,110]. Ces boucles capacitives sont attribuées à la résistance au transfert de charge unique [111].

Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec la concentration croissante des inhibiteurs, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration des inhibiteurs.

De plus, l'effet de l'adsorption des inhibiteurs A, B et C sur la surface de l'acier est traduit par le diagramme de Bode. L'adsorption des inhibiteurs augmente significativement l'angle de phase. Le tableau IV.3 montre la variance des valeurs R_{ct} estimées à partir de diagramme de Nyquist.

Les valeurs de R_{ct} augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs due à l'augmentation de l'adsorption des inhibiteurs et de la couverture de surface où plus de molécules d'inhibiteur sont disponibles. Cette observation est accentuée par la diminution de la capacité de double couche (C_{dl}) [112]. En présence de tous les inhibiteurs étudiés, les valeurs de C_{dl} sont réduites au maximum, et la diminution de ces valeurs suit un ordre similaire à celui obtenu pour I_{corr} dans les mesures de courbes de polarisation. La valeur la plus importante de C_{dl} en absence d'inhibiteur ($86,53 \mu F \cdot cm^{-2}$) peut indiquer que la surface de l'acier est entièrement recouverte de H^+ . La diminution de C_{dl} peut être due à l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal, entraînant la formation d'un film ou d'un complexe à partir de la solution acide [113].

D'autre part, les valeurs des efficacités d'inhibition des inhibiteurs A et B augmentent avec l'augmentation de la concentration, cependant, l'efficacité d'inhibition d'inhibiteur C reste constante à partir de la concentration de 1mM. Ce phénomène indique que la surface de l'acier peut rester presque entièrement couverte par les molécules de l'inhibiteur C à la concentration de 1mM. Par conséquent, même lorsque la concentration de l'inhibiteur a été augmentée, la masse adsorbée n'a pas augmentée de manière mesurable. De plus, l'efficacité d'inhibition de ces inhibiteurs suit l'ordre : $C \geq A > B$, et les efficacités d'inhibition les plus excellentes sont 97.88%, 97.65%, et 86.56%, pour les inhibiteurs C, A et B à 5mM, respectivement.

Ces résultats indiquent encore une fois que les inhibiteurs agissent comme un inhibiteur prometteur pour la protection contre la corrosion pour l'acier API 5L Gr.B en milieu acide.

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques obtenus par EIS et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M à différentes concentrations des composés A,B et C à 25°C.

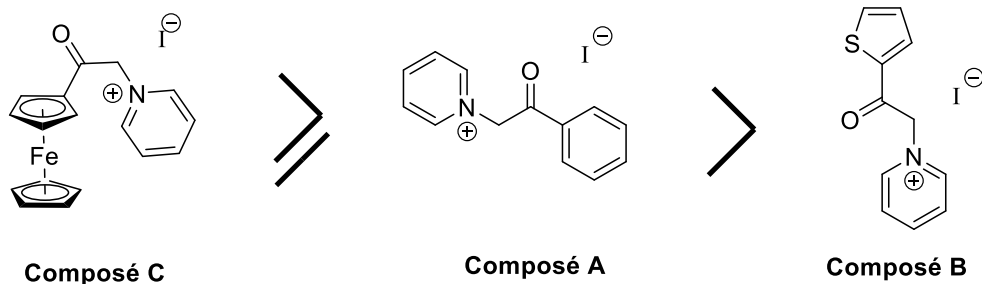
Composé	C _{inh} (mM)	R _s (Ω.cm ²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	n	Y ₀ ×10 ⁶ (S ⁿ .cm ⁻² . Ω)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	EI %
Blanc	0	3.520	39.77	0.8231	236.0	86.53	-
	0.1	3.390	277.8	0.8490	109.5	58.83	85.68
	0.5	3.833	359.1	0.8247	96.90	47.45	88.92
	1	3.626	558.7	0.7856	95.40	42.92	92.88
	5	3.672	1693	0.8619	28.23	17.34	97.65
Composé A	0.1	3.107	68.55	0.8023	194.8	67.25	41.98
	0.5	3.101	120.4	0.7857	172.1	59.78	66.97
	1	3.376	176.3	0.7202	149.4	36.37	78.42
	5	3.690	295.9	0.6903	145.9	35.55	86.56
	0.1	3.514	330.2	0.8396	98.30	51.06	87.95
Composé B	0.5	3.557	704.5	0.7846	95.22	48.70	94.35
	1	3.749	1657	0.7684	71.36	37.49	97.60
	5	3.800	1881	0.7303	63.77	29.14	97.88
	0.1	3.514	330.2	0.8396	98.30	51.06	87.95
	0.5	3.557	704.5	0.7846	95.22	48.70	94.35
Composé C	1	3.749	1657	0.7684	71.36	37.49	97.60
	5	3.800	1881	0.7303	63.77	29.14	97.88
	0.1	3.514	330.2	0.8396	98.30	51.06	87.95
	0.5	3.557	704.5	0.7846	95.22	48.70	94.35
	1	3.749	1657	0.7684	71.36	37.49	97.60

La valeur de la capacité double couche C_{dc} (calculée à partir de l'équation (IV.5))

$$C_{dc} = (Y_0 \cdot R_{CT}^{1-n})^{1/n} \quad \text{IV.5}$$

Trois méthodes d'évaluation de l'efficacité inhibitrice de trois inhibiteurs ont été exploitées. Selon ces méthodes, on peut conclure que :

- 1- Les valeurs de $EI(\%)$ calculées à partir des trois méthodes sont en accord entre eux.
- 2- L'efficacité inhibitrice augmente au fur et à mesure que la concentration augmente.
- 3- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs.
- 4- Pour toutes les concentrations étudiées, l'efficacité d'inhibition de ces inhibiteurs suit l'ordre :



La pyridine, et la pyridine fonctionnalisée ont montré leur potentiel dans leur utilisation pour réduire la corrosion de l'acier [114-118]. A. Y. Obaid et al. ont étudié les composés de pyridinium [di-iodure de 1,1'-diméthyl-4,4'-dipyridinium ; di-iodure de 1,1'-bis (1-méthylpyridinium-2-yl)-4,4'-dipyridinium] à la concentration de 1 mM dans une solution de H_2SO_4 0.5 M, et ont obtenu une efficacité d'inhibition sur l'acier inoxydable de 46.5% et 66,8%, respectivement [119].

L'efficacité d'inhibition de 41.9% pour le bromure d'hexadécyl pyridinium à une concentration de 10 mM sur l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable SS 304L en utilisant des mesures électrochimiques a été rapportée par M.M. Hamza et al. [120]. Le chlorure de 1-benzyl-4-(2-(4-nitrobenzylidène)hydrazinecarbonyl) pyridinium à une concentration de 10 mM a donné une efficacité d'inhibition de $\approx 91\%$ dans H_2SO_4 (1 M) [121].

Évidemment, la performance d'inhibition de la corrosion de l'inhibiteur A, B et C à 5mM est aussi bonne, voire supérieure à celle de certaines autres pyridines rapportées. Ces résultats indiquent à nouveau que les composés étudiés A, B et C agissent comme des inhibiteurs efficaces pour la protection contre la corrosion de l'acier API5L Gr.B en milieu acide sulfurique.

IV.6. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Le processus d'adsorption est influencé par les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant, telles que la structure moléculaire des inhibiteurs, la composition chimique, la température et le potentiel électrochimique à l'interface métal/solution [122,123]. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface de l'acier. Afin d'obtenir l'isotherme appropriée dont le recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration de l'inhibiteur est meilleur.

Le paramètre de couverture de surface (θ) a été évalué avec différentes concentrations d'inhibiteurs afin de trouver la meilleure isotherme d'adsorption et d'analyser le processus d'adsorption [122].

Le degré de couverture de surface (θ) obtenu par la méthode d'impédance a été tracé en fonction de la concentration d'inhibiteur pour évaluer la meilleure isotherme qui correspond aux données obtenues dans la présente étude. Plusieurs isothermes d'adsorption, telles que Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testées pour décrire le comportement d'adsorption de l'inhibiteur. Le meilleur isotherme d'adsorption est celui de Langmuir.

Le diagramme de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} représenté dans la figure IV.12, montre une ligne droite avec des coefficients de corrélation linéaire (R^2) de 0.99996, 0.99996, et 1 pour A, B et C respectivement. Voir le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à 25 °C.

Composé	Langmuir R^2	Temkin R^2	Frumkin R^2
Composé A	0.99996	0.97356	0.90507
Composé B	0.99996	0.96717	0.89235
Composé C	1	0.97484	0.96567

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est donné par l'équation (IV.6) et les valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) peuvent être calculées à partir des pentes des isothermes d'adsorption de Langmuir de la Figure IV.12 [124]. Les autres paramètres d'adsorption dérivés du diagramme isothermique de Langmuir sont énumérés dans le tableau IV.5.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k} = C_{inh} \quad (\text{Langmuir}) \quad \text{IV. 6}$$

Selon l'hypothèse de Langmuir, l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier API 5L Gr.B dans la présente étude conduit à la formation d'une monocouche où les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles. Une légère déviation de la pente par rapport à l'unité peut être attribuée à certaines interactions entre les molécules adsorbées sur la surface de l'acier, qui peuvent être une attraction ou une répulsion mutuelle entre les différents groupes fonctionnels des molécules ou une adsorption préférentielle des molécules sur les sites cathodiques et anodiques [125,126].

Nous avons utilisé les constantes d'équilibre pour le processus d'adsorption-désorption (K_{ads}), estimées à partir de l'intercepte du diagramme de l'isotherme de Langmuir pour calculer l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°_{ads}) du processus d'adsorption selon l'équation IV.7 [127]:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad \text{IV. 7}$$

R est la constante du gaz parfait (8.314J/mol), et T est la température (K°).

Les valeurs calculées de ΔG° sont: - 34.9491, - 31.7241 et - 37.8479 KJ/mol pour les inhibiteurs A, B et C, respectivement. Les valeurs négatives significatives de ΔG°_{ads} indiquent que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier API 5L Gr.B est spontanée et forme une couche adsorbée très stable. En général, la valeur de ΔG° supérieur ou égale à -20 KJ/mol est associée à la physisorption, tandis que celle inférieur ou égale à -40 KJ/mol est associée à la chimisorption [127,128]. Puisque les valeurs calculées ΔG° pour tous les inhibiteurs étudiés A, B et C, se situent entre -40 et -20 KJ/mol, nous pouvons conclure que le mécanisme d'adsorption de tous les inhibiteurs sur l'acier API 5L Gr.B correspond à un processus de chimisorption.

La physisorption est attribuée aux forces d'attraction de Van der Waals entre les cations organiques adsorbés électrostatiquement sur la surface de l'acier recouverte d'ions iodure principalement adsorbés. Les chimiosorptions sont dues aux interactions chimiques entre la surface du métal et les atomes donneurs de la molécule adsorbée [129]. De plus, la valeur absolue de l'énergie libre standard d'adsorption, ΔG°_{ads} (kJ/mol), des inhibiteurs étudiés suit l'ordre : C > A > B. Ce résultat est en bon accord avec la gamme des valeurs d'efficacité d'inhibition obtenues par les techniques gravimétriques et électrochimiques.

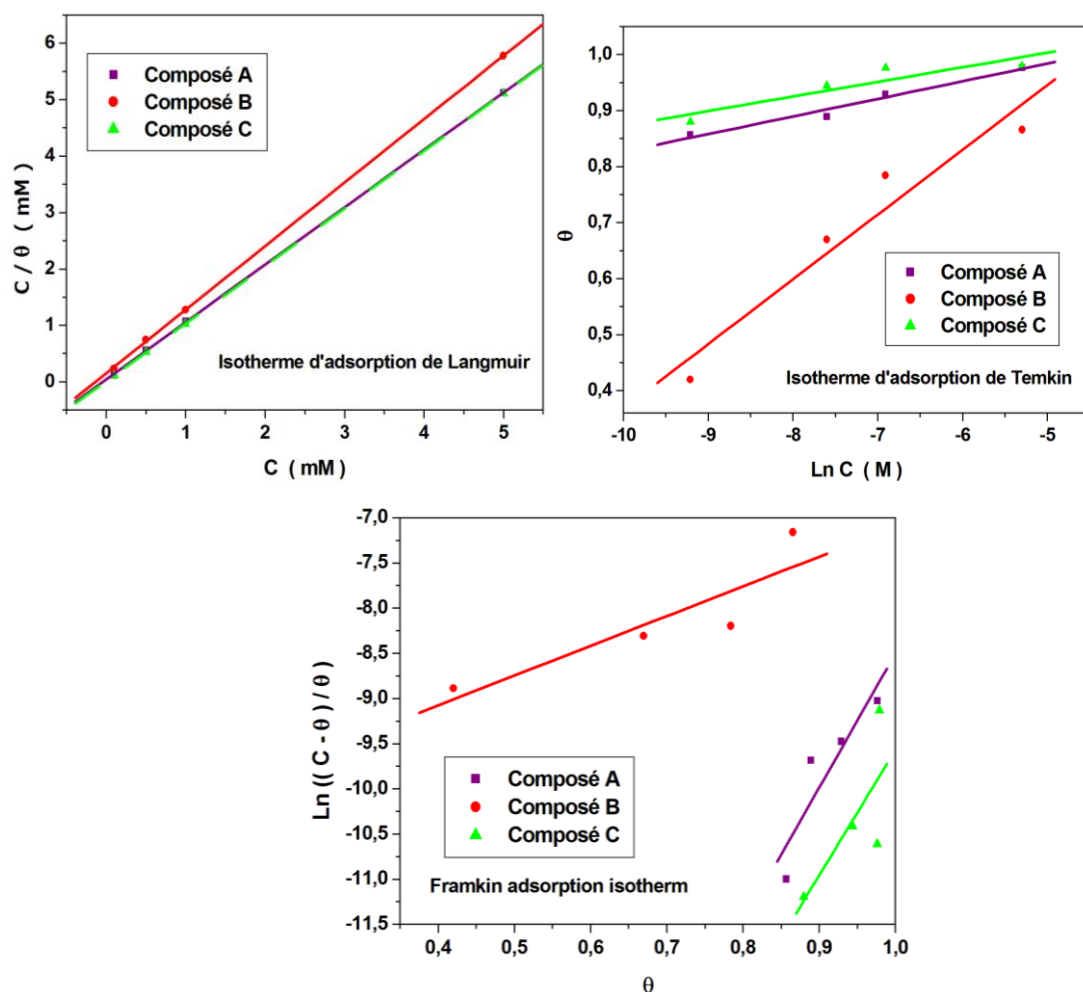


Figure IV.12. Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin avec différentes concentrations d'inhibiteurs A, B et C sur la surface d'acier API 5L Gr.B dans H₂SO₄ à 25°C.

Tableau IV.5. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir à 25°C°.

Composés	R ²	K (M ⁻¹)	ΔG (KJ/mol)
Composé A	0.99996	24.0673x10 ³	- 34.9461
Composé B	0.99996	6.5561x10 ³	- 31.7241
Composé C	1	77.6397x10 ³	- 37.8479

IV.7. Effet de la température

La stabilité du film barrière formé par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, ainsi que les paramètres d'activation du processus de corrosion en milieu acide ont été

étudiés par impédance à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C, 55°C) dans une solution d'inhibiteur 5 mM. Les diagrammes de Nyquist pour l'électrode de travail dans H₂SO₄ 0.5M (solution blanc) dans la figure IV.13, et avec les inhibiteurs A, B et C à une concentration de 5mM sont donnés respectivement dans les Figures IV.14, IV.15 et IV.16. L'effet de la température sur la résistance de transfert de charge et l'efficacité d'inhibition est présenté dans le tableau IV.6.

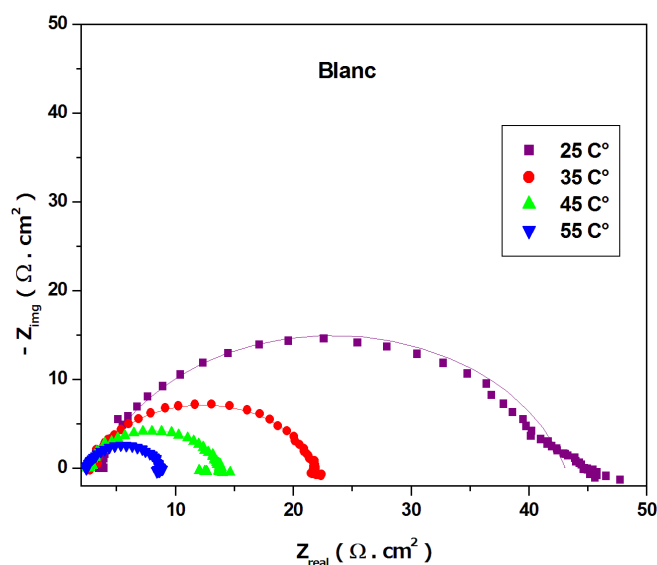


Figure IV.13. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H₂SO₄ (0.5M) à différentes températures.

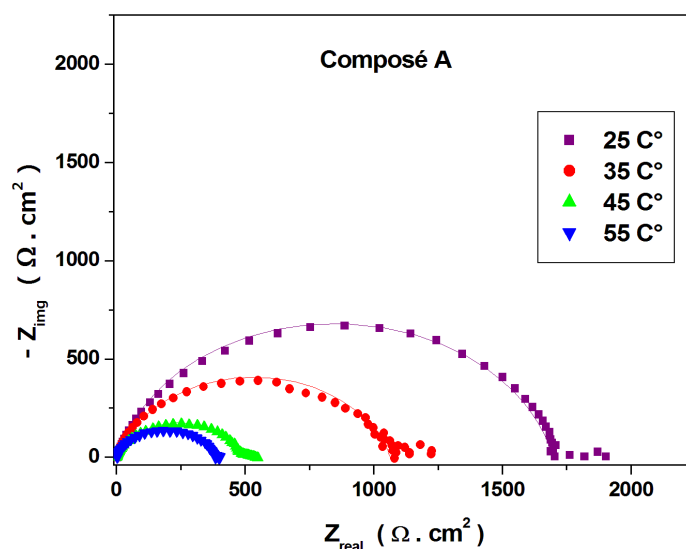


Figure IV.14. Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L Gr.B dans H₂SO₄ (0.5M) en présence de composé A à une concentration 5×10^{-3} M à différentes températures.

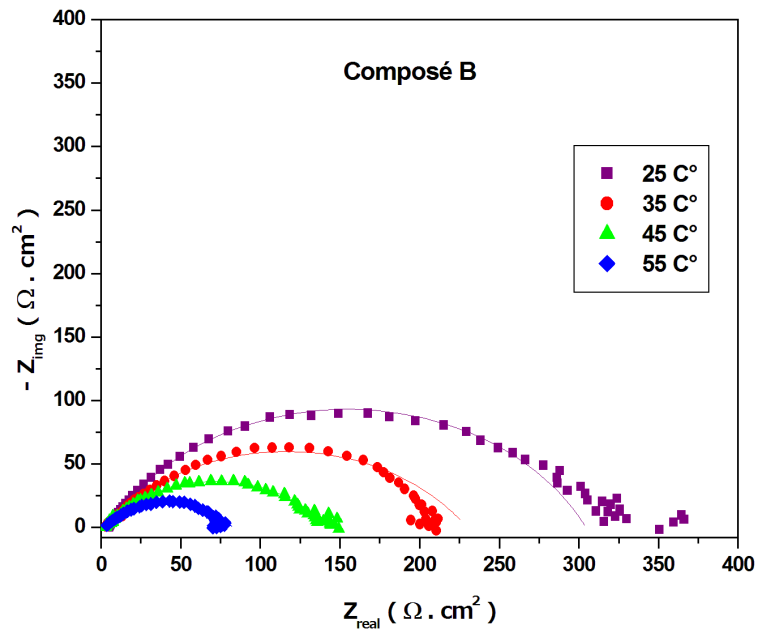


Figure IV.15. Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 (0.5M) en présence de composé B à une concentration $5 \times 10^{-3} \text{M}$ à différentes températures.

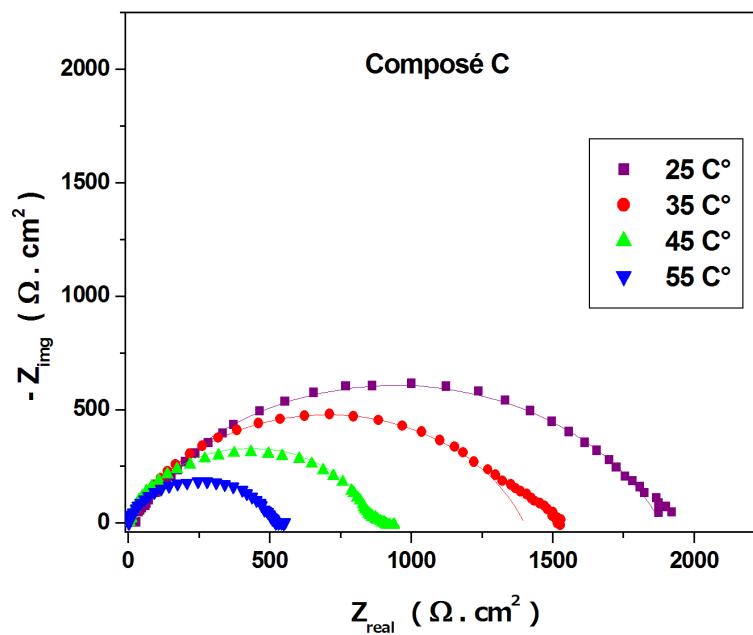


Figure IV.16. Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 (0.5M) en présence de composé C à une concentration $5 \times 10^{-3} \text{M}$ à différentes températures.

Tableau IV.6. Effet de la température sur les paramètres électrochimiques de la corrosion dans H₂SO₄ (0.5M) sans et avec les inhibiteurs A, B et C à la concentration 5mM.

Composés	T	R _s	R _{ct}	n	Y ₀ ×10 ⁶	C _{dl}	EI
	(°C)	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)		(S ⁿ .cm ⁻² . Ω)	(μF.cm ⁻²)	%
Blanc	25	3.520	39.77	0.8231	236.0	86.53	-
	35	2.732	19.21	0.8148	357.3	115.16	-
	45	2.550	11.16	0.8234	378.5	117.18	-
	55	2.468	6.265	0.8589	470.5	180.65	-
Composé A	25	3.672	1693	0.8619	28.23	17.34	97.65
	35	2.522	1062	0.8330	35.74	18.55	98.19
	45	2.263	483.3	0.8016	49.73	19.76	97.69
	55	2.459	385.0	0.8103	51.32	20.49	98.37
Composé B	25	3.690	295.9	0.6903	145.9	35.55	86.56
	35	2.667	216.6	0.6253	370.0	81.54	91.57
	45	2.368	140.5	0.6126	466.2	83.17	91.95
	55	2.312	74.89	0.6000	658.7	88.60	92.18
Composé C	25	3.800	1881	0.7303	63.77	29.14	97.88
	35	2.594	1397	0.7640	34.85	13.70	98.62
	45	2.538	863.6	0.8308	26.39	12.22	98.71
	55	2.661	513.5	0.8346	31.16	13.73	98.78

Il est évident que la vitesse de corrosion est inversement proportionnelle à R_{CT}. Les valeurs ln (1/R_{CT}) et ln (R_{CT}.T)⁻¹ ont été tracées en fonction de 10³/T dans les figures IV.17 et IV.18 pour la corrosion de l'acier API 5L Gr.B dans des solutions d'acide sulfurique (0,5M) en

l'absence et en présence de A, B et C à 5mM. La vitesse de corrosion dépend de la température, et est donnée par l'équation d'Arrhenius IV.8:

$$\frac{1}{R_{CT}} = k. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{IV. 8}$$

k une constante (facteur pré-exponentiel) ; E_a l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) ; R la constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température ($^{\circ}\text{K}$).

Les valeurs des efficacités d'inhibition des inhibiteurs A, B et C augmentent très légèrement avec l'augmentation de la température ; les propriétés protectrices sont excellentes même à 55°C (98.37% pour A, 92.18% pour B et 98.78% pour C). Ces résultats confirment que tous les inhibiteurs agissent comme de bons inhibiteurs dans la gamme de température étudiée en inhibant la corrosion acide de l'acier API 5L Gr. Les efficacités des inhibiteurs A, B et C sont alors presque indépendantes de la température [130]. Ce résultat est très encourageant pour les sels organiques en tant qu'inhibiteurs de corrosion car, dans la plupart des cas, les efficacités d'inhibition ont été rapportées comme étant supérieures à 92% à 55°C pour tous les inhibiteurs. Par ailleurs, à partir du diagramme d'Arrhenius de la figure IV.17, les valeurs E_a ont été calculées et répertoriées dans le tableau IV.7.

Les valeurs E_a des inhibiteurs A, B et C étaient de 42.597, 36.828 et 35.422 kJ/mol, respectivement. Ces valeurs de l'énergie d'activation sont inférieures à celles de la solution non inhibée ($E_a = 49.518 \text{ kJ/mol}$).

Dans la littérature, des auteurs ont présenté plusieurs explications pour justifier la diminution de la valeur de l'énergie d'activation en présence d'un inhibiteur par rapport à celle en son absence, comme Hoar et Holliday [131], Riggs et Hurd [132], ou la proposition de Schmid et Huang [133].

Nous pouvons calculer la variation de l'entropie et de l'enthalpie d'adsorption à partir de l'équation IV.9, où la pente de la ligne obtenue en traçant $\ln(R_{CT}.T)^{-1}$ en fonction de $1/T$. Nous pouvons calculer l'entropie à partir de la pente [134]. Les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acide sans et avec l'inhibiteurs sont comparées dans le tableau IV.7.

$$\frac{1}{R_{CT}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^{\circ}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^{\circ}}{RT}\right) \quad \text{IV. 9}$$

Où h : Constante de Plank , N: Nombre d'Avogadro, ΔH_a° : Enthalpie d'activation et ΔS_a° : Entropie d'activation.

Le déplacement de ΔS° vers des valeurs positives par l'addition d'inhibiteurs indique une augmentation du désordre du système pendant la transition du réactif au complexe activé, qui a atteint par une étape d'association plutôt que de dissociation [135,136].

En général, le signe positif de ΔH° n'est pas influencé par la présence de l'inhibiteur. Les valeurs positives et relativement plus significatives de ΔH° indiquent que l'adsorption des inhibiteurs A, B et C est un processus endothermique [137].

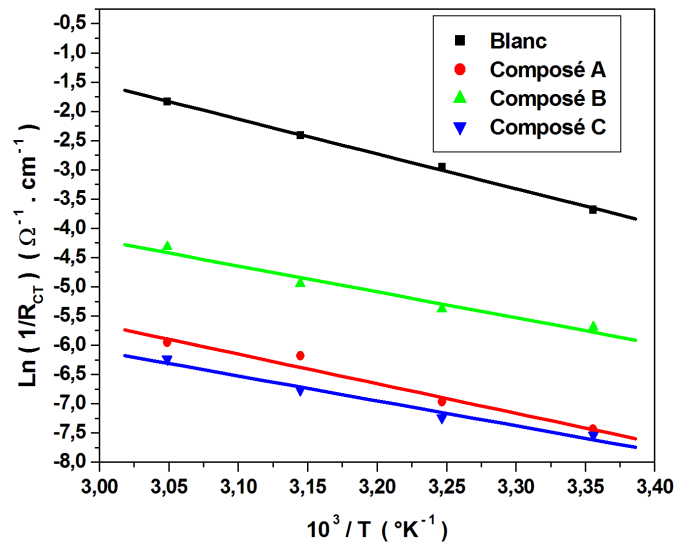


Figure IV.17. La variation de $\ln(1/R_{CT})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 (0.5M), sans et avec les inhibiteurs A, B et C à la concentration de 5mM.

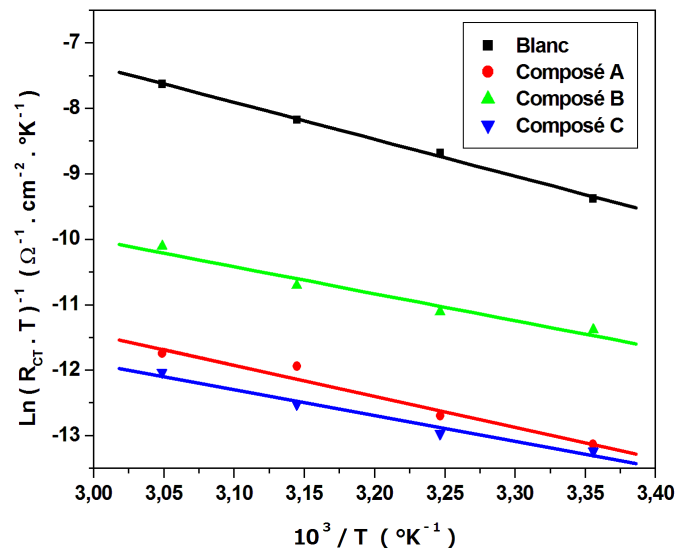


Figure IV.18. La variation de $\ln(R_{CT}.T)^{-1}$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 (0.5M) sans et avec les inhibiteurs A, B, et C à la concentration 5mM.

Tableau IV.7. Paramètres d'activation E°_a , ΔS°_a , ΔH°_a de la dissolution de l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 (0.5M) sans et avec les inhibiteurs A, B et C à la concentration 5mM.

Composé	T (K°)	R²	E_a (KJ/mol)	ΔH⁰ (KJ/mol)	ΔS⁰ (J/mol)
Blanc	298	0.99903	49.518	46.921	- 117.84
	308				
	318				
	328				
	328				
Composé A	298	0.99077	42.597	39.999	-194.53
	308				
	318				
	328				
	328				
Composé B	298	0.98317	36.828	34.230	-178.07
	308				
	318				
	328				
	328				
Composé C	298	0.98942	35.422	32.825	-198.06
	308				
	318				
	328				
	328				

IV.8. Mécanisme d'adsorption :

Les fortes efficacités d'inhibition des trois inhibiteurs étudiés A, B et C sont probablement attribuées à l'orientation plate préférée de ce composé sur la surface métallique. A titre d'exemple, les interactions d'adsorption possibles de l'inhibiteur C et de la surface de l'acier sont présentées dans la Figure IV.19. D'après cette figure, nous pouvons suggérer que le mécanisme d'adsorption se produit par la combinaison de trois aspects d'interactions.

(a) La force de physisorption est dérivée de l'interaction électrostatique entre les groupes ammonium et la surface métallique chargée négativement par les anions I^- . Selon la littérature, la solution inhibée contient des anions iodure adsorbables. Ces ions s'adsorbent sur la surface du métal et créent des dipôles orientés. Par conséquent, la capacité d'adsorption du cation pyridinium augmente sur les dipôles [138]. De plus, l'inhibiteur C, qui a montré la plus

excellente efficacité d'inhibition, pourrait posséder une interaction supplémentaire entre l'unité de ferrocène et la surface de l'acier, ce qui peut être expliqué par la protonation du centre Fe de la molécule de ferrocène en présence d'une solution acide forte [139]. Ce centre devient une charge positive et provoque une plus grande attraction électrostatique pour l'inhibiteur C sur la surface de l'acier chargée négativement par les anions [140]. L'amélioration de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'inhibiteur C est probablement due à cette physisorption supplémentaire.

(b) Au cours du processus de chimisorption, les paires d'électrons libres de l'oxygène O du groupe carbonyle et les électrons π des cycles aromatiques favorisent l'adsorption chimique en transférant des électrons aux d-orbitales inoccupées des atomes de Fe [141].

(c) La possibilité de rétro-donation ne peut être ignorée dans le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Le transfert de charge des orbitales d de l'acier vers l'orbitale π^* vacante de la molécule d'inhibiteur est tout à fait possible.

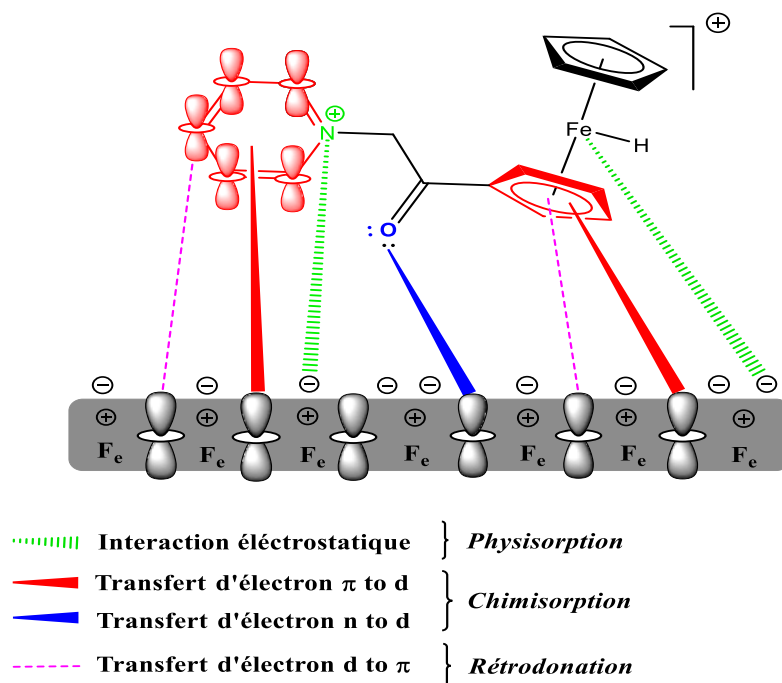


Figure IV.19. Mécanisme proposé d'inhibition de la corrosion de l'inhibiteur C à l'encontre la corrosion de l'acier API 5L Gr.B dans H_2SO_4 .

IV.9. Analyse de surface

La microscopie électronique à balayage a été largement utilisée pour analyser les caractéristiques morphologiques des surfaces métalliques. La figure IV.20a, montre une image SEM de la surface polie d'un échantillon d'acier API 5L Gr.B. Les figures IV.20b, c, d, montrent les micrographies des échantillons d'acier API 5L Gr.B après immersion dans une

solution H_2SO_4 0.5M pendant 2 heures sans et avec 5mM d'inhibiteurs A, B et C, respectivement.

Les figures montrent que la surface de l'échantillon d'acier API 5L Gr.B poli est apparue lisse. La surface de l'échantillon d'acier API 5L Gr.B exposé à une solution de H_2SO_4 0.5 M a été fortement endommagée, mais en présence des inhibiteurs A, B et C, la surface de l'acier API 5L Gr.B a été beaucoup moins endommagée. La réduction de l'hétérogénéité de surface en présence des inhibiteurs étudiés est due à la formation d'un bon film protecteur sur la surface de l'acier [142]. Par ailleurs, les images SEM de la figure IV.20 révèlent la formation de piqûres sur la surface de l'acier. En général, les piqûres se produisent à la surface du métal et apparaissent dans une série d'environnements corrosifs [143]. Dans notre cas, après une immersion dans du H_2SO_4 0.5M sans inhibiteurs, de grands trous apparaissent à la surface ; cependant, un petit nombre de piqûres de corrosion de diamètres nanométriques apparaissent à la surface de l'acier qui avait été exposé aux solutions d'inhibiteurs. Ce résultat indique que la surface de l'acier API 5L Gr.B présente une excellente résistance à la corrosion en présence de tous les inhibiteurs. Les inhibiteurs étudiés limitent l'accès de l'agent corrosif à la surface de l'acier, ce qui est cohérent avec les résultats électrochimiques.

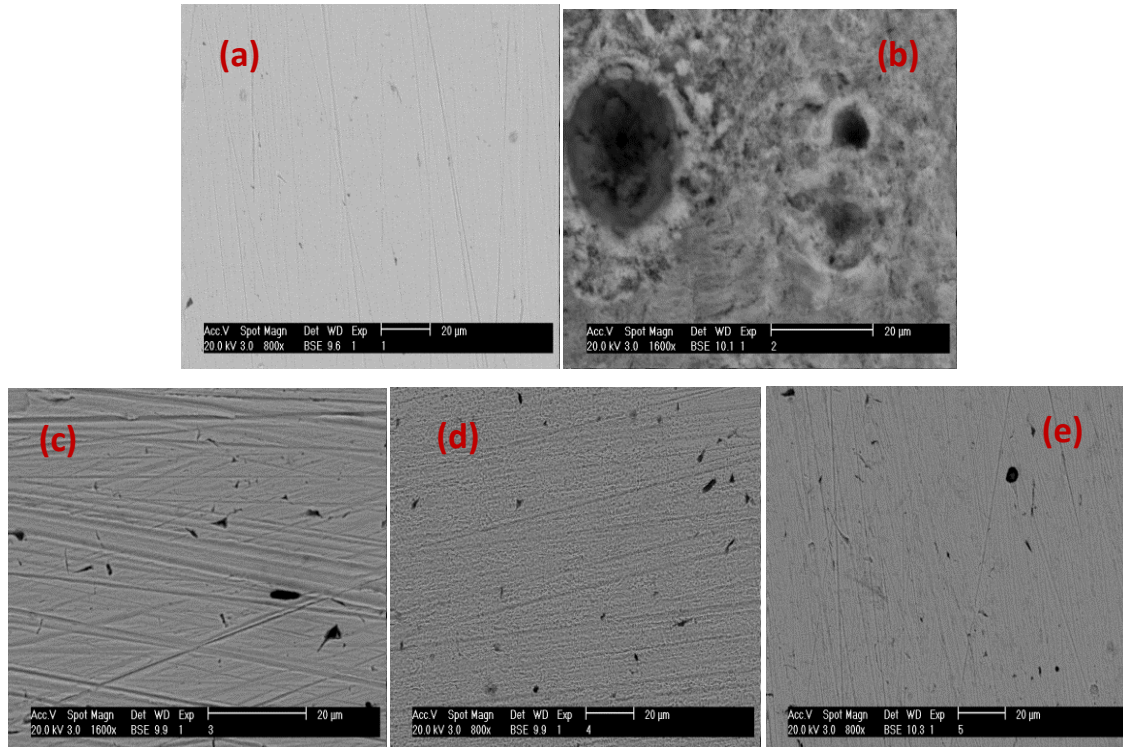


Figure IV.20. Images MEB de (a) échantillon API 5L Gr.B poli, (b) échantillon API 5L Gr.B immergé pendant 2h dans H_2SO_4 0,5M, (c) 2h avec 5mM du composé A, (d) 2h avec 5mM du composé B, (e) 2h avec 5mM du composé C.

IV.10. Les Calculs DFT et résultats

Les paramètres quantiques chimiques des molécules A, B et C, comme les énergies des orbitales moléculaires, E_{HOMO} (énergie moléculaire occupée la plus élevée) et E_{LUMO} (énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse), $\Delta E_{\text{L-H}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (énergie de gap) et le moment dipolaire (μ), ont été déterminés pour d'éventuelles relations avec l'efficacité de l'inhibiteur.

Les paramètres quantiques chimiques calculés liés à l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs étudiés sont résumés dans le tableau IV.8. Les géométries optimisées des molécules A, B et C, et les orbitales HOMO et LUMO correspondantes sont présentées sur la figure IV.21.

Comme indiqué dans la figure IV.21, l'orbitale HOMO est localisé sur l'anion iodure pour toutes les molécules étudiées A, B et C, ce qui suggère que l'interaction avec la surface du métal s'est produite en donnant un électron de l'anion I^- au métal. Une telle interaction facilite la formation d'une couche positive de pyridinium sur la surface de l'acier. D'autre part, le LUMO est focalisé sur l'espèce pyridinium dans le cas des molécules A et B. Cependant, dans la molécule C, l'orbitale LUMO est étendue sur les cycles pyridinium et ferrocène de la molécule. Cela signifie que dans la molécule C, les anneaux pyridinium et ferrocène peuvent accepter des électrons, et ces anneaux actifs peuvent s'adsorber sur la surface de Fe par rétro-donation d'électrons.

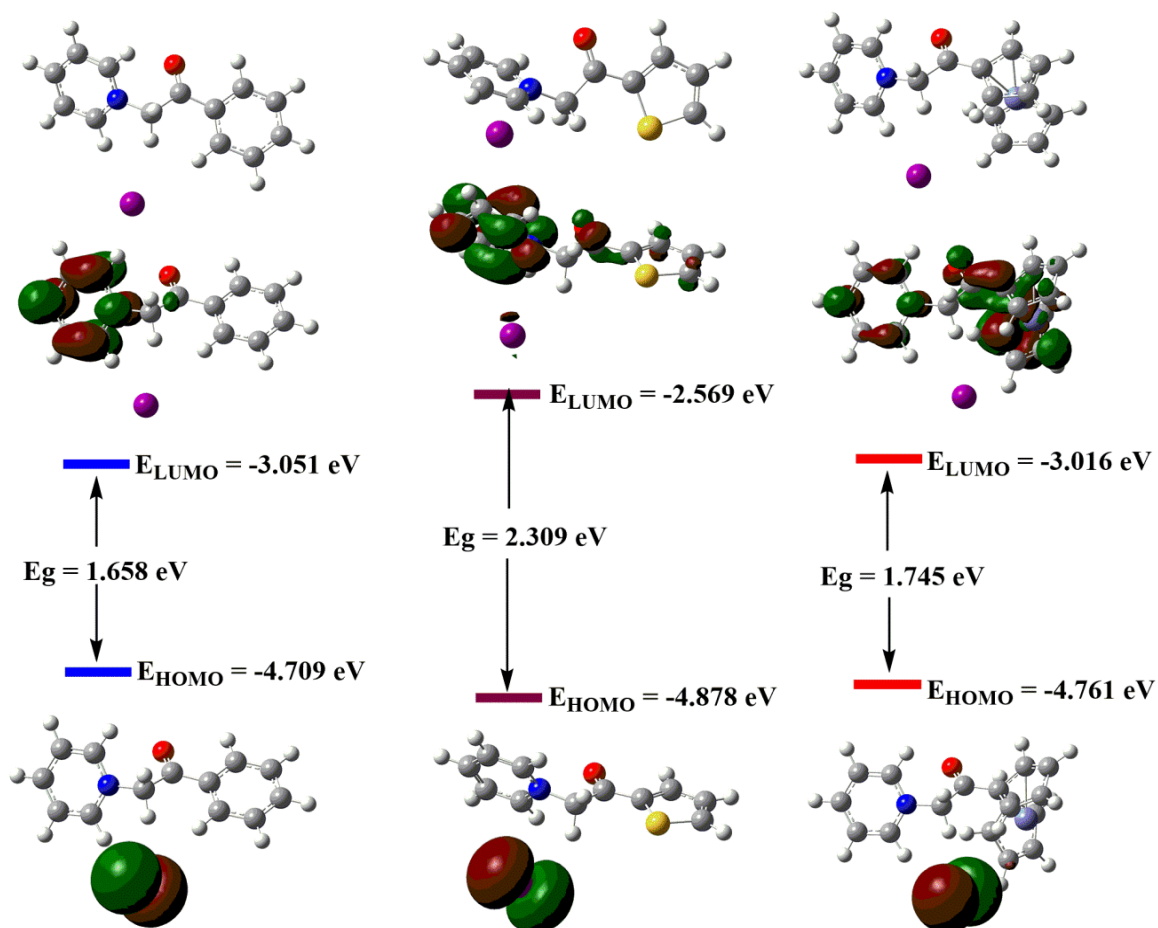


Figure IV.21. HOMO, LUMO et ΔE_{L-H} des inhibiteurs A, B et C au B3LYP/6-31G (p,d).

L'estimation de la force des interactions intermoléculaires et des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO joue un rôle important. Plus l'énergie LUMO est faible, plus les électrons sont facilement acceptés par la surface du métal, ce qui diminue l'écart énergétique HOMO-LUMO et améliore l'efficacité de l'inhibiteur. De la même manière, des valeurs élevées de E_{HOMO} indiquent la nature de la molécule qui fournit des électrons au accepteur appropriés avec des orbitales moléculaires vacantes [144].

D'après le tableau 8, l'inhibiteur B présente E_{LUMO} et gap d'énergie les plus élevés (i.e. $E_{LUMO} = -2.569$ eV ; $\Delta E_{L-H} = 2.309$ eV), E_{HOMO} et le moment dipolaire les plus faibles (i.e. $E_{HOMO} = -4.878$ eV ; $\mu = 11.5342$ Debye). Cependant, les molécules A et C ont des valeurs très proches et les meilleurs paramètres chimiques quantiques par rapport à B, correspondant à de meilleurs paramètres d'efficacité d'inhibition. Tous les paramètres chimiques quantiques sont en corrélation avec l'efficacité d'inhibition expérimentale qu'on obtient à partir des courbes de polarisation et des techniques EIS, ce qui suggère que les inhibiteurs A et C ont une efficacité d'inhibition similaire et sont les meilleurs inhibiteurs par rapport au B. Les inhibiteurs étudiés suivent l'ordre de $A \approx C > B$.

Tableau IV.8. Paramètres chimiques quantiques des inhibiteurs A, B et C au niveau DFT en utilisant l'ensemble de base B3LYP/6-31G (p, d).

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	μ (D)
Composé A	-4.709	-3.051	1.658	12.8684
Composé B	-4.878	-2.569	2.309	11.5342
Composé C	-4.761	-3.016	1.745	12.1900

V. Conclusion

Trois dérivés de pyridinium, à savoir l'iodure de 1-(2-oxo-2-phényléthyl) pyridin-1-ium (composé A), l'iodure de 1-(2-oxo-2-(thiophen-2-yl)éthyl) pyridin-1-ium (composé B) et l'iodure de 1-(2-oxo-2-(ferrocényl)éthyl) pyridin-1-ium (composé C) ont été synthétisés et leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier API 5L Gr. B dans une solution de H₂SO₄ 0.5M a été étudiée en utilisant des techniques gravimétriques, électrochimiques et d'analyse de surface.

1. L'étude démontre que les molécules de pyridinium pourraient servir comme des inhibiteurs de corrosion pour l'acier API 5L Gr.B grâce à leur forte adsorption sur la surface.
2. L'efficacité de l'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de tous les inhibiteurs et elle dépasse 90% à 55°C.
3. Les efficacités d'inhibition déterminées par gravimétrie sont en bon accord avec les mesures électrochimiques (méthodes EIS et polarisation).
4. La polarisation potentiostatique montre que ces inhibiteurs influencent à la fois les processus cathodiques et anodiques, ce qui fait que les trois inhibiteurs sont de type mixte.
5. L'adsorption des inhibiteurs étudiés correspond à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
6. La dominance du processus de chimisorption pour les trois inhibiteurs est mise en évidence par les résultats suivants : (a) l'augmentation de l'efficacité de protection avec la température ; (b) les valeurs de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs sont inférieures à celle déterminée pour la solution non inhibée.
7. Les résultats obtenus par toutes les méthodes expérimentales sont en bon accord avec l'analyse de surface.

Références

- [1] Bahadori A. Essentials of Coating, Painting, and Lining for the Oil, Gas and Petrochemical Industries. Gulf Professional Publishing. 2015.
- [2] Umoren SA. Adhes J. Sci Technol.2016;30(17):1858.
- [3] Song J. Curtin W. NatMater. 2013;12:145.
- [4] Higgins GL. Hullcoop RS. Turgoose S. et al. Surface Pretreatment, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier. 2019.
- [5] Riggs Jr OL. Hurd RM. . Corrosion.1968;24(2): 45.
- [6] Tao Z. Zhang S. Li W. et al. Corros Sci. 2009;51(11): 2588.
- [7] Bouklah M. Benchat N. Aouniti A. et al. Prog Org Coat. 2004;51(2) :118.
- [8] Oguzie EE. Li Y. Wang SG. et al. RSC Adv.2011; 1(5):866.
- [9] Shihab MS. Mahmood AF. Russ J Appl Chem. 2016;89(3):505.
- [10] Aiad I. El-Sukkary MM. Soliman EA. et al. J Ind Eng Chem. 2014;20(5):3524.
- [11] Badr EA. J Ind Eng Chem. 2014;20(5):3361.
- [12] Palomar ME. Olivares-Xometl CO. Likhanova NV. et al. J Surfact Deterg. (2011);14:211.
- [13] Noor EA. Al-Moubaraki AH. Mater Chem Phys. 2008;110(1):145.
- [14] ShihabMS. Mahmood AF. Port Electrochim Acta. 2017;35(1);39.
- [15] Shihab MS, Nazari MH. Fay L. Prot Met Phys Chem Surf. 2016; 52(4):714.
- [16] Atia AA. Saleh MM. J. Appl Electrochem. 2003;33(2):171.
- [17] Pohrebova IS. Pylypenko TM. Mater Today Proc. 2019;6:192.
- [18] Sowmiah S. Esperança JMSS. Rebelo LPN. et al. Org Chem Front. 2018;5:453.
- [19] Zhang Y. Ran C. Zhou G. et al. Bioorg Med Chem. 2007;15(4):1868.
- [20] Pepitone MF. Jernigan GG. Melinger JS. et al. Org Lett. 2007;9(5):801.
- [21] El Kaim L. Gizolme M. Grimaud L. Synlett.2007;2:227.
- [22] Núñez A. Cuadro AM. Alvarez-Builla J. et al. Org Lett. 2007;9(16):2977.
- [23]Dieter Landolt. Corrosion and surface chemistry of metals Engineering Sciences. 2007. p11.
- [24] Le Bozec N. Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale. 2000.
- [25] Landolt D. Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, Traité des Matériaux 12. Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. (1993).
- [26] Pourbaix M. Corros Sci. Pergamon Press. 1974; 14(1): 25.
- [27] Epelboin I. Keddou M. Mattos OR. et al. Corros Sci. 1979; 19(12): 1105.

- [28] Zamfir S. Vidu R. Brînzoi V. Corrosion des matériaux. Maison d'édition didactique et pédagogique. Roumanie. 1994.
- [29] Khaled KF. AL-qahtani MM., Mater Chem Phys. 2009; 113(1): 150.
- [30] Bommersbach P. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques, caractérisation par techniques électrochimiques. INSA de LYON, Thèse génie des matériaux. 2005.
- [31] Fiaud C. Lemaitre C. Pebere N. Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur. 2002.
- [32] Ouchenane S. Étude de mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu NaCl 3% par l'ion d'yttrium sous l'effet hydrodynamique,» Université de Badji Mokhtar -Annaba, Thèse de doctorat. 2007.
- [33] Soltani N. Tavakkoli N. Khayatkashani M. et al. Corros Sci. 2012;62:122.
- [34] Schiller CA. Strunz W. Electrochim Acta. 2001; 46(24-25): 3619.
- [35] Lopez DA. Simison SN. de Sanchez SR. Electrochim Acta, 2003; 48(7): 845.
- [36] Es-salah K. Keddou M. Rahmouni K. Electrochim Acta. 2004; 49(17-18): 2771.
- [37] Stoyanov Z. Electrochim Acta. 1990; 35(10): 1493.
- [38] Brignon J. Brignon J. Étude des filières d'utilisation et des substitutions de substances chimiques CMR dérivées du chrome (Rapport confidentiel). Neris Alcimed Afsset. 2015.
- [39] Constantin F. Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse de doctorat. 2011.
- [40] Fiaud C. Lemaitre C. N. Pébère N. et al. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris. Hermès Science Publications. 2002; 245.
- [41] Oguzie EE. Li Y. Wang SG. et al. RSC Advances. 2011;1(5):866.
- [42] Vaidyanathan H. Hackerman N. Corros Sci. 1971; 11: 737.
- [43] Machnikova E. Whitmire KH. Hackerman N. et al. Electrochim Acta. 2008; 53(20): 6024.
- [44] Lagrenée M. Mernari B. Bouanis M. et al. Corros Sci. 2002; 44(3): 573.
- [45] Bentiss F. Lagrenée M. Traisnel M. et al. Corros Sci. 1999; 41(4): 789.
- [46] Elayyachy M. Elkodadi M. Aouniti A. et al. Mater Chem Phys. 2005; 93(2): 281.
- [47] Mernari B. El Attari H. Traisnel M. et al. Corros Sci. 1998; 40(2-3):391.
- [48] Vaidyanathan H. Hackerman N. Corros Sci. 1971;11. 737.
- [49] Machnikova E. Whitmire KH. Hackerman N. et al. Electrochim Acta. 2008; 53(20): 6024.
- [50] Dhayabaran VV. Lydia IS. Merlin JP. Ionics, 2004; 10(1-2):123.

- [51] Bentiss F. Traisnel M. Vezin H. et al. *Corros Sci.* 2004; 46(11):2781.
- [52] Bentiss F. Traisnel M. Lagrenée M. *Corros Sci.* 2000; 42(1): 127.
- [53] Bouklah M. Benchat N. Hammouti B. et al. *Mater Lett.* 2006; 60(15): 1901.
- [54] Bentiss F. Gassama F. Barbry D. et al. *Appl Surf Sci.* 2006; 252(8): 2684.
- [55] Bekkouch K. Aounti A. Hammouti B. *J Chim Phys.* 1999; 96: 838.
- [56] Elkadi L. Mernari B. Traisnel M. et al. *Corros Sci.* 2000; 42(4): 703.
- [57] Sastri VS. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice.* Hoboken. N.J: Wiley. 2011; p.310.
- [58] Guo L. Dong W. Zhang S. *RSC Adv.* 2014;4(79):41956.
- [59] Guo L. Qi C. Zheng X. et al. *RSC Adv.* 2017;7(46): 29042.
- [60] Sığircık G. Yildirim D. Tüken T. *Corros Sci.* 2017 May;120:184.
- [61] Guo L. Dong W. Zhang S. *RSC Adv.* 2014;4(79):41956.
- [62] Guo L. Qi C. Zheng X. et al. *RSC Adv.* 2017;7(46):29042.
- [63] Heakal FE-T. Elkholy AE. *J Mol Liq.* 2017;230:395.
- [64] Agafonkina MO, Andreeva NP, Kuznetsov YI. et al. *J Phys Chem A.* 2017;91(8):1414.
- [65] Qiu P. Yang HF. Yang LJ. et al. *Mater Corros.* 2017;68(9):1004.
- [66] Qiang Y. Zhang S. Yan S. et al. *Corros Sc.* 2017;126:295.
- [67] Li YZ. Xu N. Guo XP. et al. *Corros Sc.* 2017;126:127.
- [68] Zheludkevich ML. Yasakau KA. Poznyak SK. et al. *Corros Sci.* 2005; 47(12): 3368.
- [69] Guo L. Kaya S. Obot IB. et al. *J Colloid Interface Sci.* 2017;506:478.
- [70] Fouda AS. Elmorsi MA. Fayed T. et al. *Desalination Water Treat.* 2016;57(10):4371.
- [71] Fouda AS. El-Aal AA. Kandil AB. et al. *Desalination Water Treat.* 2006;201(1–3):216.
- [72] Oguzie EE. Adindu CB. Enenebeaku CK. et al. *J Phys Chem C.* 2012; 116(25):13603.
- [73] Rozenfeld IL. *Corrosion Inhibitors.* McGraw-Hill. 1981.
- [74] Nathan CC. *Corrosion Inhibitors.* NACE. Houston. 1973.
- [75] Koudela M. Sancher J. Augustinsky J. et al. *Soc.* 1982; 129: 1186.
- [76] Nancollas GH. *Corrosion.* 1983; 39(3): 77.
- [77] Locquet S. Lagrenée M. Bonnans J. et al. *Patent Wo.* 2002; 10179.
- [78] Landolt D. *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux.* 1st Edition. Alden Press. Oxford. 1993;489.
- [79] Tafel J. *Z Physik Chem.* 1905; 50: 641.
- [80] Fick. A., On liquid diffusion. *Phil. Mag.*, 1855;10: p. 30.
- [81] Ambari A. Deslouis C. Tribollet B. *Int J Heat Mass transfer.* 1986; 29: 35.

- [82] Bard AJ. Faulkner LR. *Electro-chemical methods : fundamentals and applications*, second edition. John Wiley and Sons. New York 2000.
- [83] Ambari A. Deslouis C. Tribollet B. *Int J Heat Mass transfer*. 1986; 29: 35.
- [84] Stern M. Geary AL. *Soc*. 1957;104: 56-63.
- [85] Diard JP. Le Gorrec B. Montella C. *Cinétique électrochimique*. Hermann. Paris 1996.
- [86] Landolt D. *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 1993.
- [87] Randles JE. *Kinetics of rapid electrode reactions. Discuss. Faraday Soc.*, 1947; 1: p 11.
- [88] Schiller CA. Strunz W. *Electrochim Acta*. 2001; 46: 3619.
- [89] Lopez DA. Simison SN. de Sanchez S.R. *Electrochim Acta*. 2003; 48: 845.
- [90] Son JK. Zhao LX. Basnet A. et al. *Eur J Med Chem*. 2008;43(4):675.
- [91] Renzhang W. Shijie W. *Huaxue Shiji*. 1994;16(6):374.
- [92] Yousefi A. Javadian S. Dalir N. et al. *RSC Adv*. 2015; 5(16):11697.
- [93] Caricato M. Li X. Hratchian HP. et al. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [94] Sobhi M. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2014;50(6):825.
- [95] Kharbach Y. Qachchachi FZ. Haoudi A. et al. *J Mol Liq*. 2017;246:302.
- [96] Al-Sabagh AM. Nasser NM. Khamis EA. et al. *Egypt J Pet*. 2017;26:41.
- [97] El Bakri Y. Guo L. Anouar H. et al. *J Mol Liq*. 2019;274:759.
- [98] Odewunmi NA. Umoren SA. Gasem ZM. *J Environ Chem Eng*. 2015;3(1):286.
- [99] Solmaz R. Kardas G. Culha M. et al. *Electrochim Acta*. 2008;53(20):5941.
- [100] Li W. Zhao X. Liu F. et al. *Corros Sci*. 2008;50(11):3261.
- [101] Zhang F. Tang Y. Cao Z. et al. *Corros Sci*. 2012;61:1.
- [102] Bentiss F. Traisnel M. Gengembre L. et al. *Appl Surf Sci*. 1999;152(3-4):237.
- [103] Bai L. Feng, L-J. Wang H-Y. et al. *RSC Adv*. 2015;5(6):4716.
- [104] Wazzan N. Obot IB. Faidallah H. *J Adhes Sci Technol*. 2018;32(23):2569.
- [105] Haque J. Ansari KR. Srivastava V. et al. *J Ind Eng Chem*. 2017;49:176.
- [106] Oguzie EE. Adindu CB. Enenebeaku CK. et al. *J Phys Chem C*. 2012;116(25):13603.
- [107] El Achouri M. Kertit S. Gouttaya HM. et al. *Prog Org Coat*. 2001;43(4):267.
- [108] Chetouani A. Aouniti A. Hammouti B. et al. 2003;45(8):1675.
- [109] Solomon MM. Umoren SA. *J Adhes Sci Technol*. 2015; 29(11): 1060.
- [110] Kardas, G. Solmaz, R. *Corros Rev*. 2006;24(3-4):151.
- [111] Chetouani A. Hammouti B. Aouniti A. et al. *Prog Org Coat*. 2002 ; 45:373.
- [112] A. Chetouani A. Daoudi M. Hammouti B. et al. *Corros. Sci*. 2006;48(10):2987.

- [113] Chetouani A. Hammouti B. Benhadda T. et al. *Appl. Surf. Sci.* 2005;249(1-4):375.
- [114] El Azhar M. Mernari B. Traisnel M. et al. *Corros. Sci.* 2001;43(12):2229.
- [115] Tebbji K. Oudda H. Hammouti B. et al. *Physicochem. Eng. Aspects.* 2005; 259:143.
- [116] Bouklah M. Attayibat A. Hammouti B. et al. *Appl Surf Sci.* 2005;240(1–4):341.
- [117] Liu X. Pan XM. Lu MH. et al. *J Adhes Sci Technol.* 2021;35(1):63.
- [118] Lebrini M. Traisnel M, Lagrenée M. et al. *Corros. Sci.* 2008;50(2):473.
- [119] Obaid AY. Ganash AA. Qusti AH. et al. *Arab. J. Chem.* 2017;10:S1276.
- [120] Hamza MM. Abd El Rehim SS. Ibrahim Magdy AM. *Arab. J. Chem.* 2013; 6(4):413.
- [121] Shihab MS. Mahmood AF. *Russ J Appl Chem.* 2016;89(3):505.
- [122] Javadian S. Darbasizadeh B. Yousefi A. et al. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2017;71:344.
- [123] Saha SK. Dutta A. Ghosh P. et al. *Phys Chem Chem Phys.* 2016;18:17898.
- [124] Ostovari A. Hoseinie SM. Peikari M. et al, *Corros Sci.* 2009;51(9):1935.
- [125] Odewunmi NA, Umoren SA. Gasem ZM. *J Environ Chem Eng.* 2015;3(1):286.
- [126] Verma CB, Quraishi MA. *Int J Innov Res Sci Eng Technol.* 2014;3:14601.
- [127] Cang H. Fei Z. Shao J. et al. *Int. J Electrochem Sci.* 2013;8:720.
- [128] Bentiss F. Bouanis M. Mernari B. et al. *Appl Surf Sci.* 2007;253(7):3696.
- [129] Schweinsberg DP. Ashworth V. *Corros. Sci.* 1988;28(6):539.
- [130] Niouri W. Zerga B. Sfaira M. et al. *Int J Electrochem Sci* 2012; 7:10190.
- [131] Hoar TP. Holliday RD. *J. Appl. Chem.* 1953;3(11):502.
- [132] Riggs Jr OL. Hurd RM. *Corrosion.* 1967;23(8):252.
- [133] Schmid GM. Huang HJ. *Corros Sci.* 1980;20(8-9):1041.
- [134] Bammou L. Belkhaouda M. Salghi R. et al. *J Assoc Arab Univ. Basic Appl Sci.* 2014;16:83.
- [135] Ali IH. Sulfab Y. *Inter J Chem Kinet.* 2011;43:563.
- [136] LI X. Li S. Deng H. et al. *Corros. Sci.* 2008; 50(9):2635.
- [137] Zehra S. Mobin M. Aslam J. et al. *J Adhes Sci Technol.* 2018;32(3):317.
- [138] Banerjee G. Malhotra SN. *Corrosion.* 1992;48 (1):10.
- [139] Malischewski M. Seppelt K. Sutter J. et al. *Chem. Int. Ed.* 2017;56(43):13372.
- [140] Caldona EB. Zhang M. Liang G. et al. *J Electroanal Chem.* 2021;880:114858.
- [141] Fatima S. Sharma R. Asghar F. et al. *J Ind Eng Chem.* 2019;76:374.
- [142] Aslam J. *J Adhes Sci Technol.* 2019; 33(18): 1989.
- [143] Xia L., Yue S. Meiheng L. et al. *J Adhes Sci Technol.* 2021; DOI: 10.1080/01694243.2021.1929017.
- [144] Fang J. Li JJ. *Mol. Struct. THEOCHEM.* 2002;593:179.

**PARTIE 2 : Etude des propriétés optiques non
linéaires de dérivés push-pull de benzylidène-
malononitrile**

I. Introduction

Les matériaux organiques ont attiré beaucoup d'attention pour leurs diverses fonctions. Ils sont considérés comme l'un des candidats compétents dans de nombreuses tendances de recherche telles que les mémoires organiques [1], les transistors organiques [2], les OLED [3] et les cellules solaires organiques [4].

La synthèse de nouveaux matériaux organiques présentant des propriétés optiques joue un rôle essentiel dans le domaine de l'optique non linéaire (ONL) en raison de leur applicabilité potentielle dans différents domaines des sciences des matériaux tels que le photovoltaïque, les dispositifs de stockage de données optiques, la photonique organique (OLED), les applications de la photonique et de l'ONL, etc... [1-5]. Les propriétés ONL des matériaux organiques peuvent être influencées par plusieurs facteurs complexes : l'orientation de leur moment dipolaire ou de leur axe de transfert de charge, la coupure de longueur d'onde dans les spectres optiques, la stabilité thermique, la disponibilité d'un composé donné, etc. [6-10]. Les composés aromatiques possédant un groupe donneur d'électrons π et un groupe accepteur d'électrons π , comme le "célèbre" chromophore de l'ONL, la 2-méthyl-4-nitroaniline, sont les composés organiques les plus étudiés en optique non linéaire [11]. De nombreux composés organiques aromatiques et insaturés, hétérocycliques, organo-élémentaires et organométalliques ont également été étudiés en tant que matériaux potentiellement utilisables pour des applications en ONL [12-22].

La structure chimique de la molécule de dicyanovinylbenzène est constituée d'un cycle aromatique relié à deux groupes cyanure par une non-saturation. Ces composés sont obtenus par condensation d'un aldéhyde aromatique et du malononitrile en présence de catalyse acide, de catalyse basique et d'autres milieux [23-26]. Cette classe de chromophores organiques, avec un système de délocalisation des électrons π , représente un système d'ONL parfait en raison de l'efficacité bien connue de la fraction 2,2-dicyanovinyle $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ comme accepteur d'électrons avec une chaîne de conjugaison étendue [27, 28]. De plus, il est connu que le groupe dicyanovinyle $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ augmente la stabilité thermique des composés organiques et renforce l'activité de photos-actives [29] et d'électroluminescence [30]. Un fort effet solvatochrome est également observé pour ces composés [31, 32]. Dans cette partie, nous présentons nos résultats expérimentaux sur la caractérisation structurale, les paramètres ONL du troisième ordre, et la relation structure/propriétés ONL des dérivés du dicyanovinylbenzène ayant un groupe donneur ou accepteur d'électrons en position para. Des calculs théoriques ont également été effectués pour étudier les relations entre les structures du dicyanovinylbenzène et les propriétés ONL.

Etude bibliographique

II. Etude bibliographique

II.1 Optique linéaire

Le domaine de l'optique est en évolution continue. Effectivement, chaque année, des avancées sur le traitement des lois de la lumière ainsi que sur les comportements et propriétés sont réalisées. Ce domaine est intéressant dans divers secteurs tels que la médecine, l'informatique, ...

L'optique se divise en deux domaines : l'optique non linéaire, qui est le résultat d'une interaction entre un matériau et la lumière avec un champ non négligeable par rapport à l'amplitude du champ électrique atomique ($\approx 10^{10}$ V. m⁻¹), et l'optique linéaire, qui représente le résultat des interactions entre la matière et un champ plus faible que le champ électrique atomique. Les phénomènes de l'optique linéaire sont nombreux, on trouve parmi eux la diffusion, la réfraction, la réflexion, etc. Ici, l'intensité de la lumière transmise est proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente. Ceci est représenté par la loi de Beer-Lambert, qui est une relation empirique entre l'absorption de la lumière et les propriétés du milieu qu'elle traverse et qui peut s'exprimer par la formule suivante :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad \text{II.1}$$

Où I_0 représente l'intensité du faisceau incident sur l'échantillon et I représente l'intensité transmise par l'échantillon, α est le coefficient d'absorption linéaire du milieu (en cm⁻¹) et l représente l'épaisseur du milieu traversé (en cm).

On peut également exprimer la loi de Beer-Lambert dans un milieu homogène et isotrope par cette expression qui relie l'absorbance à la transmittance :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \epsilon l C \quad \text{II.2}$$

Où A est l'absorbance, T représente la transmittance de la solution (sans unité), ϵ est le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) s'exprimant par une longueur d'onde et une transmittance donnée, et C est la concentration molaire de la solution (en mol.L⁻¹).

II.2. Optique non linéaire

II.2.1. Origines des non linéarités optiques

L'optique non linéaire est un domaine qui a émergé après la découverte de la génération de seconde harmonique par Peter Franken en 1961 [33], juste un an après l'invention du premier laser par Theodore Maiman en 1960 [34]. Cependant, il est important

de noter que l'absorption et l'émission de deux photons à travers un niveau virtuel avaient été théoriquement prédites par Maria Göppert-Mayer en 1929 [35,36].

Un matériau peut principalement être considéré comme un ensemble de particules chargées (noyaux et électrons, éventuellement des ions). Lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique, les charges ont tendance à se déplacer : les charges positives dans la direction du champ électrique, les charges négatives dans la direction opposée.

Si une onde lumineuse traverse un milieu transparent, elle agit par ses champs électriques et magnétiques sur les charges de ce milieu. C'est le phénomène de polarisation, qui résulte de la déformation et de l'orientation de nuages électroniques pouvant être d'origine microscopique ou macroscopique.

L'avènement du laser a permis de disposer d'une source lumineuse suffisamment intense pour observer les phénomènes optiques non linéaires dans les matériaux. De fait, la relation entre P et E est linéaire lorsque le champ électromagnétique est faible mais devient non linéaire lorsqu'il devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau.

Le champ magnétique de l'onde électromagnétique a un effet beaucoup plus faible et peut être négligé. En principe, lorsque le champ électrique est faible dans un matériau, sa polarisation diélectrique $P(t)$ [C/m^2] est proportionnelle au champ électrique.

Si un milieu non linéairement actif, qui peut être considéré comme un ensemble de particules de charges différentes (négatives ou positives), est placé dans un champ électrique associé à un champ électromagnétique, les charges ont tendance à se déplacer : les charges positives dans la direction du champ électrique et les charges négatives dans la direction opposée. Ces déplacements élémentaires des charges donnent naissance à un moment dipolaire électrique induit dans le milieu, qui est une polarisation.

Si on suppose que le champ électrique est suffisamment fort pour que son amplitude soit non négligeable par rapport à l'amplitude du champ électrique atomique du milieu, alors le champ électrique appliqué pousse les charges de plus en plus loin de leur position d'équilibre. À cet effet, le milieu peut contribuer à l'origine des phénomènes ONL de deuxième ou troisième ordre.

Les réponses optiques non linéaires d'ordre deux et trois dans les matériaux qui sont essentiellement composés de chaînes de carbone conjuguées, ont pour origine plusieurs mécanismes tels que la délocalisation des nuages électroniques, la réorientation moléculaire, l'électrostriction (contraction de la matière) et les contributions thermiques.

Les coefficients d'ordre supérieur peuvent expliquer divers phénomènes optiques non linéaires, qui génèrent pour la plupart de nouvelles fréquences. Les ordres de grandeur des coefficients $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont de 2×10^{-12} m/V et de 4×10^{-24} m²/V² [37].

D'autres contributions à la réponse non linéaire peuvent coexister, mais elles peuvent être réduites (voire éliminées) en sélectionnant soigneusement le type d'expérience et les conditions expérimentales adaptées [38].

II.2.2. Polarisation macroscopique

L'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire change les propriétés du matériau lui-même, permettant l'interaction de plusieurs champs électriques, et changeant ainsi la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente. Ainsi, en utilisant des sources laser, on peut obtenir des champs électriques proportionnels au champ électrique à l'intérieur des atomes 10^{-11} V/m. Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique.

Pour décrire de façon plus précise ce phénomène d'optique non linéaire, on se place dans le cadre de l'optique linéaire classique où la polarisation induite \vec{P} d'un système matériel dépend linéairement de l'intensité du champ électrique \vec{E} . La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, dans le niveau microscopique, est exprimée par la polarisation :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad \text{II. 3}$$

Où α est la polarisabilité linéaire. La formule la plus couramment utilisée pour exprimer la polarisation macroscopique est alors [39] :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad \text{II. 4}$$

Le terme $\chi^{(1)}$ désigne la susceptibilité linéaire, une quantité tensorielle de rang deux. Il est directement lié à l'indice de réfraction linéaire du milieu qui est également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable quand l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

L'équation (II.4) est la relation sur laquelle l'optique était fondée avant 1961. En raison des lasers et des champs élevés qu'ils produisent, la réponse du milieu à une telle excitation n'a plus la forme linéaire, il est alors nécessaire de prendre en compte des nouveaux termes

ditions non linéaires qui apparaissent dans l'équation précédente (équation II.4). Pour cela, on écrit la nouvelle expression de la polarisation qui dépend du champ électrique sous forme d'une expansion en série de Taylor en fonction des puissances carrées, cubiques ou supérieures, de l'intensité de l'onde incidente.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots) \quad \text{II. 5}$$

Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois.

Le second terme $\chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2$ répond à l'optique non linéaire qui produit des effets de second ordre comme la génération de la seconde harmonique. Cela dépend principalement de la symétrie du milieu.

Le troisième terme $\chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3$ correspond à l'optique non linéaire qui produit des effets du troisième ordre. Ces effets ne sont pas dépendants de la symétrie du milieu puisqu'ils peuvent se produire même dans des milieux ayant un centre d'inversion. Parmi les exemples, on peut citer la génération de la troisième harmonique, la diffusion Raman, etc.

Enfin, la polarisation peut être représentée par la somme d'une polarisation linéaire $P^{(N)}$ et d'une polarisation non linéaire $P^{(NL)}$. Cette dernière implique les susceptibilités optiques non linéaires $\chi^{(n)}$ d'ordre (n) et qui sont effectivement des tenseurs de rang (n+1).

$$\vec{P} = \vec{P}^{(N)} + \vec{P}^{(NL)} \quad \text{II. 6}$$

$$= \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots) \quad \text{II. 7}$$

Il est utile de préciser l'unité et l'ordre de grandeur des susceptibilités : $\chi^{(1)}$ est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité, $\chi^{(2)}$ a la dimension de l'inverse d'un champ électrique (unité m/V). $\chi^{(3)}$ a la dimension de l'inverse du carré du champ, dont l'ordre de grandeur est (m²/V²).

Il est à noter que le champ électrique et la polarisation du matériau sont des quantités qui peuvent changer dans le temps comme dans le cas où le champ électrique correspond à celui d'une onde lumineuse, c'est-à-dire une onde électromagnétique. L'irradiance énergétique moyen [W/m²] d'une telle onde en fonction de l'amplitude de la composante électrique du champ électromagnétique [V/m] est donné par :

$$I = \frac{n\varepsilon_0 c}{2} |E|^2 \quad \text{II. 8}$$

Au niveau microscopique, le nuage électronique de chaque atome ou entité moléculaire peut se déformer sous l'effet du champ électrique externe créant ainsi un moment dipolaire induit. Du fait de la polarisation du milieu, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend alors d'un champ électrique local \vec{E}_{loc} plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique.

L'amplitude de l'onde peut donc être reliée au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique de chaque atome.

On peut écrire la polarisation microscopique en fonction du champ électrique local \vec{E}_{loc} selon la relation suivante :

$$\vec{P} = N(\alpha\vec{E}_{loc} + \beta\vec{E}_{loc}^2 + \gamma\vec{E}_{loc}^3 + \dots) \quad \text{II.9}$$

Le terme N signifie la densité apparente des particules (nombre de particules par unité de volume), et α désigne le tenseur de polarisabilité linéaire. Les termes β et γ sont les tenseurs de polarisabilité non linéaire d'ordre deux et trois, respectivement, qui sont aussi appelés tenseurs d'hyperpolarisabilité non linéaire.

L'hyperpolarisabilité de premier ordre β , caractérise la réponse non linéaire d'une unité primaire (liaison chimique, molécule) du matériau. Elle est faible pour les liaisons métal-oxyde des cristaux inorganiques, et beaucoup plus élevée pour les molécules organiques conjuguées dérivées du benzène.

II.3. Optique non linéaire du deuxième ordre

En 1970, une importante réponse d'ONL du second ordre a été découverte à partir d'une structure conjuguée avec un groupe d'électrons push-pull par Davydo [40], ce qui a permis de guider efficacement la conception moléculaire pour les chercheurs suivants. Par la suite, les matériaux organiques ONL ont été développés rapidement et sont considérés comme le meilleur choix après les matériaux inorganiques pour la préparation des dispositifs.

Les phénomènes optiques non linéaires se produisent au moment où la réponse d'un système matériel à un champ optique appliqué dépend de façon non linéaire de la force du champ optique. Dans le cadre des phénomènes d'optique non linéaire du second ordre, on trouve la génération de la seconde harmonique (SHG) qui se produit en conséquence de la partie de la réponse atomique qui est quadratiquement proportionnelle à l'amplitude du champ optique appliqué.

Ainsi, l'intensité du faisceau généré à la fréquence de la seconde harmonique, est proportionnelle au carré de l'intensité de la lumière laser appliquée.

Il y a d'autres processus optiques non linéaires du second ordre, tel que l'interaction de deux ondes de pulsations différentes et la génération d'une troisième onde de pulsation.

En d'autres termes, ils viennent d'une source de polarisation non linéaire de second ordre du matériau éclairé. Ces processus optiques non linéaires du second ordre sont illustrés par la génération de somme de fréquences (SFG), la génération de différence de fréquences (DFG), l'effet électro-optique (Effet Pockels) et l'amplification paramétrique.

Ces effets non linéaires sont liés à la symétrie du milieu parce que dans les milieux centro-symétriques (avec un centre d'inversion) la réponse non linéaire du second ordre est nulle.

II.3.1 Effet de la symétrie

Lorsqu'on applique un champ électrique \vec{E} dans un matériau, on obtient une polarisation non linéaire du second ordre qui s'écrit comme ci-dessous :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} \quad \text{II.10}$$

En cas de matériau centro-symétrique (c'est-à-dire avec un centre d'inversion), les propriétés électroniques du matériau sont invariables par symétrie. Ce qui peut nous conduire à transformer le vecteur de polarisation $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$ ainsi que celui du champ électrique $\vec{E} \rightarrow -\vec{E}$. A partir de l'équation de polarisation (II.10), nous pouvons donc déduire que $\chi^{(2)} \rightarrow -\chi^{(2)}$, cependant, dans un matériau Centro-symétrique, la susceptibilité non linéaire reste invariable sous l'effet de la symétrie ponctuelle, donc que $\chi^{<2>} \rightarrow -\chi^{<2>}$.

Pour avoir cette dernière règle, il est donc nécessaire que $\chi^{<2>} = 0$.

En général, sur les matériaux centro-symétriques, la réponse non linéaire du second ordre est absolument nulle. Le principe peut évidemment être étendu à toutes les susceptibilités non linéaires d'ordre pair.

II.3.2. La Génération de la Seconde Harmonique (SHG)

La génération de seconde harmonique est dans le cas dégénéré des mélanges à trois ondes où deux ondes de même fréquence sont utilisées pour en générer une troisième avec deux fois la fréquence. En termes quantitatifs, deux photons de pompe fusionnent pour donner un photon avec deux fois plus d'énergie.

La génération de la seconde harmonique ou du rayonnement à la double fréquence est un phénomène qui a été, et est toujours, largement étudié en physique. Elle résulte de

l'oscillation de la densité de polarisation $\vec{P}(2\omega)$ à cette fréquence. Elle est induite par un champ électrique fondamental $\vec{E}(\omega)$ et par un tenseur de susceptibilité de second ordre de rang trois $\chi_{ijk}^{(2)}$. Ce phénomène consiste à produire une onde de pulsation double 2ω à partir d'un rayonnement incident à la pulsation ω . Au niveau énergétique, il permet d'avoir une énergie du photon résultant qui soit égale à la somme des énergies des deux photons de départ. Le processus est schématisé sur la figure II.1.

Dans ce cas, on utilise cette technique, en particulier pour générer une lumière verte à 532 nm à partir d'un laser infrarouge de longueur d'onde de 1064 nm.

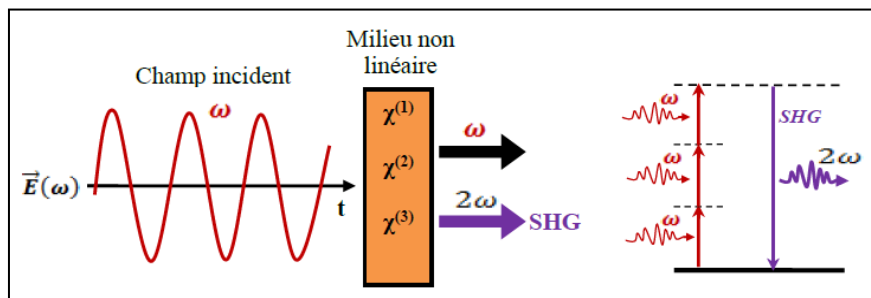


Figure II.1. Schéma du processus SHG (à gauche) et Schéma de niveau d'énergie de SHG (à droite).

II.3.3. La longueur de cohérence

La longueur de cohérence définit la différence de phase entre l'onde libre et l'onde liée, et donc la distance le long de laquelle la fréquence de rayonnement souhaitée est générée dans le matériau. En cas de génération de seconde harmonique, la longueur de cohérence est égale à la différence entre deux chemins optiques qui correspondent à un maximum et un minimum successifs de l'intensité de la seconde harmonique [41]. Ici, l'onde libre et l'onde liée ont un déphasage, donc la longueur de cohérence peut s'écrire en fonction de la différence des longueurs d'onde des deux faisceaux (incident et généré) dans la forme qui suit :

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad \text{II. 11}$$

Avec Δk correspondant à la différence des longueurs d'onde générée et fondamentale, $n_{2\omega}$ et n_ω sont les indices de réfraction de l'onde harmonique générée et fondamentale respectivement. Selon l'équation (II.11), la longueur de cohérence est inversement proportionnelle à la différence des indices de réfraction. Cela montre que pour une grande différence d'indices de réfraction, on obtient une petite longueur de cohérence. Donc, dans le

cas des matériaux non linéaires, cette longueur de cohérence est micrométrique (généralement de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres) [42].

II.3.4. Franges de Maker

La méthode des franges de Maker consiste à caractériser une variation de la longueur du chemin optique dans l'échantillon lorsqu'il subit un mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe du faisceau de pompage. Cette méthode a été observée pour la première fois par Maker et al [43]. L'objectif de cette méthode est de mesurer les coefficients non linéaires d'un matériau.

Celle-ci est effectuée en enregistrant le signal harmonique généré dans l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de pompage. Voir la figure II. 2.

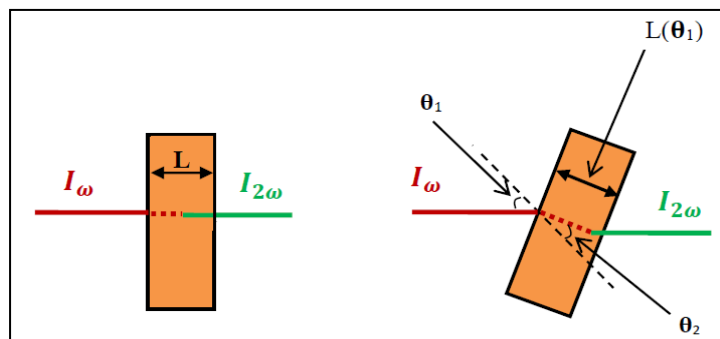


Figure II. 2. La variation de la longueur effective L en fonction de l'angle d'incidence.

La technique des franges de Maker a été expliquée théoriquement pour la première fois par Jerphagnon et Kurtz [44]. Leur développement n'est absolument valable que pour les matériaux isotropes ou pour les cristaux uniaxiaux dans lesquels les ondes fondamentales et les ondes harmoniques générées sont parallèles ou perpendiculaires à l'axe optique.

La condition essentielle pour qu'un signal harmonique généré lorsque l'on fait varier la longueur effective L du milieu traversé par l'onde fondamentale, est que la longueur effective L soit supérieure à la longueur de cohérence L_c . En ce cas, l'intensité générée présente une séquence alternée de maxima et de minima formant ce que l'on appelle des franges de Maker. La figure ci-dessous, représente un exemple de franges de Maker générés avec une lame de quartz et ce en fonction de l'angle d'incidence de l'onde fondamentale.

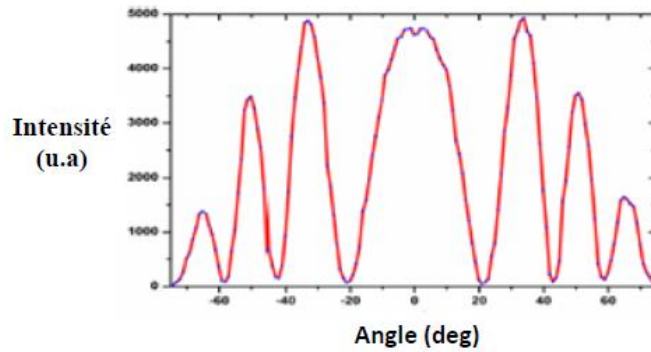


Figure II.3. Illustration des franges de Maker générés avec une lame de quartz en fonction de l'angle incident de l'onde fondamentale.

II.3.5. Importance du concept de l'accord de phase

La condition d'accord de phase est indispensable pour améliorer l'efficacité des processus optiques non linéaires [43]. Ainsi par exemple, dans le cas de la génération de seconde harmonique, deux ondes oscillent dans le milieu, une onde libre ou générée qui a une fréquence 2ω avec un vecteur d'onde $\vec{k}(2\omega)$ et une onde forcée créée au moment du passage de l'onde fondamentale. Cette onde forcée possède une fréquence ω avec un vecteur d'onde $\vec{k}(\omega)$, voire la (figure II.4). La condition pour être en transfert d'énergie maximal lors de la génération de la seconde harmonique est : $\Delta k = 0$. C'est-à-dire quand les deux ondes (libre et forcée) vont osciller en phase. Et cette condition est appelée accord de phase.

Dans ce cas, l'équation de l'accord de phase s'écrit sous la forme suivante :

$$2\vec{k}(\omega) - \vec{k}(2\omega) = \vec{0} \quad \text{II. 12}$$

Cela nous permet d'écrire également la condition de phase en fonction des indices sous la formule suivante :

$$n(2\omega) - n(\omega) = 0 \quad \text{II. 13}$$

Avec $n(2\omega)$ et $n(\omega)$ représentent les indices des deux ondes : doublées et fondamentales.

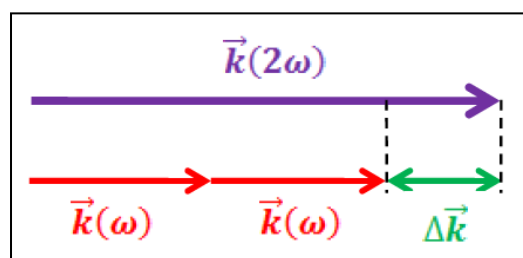


Figure II.4. La représentation schématique du déphasage des vecteurs d'onde.

II.3.6. La Génération de Différence de Fréquence (DFG)

La génération de différence de fréquence, également appelée génération paramétrique, est un processus correspondant au processus inverse de la génération de totalité de fréquence. Elle est déterminée par l'interaction de deux faisceaux d'entrée de fréquences ω_3 et ω_1 résultant d'un champ optique de fréquence $\vec{\omega}_2 = \vec{\omega}_3 - \vec{\omega}_1$, qui représente la différence des deux champs, voire la figure (II.5). Les oscillateurs paramétriques optiques s'appuient sur cet effet non linéaire pour générer des lasers accordables en longueur d'onde [45,37].

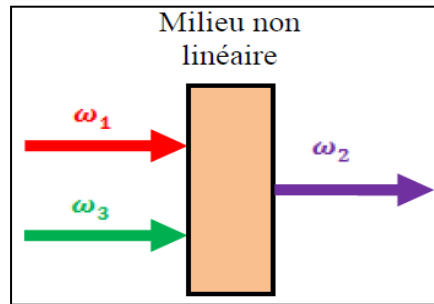


Figure II.5. L'illustration schématique de processus de la génération de différence de fréquence (DFG).

II.4. Optiques non linéaires du troisième ordre

Dans cette section, nous décrirons quelques phénomènes non linéaires du troisième ordre liés au terme du troisième ordre de la susceptibilité non linéaire. La non-linéarité du troisième ordre est responsable de plusieurs effets non linéaires tels que la génération de troisième harmonique, l'effet Kerr optique, le mélange dégénéré à quatre ondes et la diffusion Raman et Brillouin stimulée.

II.4.1. La Génération de la Troisième Harmonique (THG)

Le processus de génération de troisième harmonique (THG) ou triplement de fréquence consiste à produire une nouvelle onde avec une fréquence triple 3ω à l'aide d'une onde fondamentale de fréquence ω . Cela signifie qu'avec une onde fondamentale, nous pouvons générer une nouvelle longueur d'onde trois fois plus petite. D'une autre façon, trois photons d'énergie $h\nu$ sont absorbés et donnent lieu à la création d'un photon d'énergie triple $3h\omega$.

Contrairement à la génération de la deuxième harmonique, la génération de la troisième harmonique ne requiert pas la condition de symétrie, donc le THG est susceptible de se produire dans n'importe quel matériau. Comme précédemment pour le SHG, il est essentiel d'avoir la condition d'accord de phase entre le faisceau fondamental et le faisceau naissant de la troisième harmonique [46-51]. La figure ci-dessous illustre le processus de THG.

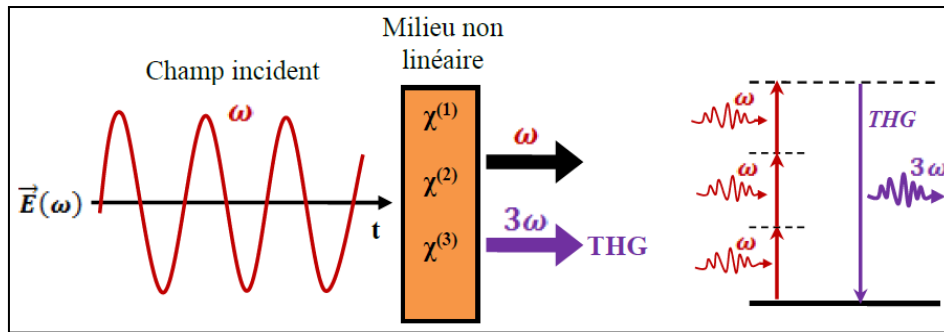


Figure II.6. Diagramme du processus THG (à gauche) et diagramme de niveau d'énergie de THG (à droite)

II.4.2. la susceptibilité d'ordre trois

La mesure de la valeur moyenne des éléments de la tenseur susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ sur un matériau vitreux peut être effectuée au moyen d'une expérience de THG où la valeur moyenne $\chi_{moy}^{(3)}$ de la susceptibilité du troisième ordre d'un verre de TeO_2 [50]. C'est une mesure relative dans lequel un étalon de silice a été pris comme référence avec une valeur de susceptibilité d'ordre trois. L'expérience est constituée par la comparaison de l'intensité de troisième harmonique $I_e(3\omega)$ générée par l'échantillon avec celle de la référence $I_r(3\omega)$.

II.5. Matériaux pour l'optique non-linéaire

II.5. 1. L'histoire

La génération de secondes harmoniques a été présentée pour la première fois en 1961 sur une lame de Quartz [33]. Depuis ce temps, l'optique non linéaire s'est considérablement développée mais les expériences, principalement dans les premières années, ont surtout concerné les oxydes minéraux (quartz, Niobate de Lithium...) [52]. De plusieurs raisons avaient motivé le choix de ces matériaux. Premièrement, leur cristallogénèse était déjà bien maîtrisée, ce qui garantissait des cristaux de bonne qualité optique. De plus, ces matériaux avaient le mérite de présenter de larges fenêtres de transparence s'étendant de l'ultraviolet au proche infrarouge, et de fortes résistances aux dommages optiques.

II.5.2. Les matériaux inorganiques

Les matériaux organiques ont été les premiers matériaux étudiés dans le cadre de l'optique non linéaire. Ils présentent de nombreux avantages tels que leur large gamme de transparence, leur grande résistance aux dommages optiques, leur très bonne qualité cristalline ou leur bonne stabilité thermique et chimique (car il s'agit principalement de cristaux). Cependant, dans ces matériaux, les électrons responsables des phénomènes non linéaires sont peu polarisables parce qu'ils sont déjà engagés dans des liaisons chimiques fortes. Leurs

coefficients non linéaires sont donc relativement faibles. Toutefois, leur compromis transparence-efficacité-stabilité les place en bonne position pour la réalisation de dispositifs non linéaires à une échelle industrielle.

II.5.3. Matériaux organiques

Les structures organiques utilisées en optique non linéaire sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire. Dans de nombreux cas, ces molécules présentent des hyperpolarisations moléculaires très élevées. Ces structures sont constituées d'un système central appelé transmetteur, comprenant un ensemble d'électrons π délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons...) aux extrémités duquel sont fixés un groupe donneur (D) et un groupe accepteur (A) d'électrons. Ces molécules sont appelées molécules (push-pull) (voir figure II.8).

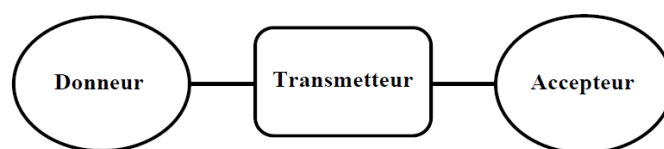


Figure II.8. Représentation schématique d'une molécule de type "push-pull".

L'ingénierie moléculaire permet de réaliser des structures (push-pull) en nombre quasi illimité en modifiant les groupes (A), (D) ou la nature du groupe transmetteur. Il est donc possible de réaliser des cristaux, ou des films minces possédant de fortes non-linéarités, car l'arrangement final des molécules reste non-centrosymétrique.

II.5.4. Les polymères

Cette famille regroupe un ensemble de matériaux qui utilisent les fortes hyperpolarisabilités des molécules organiques, en les stabilisant dans des matrices polymériques. De nombreuses techniques ont été développées pour stabiliser les molécules non linéaires appelées chromophores. La méthode la plus simple permet d'obtenir des polymères dopés et consiste à mélanger deux solutions, l'une contenant le polymère, une autre les chromophores.

Partie expérimentale et discussion des résultats

III. Expérimentale :

III.1 Considérations générales

Dans ce travail, tous les réactifs ont été achetés auprès de Sigma Chemical Company en tant que grade d'analyse et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les spectres de ^1H -RMN ont été obtenus sur des spectromètres Brüker Avance DPX250.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'une plaque chauffante Kofler. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide du spectromètre FTIR Thermo Fisher Nicolet iS20 et les spectres UV ont été acquis à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS Optizen 1220.

III.2. Synthèse des dérivés du dicyanovinylbenzène

La voie de synthèse utilisée pour la préparation du dicyanovinylbenzène 1-4 est présentée dans le schéma 1. Tous les dérivés du dicyanovinylbenzène ont été obtenus par réaction de Knoevenagel de benzaldéhydes non substitués ou para-substitués et de malononitrile (Schéma 1). La synthèse des dérivés de dicyanovinylbenzène 1-4 a été réalisée en adoptant la méthode rapportée dans la littérature [53]. Dans cette procédure, les dérivés du benzaldéhyde ont été condensés avec le malononitrile en utilisant la diméthyl aminopyridine (DMAP) dans l'éthanol pour donner les produits souhaités. La structure des composés préparés est caractérisée par une substructure donneur-p-accepteur (D- π -A).

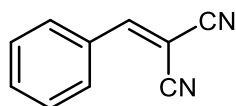


Schéma 1 : Voie de synthèse.

a. Mode opératoire de Synthèse des dérivés du dicyanovinylbenzène

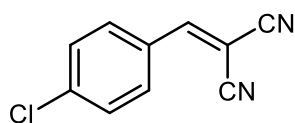
Dans un ballon à fond rond de 25 ml, 2mmol de dérivé de benzaldéhyde, du malononitrile (2 mmol), et du DMAP ((20 mol% des substrats) ont été dissous dans de l'éthanol (10 ml). Le mélange a été agité à 25°C pendant 30 min (suivie de la réaction par CCM).Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été filtré puis lavé avec l'éthanol froid. Le dicyanovinylbenzène 1-4 a été récupéré par filtration et séché.

b. 2-benzylidenemalononitrile (1)



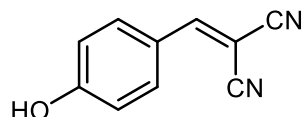
Rendement: 80%; solide jaune; T.fus: 82-85°C (lit. 83-84°C; [54]); IR (ATR): $\nu = 3030, 2220, 1588, 1566, 1450, 1213, 957, 753, 673, 615\text{cm}^{-1}$; $^1\text{H RMN}$ ($\text{CDCl}_3, 250.13\text{ MHz}$): $\delta = 7.94$ (d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.82 (s, 1H), 7.71-7.54 (m, 3H) ppm; $^{13}\text{C RMN}$ ($\text{CDCl}_3, 62.89\text{ MHz}$): $\delta = 159.9, 134.6, 130.9, 130.7, 129.6, 113.7, 112.5, 82.8$; UV-Vis (EtOH, λ (nm)) : 216, 305.

c. 2-(4-chlorobenzylidene)malononitrile (2)



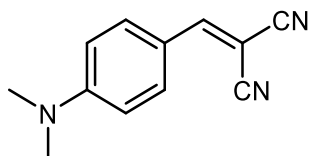
Rendement: 73%; solide jaune; T.fus: 158-160°C (litt: 162-163°C; [55]); IR (ATR): $\nu = 2225, 1579, 1552, 1486, 1093, 826, 813\text{cm}^{-1}$; $^1\text{H RMN}$ ($\text{CDCl}_3, 250.13\text{ MHz}$): $\delta = 7.89$ (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.54 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 2H); ppm; $^{13}\text{C RMN}$ ($\text{CDCl}_3, 62.89\text{ MHz}$): $\delta = 158.52, 141.26, 131.98, 130.17, 129.32, 113.58, 112.48, 83.29$ ppm; UV-Vis (EtOH, λ (nm)): 229, 318.

d. 2-(4-hydroxybenzylidene)malononitrile (3)



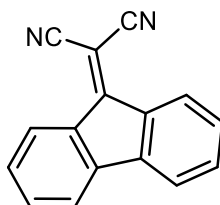
Rendement: 95%; solide jaune; T.fus: 180-185°C (litt: 180°C [56]); IR (ATR) $\nu = 3429, 2228, 1635, 1554, 1411, 1149, 802, 690\text{cm}^{-1}$; $^1\text{H RMN}$ ($\text{CDCl}_3, 250.13\text{ MHz}$): $\delta = 7.85$ (d, $J= 8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.62 (s, 1H), 6.97 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H), 5.32 (s, 1H) ppm; $^{13}\text{C RMN}$ ($\text{CDCl}_3, 62.89\text{ MHz}$): $\delta = 158.52, 140.28, 134.02, 124.50, 117.33, 115.60, 114.70, 77.82$; ppm; UV-Vis (EtOH, λ/nm): 252, 357, 432.

e. 2-(4-(dimethylamino)benzylidene)malononitrile (4)



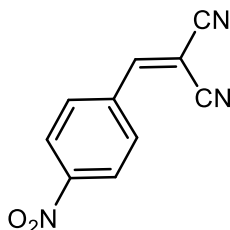
Rendement: 80%; solide blanc; T.fus: 177-179°C (litt. 180°C; [57]. IR (ATR): $\nu = 3030, 2220, 1588, 1566, 1450, 1213, 957, 753, 673, 615\text{cm}^{-1}$; ^1H RMN ($\text{CDCl}_3, 250.13\text{ MHz}$): $\delta = 7.81\text{ (d, } J = 9.1\text{ Hz, } 2\text{H)}, 7.46\text{ (s, } 1\text{H)}, 6.73\text{ (d, } J = 9.1\text{ Hz, } 2\text{H)}, 3.14\text{ (s, } 6\text{H)}$ ppm; ^{13}C RMN ($\text{CDCl}_3, 62.89\text{ MHz}$): $\delta = 158.20, 154.15, 133.91, 119.49, 116.14, 115.06, 111.85, 71.80, 40.36$ ppm; UV-Vis (EtOH, λ (nm)) : 272, 431.

● **2-(9H-fluoren-9-ylidene)malononitrile**



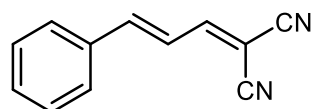
Rendement: 71%; solide orange; T.fus: 235-237°C; IR (ATR) $\nu = 2361, 1727, 1616, 1505, 1442, 1378, 1259, 1148, 1021, 751, 592\text{cm}^{-1}$; ^1H RMN($\text{CDCl}_3 ; 250.13\text{MHz}$): $\delta = 8.34\text{(d, } 7.84\text{Hz, } 2\text{H)}$; $7.52\text{(q, } 7.6\text{Hz, } 3\text{H)}$; $7.32\text{(t, } 7.26\text{Hz, } 3\text{H)}$ ppm; ^{13}C RMN ($\text{CDCl}_3, 62.89\text{ MHz}$): $\delta = 182.5; 161.68; 142.39; 134.87; 134.19; 129.34; 127.02; 120.83; 113.45$ ppm.

● **2-(4-nitrobenzylidene)malononitrile**



Rendement: 78.87%; solide jaune; T.fus: 157-159°C; IR (ATR) $\nu = 1741, 1510, 1339, 1202, 929, 835, 741, 682\text{cm}^{-1}$; ^1H RMN ($\text{CDCl}_3, 250.13\text{ MHz}$): $\delta = 8.42\text{(d, } 8.16\text{Hz, } 2\text{H)}$, $8.11\text{(d, } 8.36\text{Hz, } 2\text{H)}$, $7.93\text{(s, } 1\text{H)}$ ppm; ^{13}C RMN ($\text{CDCl}_3, 62.89\text{ MHz}$): $\delta = 157.15, 151.5, 135.9, 131.5, 124.8, 112.77, 111.75, 87.58$ ppm; UV-Vis (EtOH, λ/nm): 307.

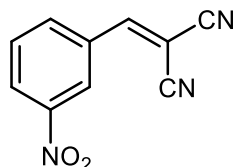
● **(E)-2-(3-phenylallylidene)malononitrile**



Rendement: 18.42%; solide jaune; T.fus: 121-123°C; IR (ATR) $\nu = 1739, 1361, 1211, 977, 909, 750, 682\text{cm}^{-1}$; ^1H RMN ($\text{DMSO}, 250.13\text{ MHz}$): $\delta = 5.98\text{-}5.92\text{(m, } 3\text{H)}$; $5.82\text{-}5.76\text{(m, } 3\text{H)}$; 5.63-

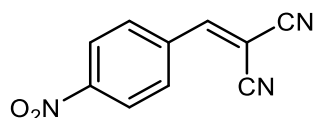
5.58(m, 2H) ppm; ^{13}C RMN (CDCl_3 , 62.89 MHz): $\delta = 160.30, 150.66, 133.97, 132.27, 129.47, 129.09, 122.34, 113.0, 111.0; 82.98$ ppm; UV-Vis (EtOH, λ/nm): 243, 351.

●2-(3-nitrobenzylidene)malononitrile



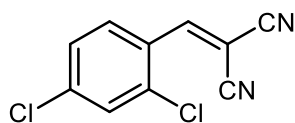
Rendement: 29.29%; solide jaunâtre; T.fus: 139-141°C; ^1H RMN (CDCl_3 , 250.13 MHz): $\delta = 8.69(\text{s}, 1\text{H}), 8.5(\text{d}, 8.29\text{Hz}, 1\text{H}), 7.93(\text{s}, 1\text{H}), 7.82(\text{t}, 8.01\text{Hz}, 2\text{H})$ ppm; ^{13}C RMN (CDCl_3 , 62.89 MHz): $\delta = 157.17, 134.97, 132.08, 131.13, 128.38, 125.70, 112.78, 111.76, 86.28$ ppm.

●2-(4-nitrobenzylidene)malononitrile



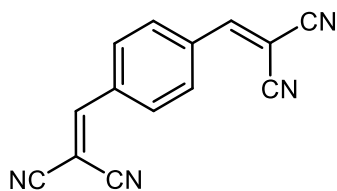
Rendement: 78.87%; solide jaune; T.fus: 157-159°C; IR (ATR) $\nu = 3429, 2228, 1635, 1554, 1411, 1149, 802, 690\text{cm}^{-1}$; ^1H RMN (CDCl_3 , 250.13 MHz): $\delta = 8.69(\text{s}, 1\text{H}); 8.5(\text{d}, 8.29\text{Hz}, 1\text{H}); 7.93(\text{s}, 1\text{H}); 7.82(\text{t}, 8.01\text{Hz}, 2\text{H})$ ppm; ^{13}C RMN (CDCl_3 , 62.89 MHz): $\delta = 157.17, 134.97, 132.08, 131.13, 128.38, 125.70, 112.78, 111.76, 86.28$ ppm; UV-Vis (EtOH, λ/nm): 215.52, 307.68.

●2-(2,4-dichlorobenzylidene)malononitrile



Rendement: 72.77%; solide jaune; T.fus: 149-151°C; IR (ATR) $\nu = 2230, 1739, 1581, 1369, 1211, 947, 863, 622, 561\text{cm}^{-1}$; ^1H RMN (CDCl_3 , 250.13 MHz): $\delta = 8.22-8.14(\text{m}, 2\text{H}); 7.6(\text{d}, 3.02\text{Hz}, 1\text{H}); 7.45(\text{dd}, 1.98\text{Hz}, 2.93\text{Hz}, 1\text{H})$ ppm; ^{13}C RMN (CDCl_3 , 62.89 MHz): $\delta = 154.76, 141.18, 136.7, 130.86, 130.25, 128.50, 127.57, 113.16, 112.04; 86.10$ ppm.

●2,2'-(1,4-phénylenebis(méthanétylidène))dimalononitrile



Rendement: 92.07%; solide maront; T.fus:268-270C°; IR (ATR) $\nu = 2222, 1739, 1581, 1361, 1211.14, 932, 615, 539\text{cm}^{-1}$; $^1\text{H RMN}$ ($\text{CDCl}_3, 250.13 \text{ MHz}$): $\delta = 8.03(\text{m}, 2\text{H}); 7.82(\text{m}, 2\text{H}); 7.24(\text{m}, 2\text{H}) \text{ ppm}$.

III.3. Préparation des couches minces

Les couches minces de dérivés de dicyanovinyl benzène 1-4 ont été élaborées à partir d'une solution de dichlorométhane à 15 mg/ml en utilisant une spin-coating à 1100 rpm. Les solutions préparées ont été placées uniformément sur des surfaces de verre propres. Pour éliminer tout solvant résiduel, les films minces ont été maintenus dans le four pendant 6 heures à 50° C. Un profilomètre (Dektak 6M) a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des films et il a été déterminé qu'elle était d'environ 200 nm. Les valeurs de susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre et l'épaisseur sont présentées dans le tableau (IV.1).

III.4. Analyse ONL

Les paramètres de l'ONL de troisième harmonique ont été mesurés à l'aide d'une configuration de franges de Maker [58,59]. En polarisation s-s et p-p, les films minces des dérivés 1-4 du dicyanovinyl benzène ont été tournés de -60 à +60 degrés. L'intensité des harmoniques créées a été évaluée en fonction de l'angle d'incidence. Pour toutes les mesures, les caractéristiques du laser employé sont : la longueur d'onde du faisceau de base de 1064 nm, une puissance de 60 J, une fréquence de 10 Hz, une durée d'impulsion de 30 ps, et une fréquence de 10 Hz. La susceptibilité cubique ONL des quatre composés dérivés du dicyanovinyl benzène des couches minces 1-4 a été extraites et évaluées à 1064 nm. Les mesures de THG ont été réalisées sur les films. Le modèle de Kubodera-Kobayashi a été utilisé pour calculer la susceptibilité optique non linéaire cubique [60] :

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{c,s}}{d}\right) \left(\frac{\frac{ad}{2}}{1 - e^{-\frac{ad}{2}}}\right) \quad \text{III. 1}$$

où, $\chi_{Silica}^{(3)} = 2 \times 10^{-22} m^2 \cdot V^{-2}$ [61]. $L_{Silica}^{coh} = 6,7 \mu m$ est la longueur de cohérence du matériau de référence, d est l'épaisseur de l'échantillon, $I^{3\omega}$ et $I_{Silica}^{3\omega}$ sont les intensités THG du film mince et du matériau de référence, respectivement.

III.5. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VoltaLab PGZ 301 contrôlé par ordinateur, et les données ont été recueillies et analysées à l'aide du logiciel Voltmaster. Une cellule à trois électrodes à un compartiment a été utilisée. Elle se compose d'un disque de carbone vitreux (ECV) comme électrode de travail, d'un ECS comme référence et d'un fil de platine comme contre-électrode.

Une solution 0,1M de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (Bu_4NBF_4) dans de l'acétonitrile a été utilisée comme électrolyte de support. Toutes les solutions ont été désaérées par barbotage d'argon à travers la solution pendant environ 10 minutes avant les mesures électrochimiques. Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées dans des conditions ambiantes.

III.6. Détails des calculs

Les calculs de chimie quantique des quatre dérivés de benzyldène-malononitrile 1-4 ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09. Le programme GaussView est utilisé pour construire et visualiser les structures [62,63]. Les structures moléculaires ont été optimisées par des calculs de base DFT- B3LYP/6-311G++ (d, p) en phase gazeuse [64,65]. La surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP), les distributions de densité électronique des orbitales moléculaires de frontière HOMO et LUMO sont présentées dans la figure (IV.5).

Les paramètres suivants ; E_{HOMO} , E_{LUMO} , bande-gap, moment dipolaire (μ), polarisabilité moyenne, anisotropie de la polarisabilité, premier et second paramètres d'hyperpolarisabilité statique ont été calculés et discutés pour les dérivés du dicyanovinyl benzène 1-4.

IV. Résultats et discussion

IV.1. Spectres UV-vis

Les spectres UV-vis des dérivés push-pull dicyanovinyl benzène 1-4 dans la solution de méthanol sont caractérisés par une bande la plus importante avec un maximale (λ_{max}) situé dans la gamme de 310 et 440 nm qui correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. En comparant, les composés **3** et **4** ont montré un déplacement bathochrome de λ_{max} . De plus, nous pouvons voir

sur les spectres d'absorption que l'absorbance des composés **1**, **2** et **4** est négligeable aux longueurs d'onde créées par la génération de troisième harmonique (354nm), mais pas pour le composé **3**. Voir la figure IV.1.

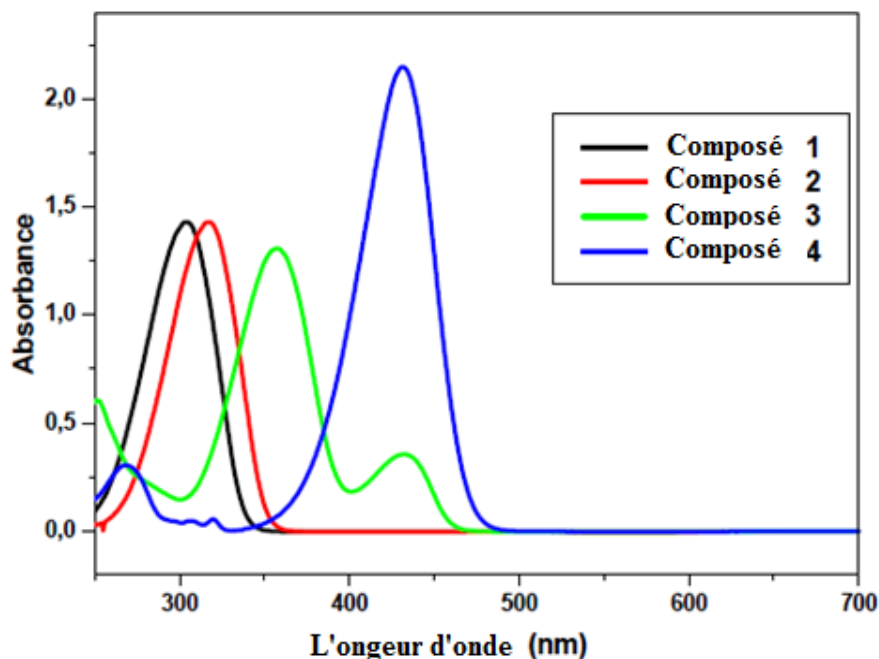


Figure IV.1. Spectres UV-vis des dérivés push-pull du dicyanovinyl benzène 1-4.

IV.2. Résultats du THG

Le modèle théorique qui a été utilisé prend en compte l'absorption optique à la longueur d'onde de la troisième harmonique mais n'est plus valable en présence d'une absorption non linéaire. La figure (IV.2) montre l'intensité de la troisième harmonique de la silice (en bas) et du composé **3** (en haut) en fonction de l'intensité du laser. Pour les mesures de THG, un verre de silice d'une épaisseur de 1mm a été utilisé comme matériau de référence. La formule (III.1) a été utilisée pour calculer les susceptibilités ($\chi_{THG}^{<3>}$). Les résultats sont présentés dans le tableau (IV.1). D'après la théorie de la génération de troisième harmonique, nous pouvons supposer que seule la contribution électronique est incluse dans les valeurs obtenues de (3).

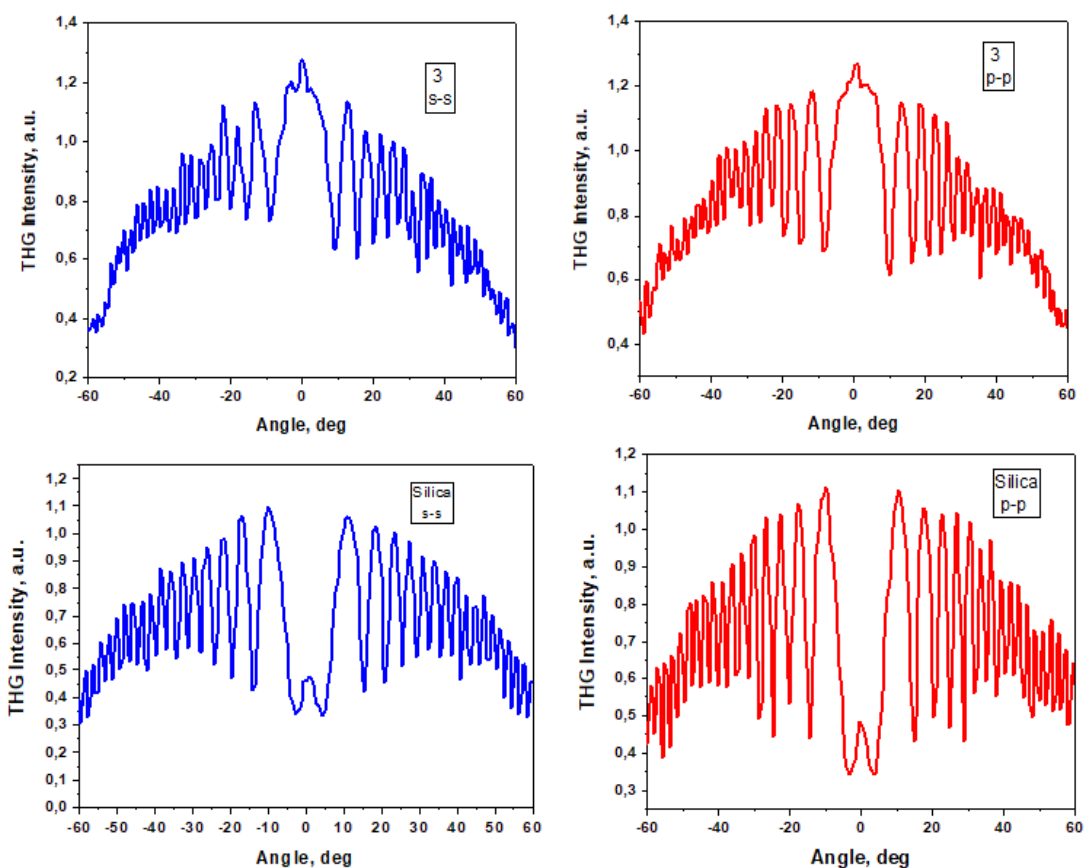


Figure IV.2. L'intensité du troisième harmonique de la silice et du composé 3 en fonction de l'angle d'incidence du laser en polarisation s-s et p-p.

Les mesures de THG des couches des échantillons 1-4 ont été effectuées pour la polarisation s-s, et p-p, leurs intensités en fonction de l'angle d'incidence sont indiquées dans la figure (IV.2). Les valeurs des susceptibilités THG pour les quatre couches minces push-pull de dérivés de benzylidène-malonitrile 1-4 ont été estimées et évaluées en égalisant le signal TH avec celui du verre de silice.

Les valeurs de susceptibilité cubique obtenues ont été mesurées à une longueur d'onde de 1064 nm, $\chi_{THG}^{<3>}$ des quatre dérivés du benzylidène-malonitrile, les couches minces ont été calculés pour être 4.06×10^{-21} [m^2V^{-2}] et 6.06×10^{-21} [m^2V^{-2}] (tableau IV.1).

Ces paramètres ONL cubiques sont 20 et 30 fois plus élevés que la valeur de susceptibilité de la silice $\chi^{(3)}$. Les composés **1** à **4** étudiés présentent une non-linéarité cubique élevée par rapport au matériau de référence. Le benzylidène-malonitrile (**1**), sans aucun substituant, présente la non-linéarité cubique la plus faible mais reste une non-linéarité presque vingt fois supérieure à celle de la silice.

Les dérivés du benzylidène-malononitrile présentant la non-linéarité cubique la plus élevée sont **3**. Ce dernier bénéficie de la présence du donneur d'électrons d'un groupe hydroxy (-OH), qui a, comme nous l'avons vu précédemment, un impact très positif sur la réponse optique non linéaire du troisième ordre puisqu'elle est plus intense que celle des **1**, **2** et **4**. Le groupe hydroxyle (-OH) a également un caractère donneur plus élevé que les groupes chloro (-Cl), diméthylamino (-N(CH₃)₂) et hydrogène (-H). De plus, nous pouvons voir qu'il n'y a pas beaucoup de différence dans les valeurs de ($\chi^{(3)}$) obtenues pour les polarisations s-s et p-p en raison du fait que la valeur maximale de la réponse a été observée à une incidence normale et que le processus THG n'est pas aussi dépendant de la symétrie du milieu.

Tableau IV.1. Paramètres optiques non linéaires cubiques pour les polarisations s-s et p-p.

Simple	$\chi^{(3)}$ ($10^{-21}\text{m}^2\text{V}^{-2}$)	
	s-s	p-p
1	4.06	4.24
2	4.93	4.92
3	6.06	6.24
4	4.40	4.37
silica	0.2	0.2

IV.3. Paramètres d'optique non linéaire (ONL) calculés pour les composés

Les paramètres ONL, notamment les hyperpolarizabilités de premier et de second ordre des dérivés 1 à 4 du dicyanovinylbenzène, ont été calculés par des calculs de base DFT-B3LYP/6-311G++ (d,p), basés sur une approche à champ fini. Le premier modèle d'hyperpolarisabilité est décrit dans la littérature [66]. La polarisabilité moyenne, le moment dipolaire total μ , l'anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$), la première hyperpolarisabilité statique et la seconde hyperpolarisabilité moyenne (γ) dépendant de la fréquence (0.042827 u.a.) ont été simulés à l'aide des relations énumérées ci-dessous, et les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.2).

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^2$$

IV. 1

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_x + \alpha_x + \alpha_x}{3} \quad \text{IV. 2}$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6 \alpha_{xx}^2]^{1/2} \quad \text{IV. 3}$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad \text{et} \quad \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \quad \text{IV. 4}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$$

$$\gamma = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}) \quad \text{IV. 5}$$

D'autre part, les paramètres de réactivité de quatre composés ont également été calculés pour expliquer la réactivité des composés avec l'énergie orbitale frontière LUMO et HOMO en utilisant les relations suivantes :

$$\chi = -\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad \text{IV. 6}$$

$$I = -E_{HOMO} \quad \text{IV. 7}$$

$$A = -E_{LUMO} \quad \text{IV. 8}$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} = -\frac{(E_{HOMO} - E_{LUMO})}{2} \quad \text{IV. 9}$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad \text{IV. 10}$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{IV. 11}$$

A et I représentent l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation, respectivement. A et I sont associés au théorème de Koopman [67].

Tableau IV.2. Calcules les composants β et $\langle\gamma\rangle$ et β_{tot} , en utilisant DFT-B3LYP/6-311G++ (d,p) pour les dérivés dicyanovinyl benzène 1-4.

Composants	1	2	3	4
β_{xxx}	1023.35	2251.78	3315.87	1887.02
β_{xxy}	-132.21	-170.36	-284.262	-197.814
β_{xyy}	-31.85	-51.04	-86.9962	-58.0286
β_{yyy}	-1.44	-1.18	-71.4142	-13.3349
β_{xxz}	-2.25	-2.04	78.6949	5.69087
β_{xyz}	-0.06	-0.07	16.8291	-4.68247
β_{yyz}	-2.22	-2.08	16.5289	1.91611
β_{xzz}	-73.22	-23.74	-83.6413	-29.5326
β_{yzz}	-11.98	-19.90	-50.4014	-26.8418
β_{zzz}	-4.86	-4.55	72.7277	5.45019
β_{tot} (esu)	8.03×10^{-30}	1.89×10^{-29}	2.73×10^{-29}	1.56×10^{-29}
γ_{xxxx}	11.8191	23.4922	38.0863	14.3942
γ_{yyyy}	8.41151	69.8546	125.868	63.7839
γ_{zzzz}	9.1106	8.82265	16.1868	9.38624
γ_{xxyy}	3.39105	67.8994	118.1812	44.229
γ_{xxzz}	13.9816	5.71562	9.39302	5.39098
γ_{yyzz}	6.1775	6.1961	9.07214	5.56804
$\langle\gamma\rangle$ (esu) $\times 10^{-36}$	15.288	36.396	63.357	28.550

Que signifient l'électronégativité, la dureté et la douceur de la molécule ? La molécule a une valeur de dureté élevée (dure), une valeur de douceur élevée (douce) et un grand écart orbital frontalier. La molécule est associée à une faible réactivité chimique et à une grande stabilité cinétique. En parallèle, la faible valeur de souplesse signifie que la molécule a tendance à modifier facilement la densité électronique avec son environnement. Une valeur élevée de l'indice d'électrophilie (ω) et du potentiel chimique (μ) indique la capacité d'une molécule à accepter des électrons [68-70].

Tableau IV.3. Valeurs totales du moment dipolaire μ (Debye), polarisabilité α (u.a), anisotropie de la polarisabilité (esu) et première hyperpolarisabilité β_0 (esu) pour les dérivés de dicyanovinylbenzène 1-4 en utilisant DFT-B3LYP/6-311G++ (d, p).

Composants	Composés			
	1	2	3	4
μ_x	-6.6602	-4.9648	-11.3800	-7.6682
μ_y	-1.8442	-2.4368	-1.9263	-3.4238
μ_z	0.0000	0.0000	-0.0001	0.0003
μ_{tot} (Debye)	6.9108	5.5306	11.5419	8.3978
α_x	218.109	266.019	344.734	247.785
α_y	131.809	137.276	160.823	133.885
α_z	64.402	69.778	89.049	66.113
$\alpha(a.u)$	138.106	157.691	198.202	149.261
$\Delta\alpha$ (esu)	1.53×10^{-30}	1.491×10^{-30}	1.973×10^{-30}	1.373×10^{-30}

Les résultats des propriétés ONL pour les composés du titre sont résumés dans les tableaux (IV.2) et (IV.3). Il apparaît dans ces tableaux, que, les valeurs calculées des propriétés des paramètres d'ONL (polarisabilité moyenne (α), anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$) et la première et deuxième hyperpolarisabilité statique) des quatre dérivés du benzylidène-malononitrile augmentent par ordre d'apparition : composé **(3)** (63.357×10^{-36} esu) > **(2)** (36.396×10^{-36} esu) > **(4)** (28.550×10^{-36} esu) > **(1)** (15.288×10^{-36} esu).

La susceptibilité optique non linéaire cubique des dérivés de dicyanovinyl benzène **3** est supérieure à celle des dérivés **2**, **4** et **1**. Ces résultats sont cohérents avec les données expérimentales. Par conséquent, le composé **3** semble être un meilleur candidat pour être utilisé comme matériau optique non linéaire.

IV.4. Propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique a été réalisée par voltamétrie cyclique (VC). La voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement redox des composés et pour estimer leurs niveaux d'énergie HOMO et LUMO à partir du début des potentiels d'oxydation et du début des potentiels de réduction, selon l'équation [71] : E_{HOMO} (eV) = - [$E_{début}^{oxi}$ (vs. SCE) + 4.4] et E_{LUMO} (eV) = - [$E_{début}^{red}$ (vs. SCE) + 4.4]. $E_{début}^{oxi}$ et $E_{début}^{red}$ sont les potentiels de début d'oxydation et de réduction, respectivement, et 4.4 eV représente le niveau d'énergie de l'ECS

dans le vide . Les voltammogrammes cycliques réalisés dans Bu_4NBF_4 (0.1M) / MeCN, sont présentés dans la Figure (IV.3) (Oxydation) et la Figure (IV.4) (Réduction). Les valeurs des énergies HOMO, LUMO et de la bande interdite sont présentées dans le Tableau (IV.4).

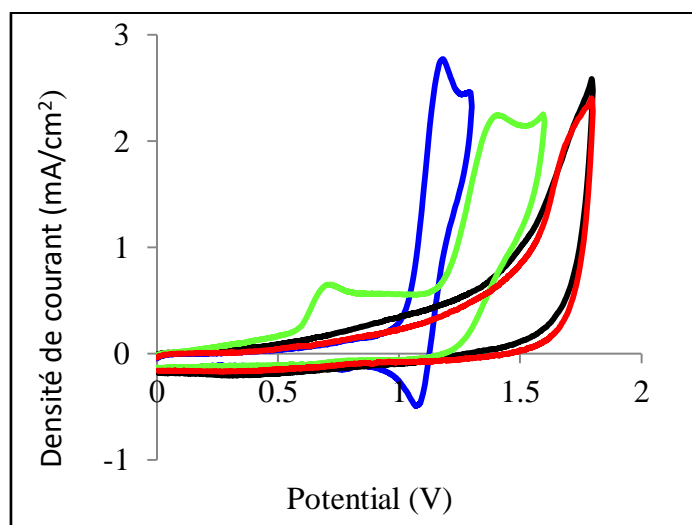


Figure IV.3. Voltammogrammes cycliques de l'oxydation: composé **1** (noir), **2** (rouge), **3** (vert) et **4** (bleu), dans une solution de Bu_4NBF_4 (0.1M)/MeCN à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

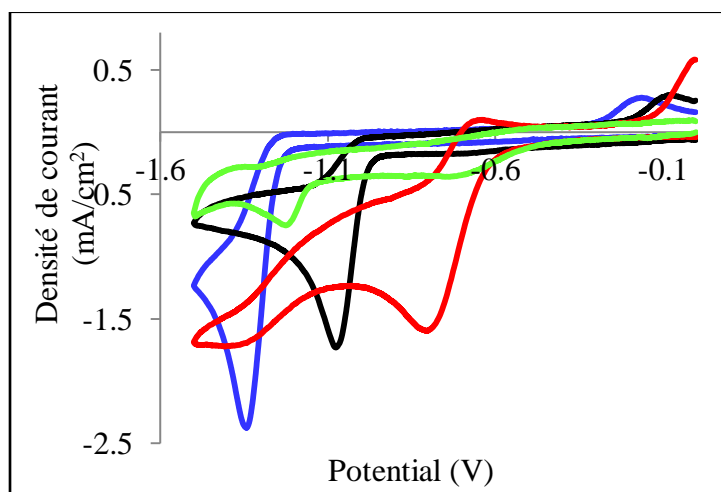


Figure IV.4. Voltammogrammes cycliques de la réduction :composé **1** (noir), **2** (rouge), **3** (vert) et **4** (bleu), dans une solution de Bu_4NBF_4 (0.1M)/MeCN à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Tableau IV.4. Valeurs électrochimiques des énergies HOMO, LUMO et bande-gap.

Composé	$E^{ox\text{ début}}(V)^a$	$E^{red\text{ début}}(V)^b$	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$E_g^{el}(eV)^c$
1	1.408	-0.961	-5.808	-3.439	2.369
2	1.491	-0.617	-5.891	-3.783	2.108
3	0.599	-1.109	-4.999	-3.291	1.708
4	1.028	-1.242	-5.428	-3.158	2.270

a Premiers potentiels d'oxydation des composés à partir de mesures voltamétrie cyclique. **b** Premiers potentiels de réduction des composés. **c** Énergie de la bande- gap calculée à partir de la différence entre l'énergie de la bande HOMO et de la bande LUMO.

L'oxydation du composé **4** présente un pic d'oxydation bien défini à 1.188 V, tandis que les composés **1** et **2** présentent un pic d'oxydation irréversible à 1.737 et 1.697 V, respectivement. En outre, le composé **3** présente deux pics d'oxydation à 0.707 et 1.407 V. Le premier est attribué à l'oxydation du groupe hydroxyde (-OH), qui réagit facilement en raison de la présence de n électrons dans l'atome d'oxygène [72]. Pour les quatre composés, un pic de réduction bien défini est enregistré. Ce pic est attribué à la réduction de la partie 2,2-dicyanovinyle [73]. Les valeurs du potentielle de réduction diffèrent d'un composé à l'autre car elles dépendent des propriétés du donneur [74]. Effectivement, une forte capacité à donner des électrons entraîne une diminution du potentiel de réduction et d'oxydation, ce qui rend le processus de réduction difficile et celui d'oxydation facile.

IV.5. Analyse des orbitales moléculaires frontières

L'analyse des orbitales frontières est importante en chimie fondamentale pour déterminer la réactivité chimique des composés. Les structures optimisées des composés en phase gazeuse ont été calculées en utilisant le modèle de base DFT-B3LYP/6-311G++ (d,p) pour étudier les propriétés optiques non linéaires.

La valeur élevée de l' E_{HOMO} représente la capacité du composé à donner des électrons, tandis que la valeur la plus faible de l' E_{LUMO} indique la capacité à accepter des électrons. Par conséquent, l'image 3D des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO de tous les composés a été présentée dans la figure (IV.5). Nous pouvons observer que les quatre composés ont une distribution de densité électronique HOMO et LUMO semblable. Le tableau (IV.5) montre l'énergie totale, E_{LUMO} , E_{HOMO} , et gap énergétique ΔE_{L-H} . D'après la

valeur E-total, les deux composés **2** et **3** présentent une grande stabilité. De plus, dans ce travail, la valeur du gap énergétique du composé **3** est (3.457eV) plus élevée que celle des composés **1**, **2**, et **4**, une corrélation opposée entre le gap énergétique et les hyperpolarizabilités [75].

Comme illustré dans le tableau (IV.5), les paramètres de réactivité ont montré que le composé **3** a une valeur élevée de dureté (1,728 eV), de faibles valeurs de douceur (0.578 eV), et gap énergétique élevée (3.457 eV), ce qui signifie que le composé 3 a une stabilité cinétique élevée (réactivité chimique plus faible) [68]. D'autre part, le composé **3** a des valeurs élevées d'électrophilie w (38.534) et d'énergie LUMO (-2.652 eV), ce qui signifie que cette molécule peut facilement accepter des électrons.

Tableau IV.5 . Paramètres chimiques quantiques des composés du titre calculés par DFT-B3LYP/6-311G++ (d,p).

Paramètres de réactivité (Unités en eV)	Composés			
	1	2	3	4
Total energy	-13449.225	-25955.991	-17095.822	-15496.861
E_{HOMO}	-9.118	-8.104	-6.110	-8.554
E_{LUMO}	-5.995	-5.754	-2.652	-5.739
ΔE	3.122	2.3503	3.457	2.814
I	9.118	8.104	6.110	8.554
A	5.995	5.754	2.652	5.739
χ	7.557	6.929	4.381	7.147
η	1.561	1.1751	1.728	1.407
σ	0.640	0.850	0.578	0.7106
w	15.295	13.013	38.534	25.058

IV.6. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Les sites réactifs chimiques des composés étudiés sont présentés dans la figure (IV.5). Les isosurfaces de densité électronique à un point différent sont marquées par des couleurs différentes ; le rouge représente les régions électrophiles actives avec un potentiel électrostatique négatif élevé. La région nucléophile active a le potentiel électrostatique le plus

positif, tandis que les régions à potentiel nul ont le plus faible. Le potentiel augmente dans l'ordre suivant; les couleurs de l'arc-en-ciel sont le rouge, l'orange, le jaune, le vert et le bleu [75,76].

Les régions riches en électrons sont localisées sur les hétéroatomes et les doubles liaisons. Les régions négatives sont indiquées par les groupes oxygène, azote et chlorure, qui favorisent les attaques électrophiles. Les atomes d'hydrogène ont une charge électrique positive (couleur bleue) qui favorise les attaques nucléophiles.

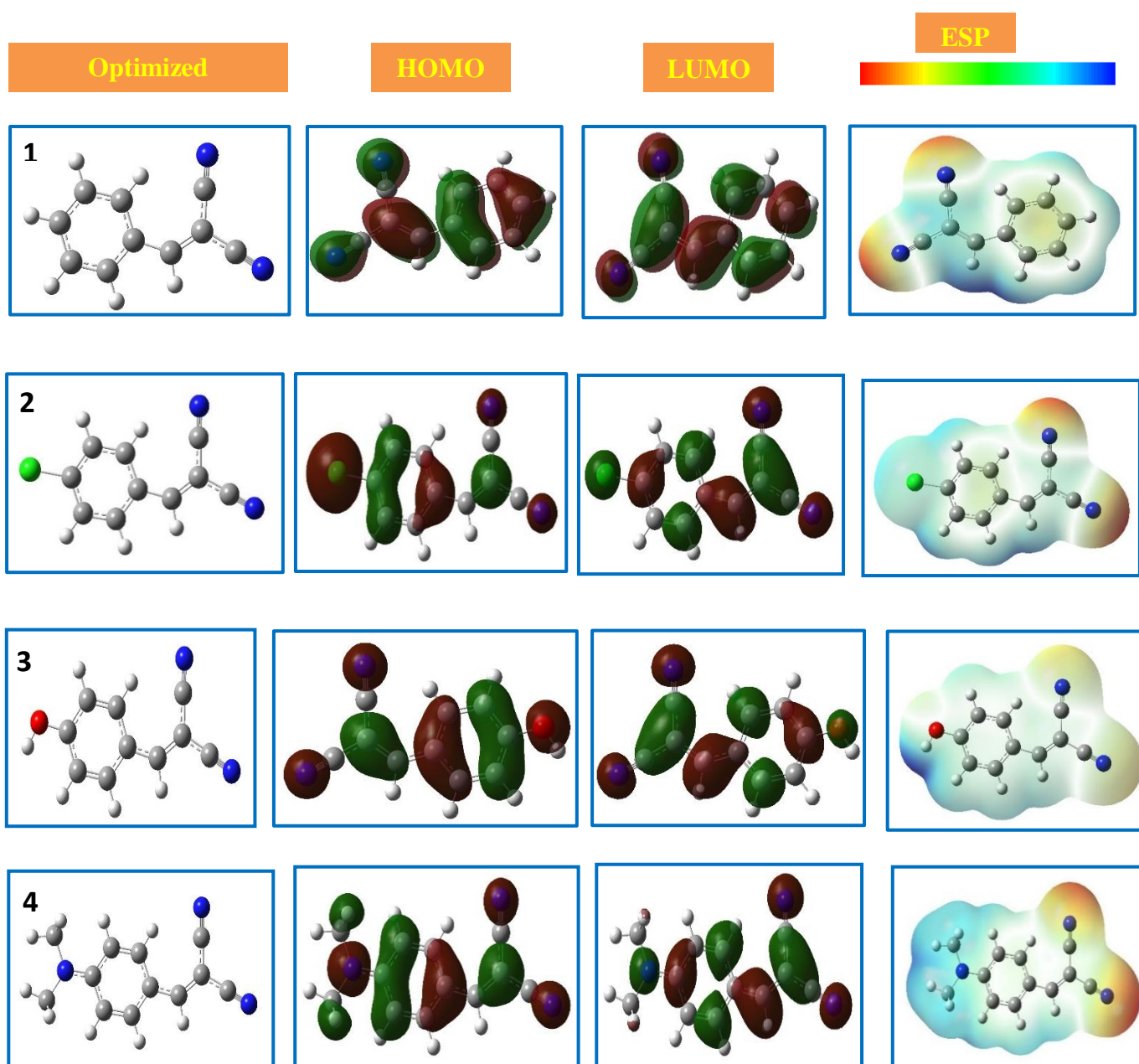


Figure.IV.5. Potentiels électrostatiques cartographiés sur la densité électronique (isovalue = 0.0004 a.u) et distribution de densité des orbitales HOMO et LUMO en phase gazeuse pour les composés 1-4, calculés par DFT-B3LYP/6-311G++ (d,p).

V. Conclusion

Le présent travail décrit la synthèse d'une série de quatre dérivés du dicyanovinylbenzène, l'analyse structurale, les propriétés optiques non linéaires (ONL) cubiques et les simulations de chimie quantique. Les valeurs des susceptibilités $\chi_{THG}^{<3>}$ des composés organiques étudiés ont été caractérisées et estimées en comparant le signal TH avec celui du matériau de silice à la longueur d'onde de mesure (1064 nm).

Nous avons étudié l'effet du caractère donneur d'électrons des différents substituants sur les réponses troisièmement non linéaires. La susceptibilité $\chi_{THG}^{<3>}$ augmente proportionnellement avec le caractère donneur d'électrons des groupes substituants.

Ces résultats suggèrent que la fonctionnalisation de la structure chimique du benzylidène malononitrile à l'aide de divers substituants à caractère donneur d'électrons ne peut qu'améliorer leurs propriétés optiques non linéaires. Pour évaluer les performances optiques des dérivés du benzylidène malononitrile fonctionnalisés de type push-pull, nous avons utilisé quelques analyses optiques fondamentales, telles que l'hyperpolarisabilité première et seconde, les transitions électroniques, le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) et l'analyse des orbitales moléculaires de frontière.

Pour les quatre dérivés push-pull du benzylidène malononitrile, la non-linéarité expérimentale exprimée par la susceptibilité des propriétés ONL cubiques est conforme aux résultats théoriques. Les propriétés ONL qui résultent du benzylidène malononitrile hydroxy-substitué peuvent avoir un impact positif sur la compréhension et le développement des matériaux non linéaires D- π -A push-pull.

Références

- [1] Dorn R. Baumns D. Kersten P. et al. *Adv. Mater.* 1992; 4:460.
- [2] Marder SR. Perry JW. *Adv. Mater.* 1993; 5:804.
- [3] Prasad PN. Williams DJ. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers.* Wiley Interscience. New York. 1991.
- [4] Günter P. *Nonlinear optical effects and materials.* Springer-Verlag. Berlin. 2000.
- [5] Ros MB. *Organic Materials for Nonlinear Optics*, In: Novoa J.J, Braga D, Addadi L, (eds) *Engineering of Crystalline Materials Properties*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht. 2008.
- [6] ZyssJ. Oudar JL. *Phys. ReV. A.* 1982; 26:2028.
- [7] Oudar JL. Zyss J. *Phys. ReV. A.* 1982; 26:2016.
- [8] Bredas JL. Chance RR. In *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Microelectronics.*Eds. Kluwer: Dordrecht.1990.
- [9] Arroudj S. Bouchouit M. Bouchouit K. et al. *Opt Mater.* 2016; 56: 116.
- [10] Bouchouit M. Elkouari Y. Messaadia L. et al. *Opt Quant Electron.* 2016; 48:178.
- [11] Lipscomb GF. Garito AF. Narang RS. *JChemPhys.* 1981; 75: 1509.
- [12] Kanis DR. Ratner MA. Marks TJ. *Chem ReV.* 1994; 94(1):195.
- [13] Long NJ. *Angew Chem. Int Ed Engl.* 1995; 34: 21.
- [14] Prasad PN. Reinhardt BA. *Chem Mater.* 1990; 2: 660.
- [15] Albert IDL, Marks TJ, Ratner MAJ. *Chem. Phys.* 1996; 100: 9714.
- [16] Luc J. Bouchouit K. Czaplicki R. et al. *Opt Express.* 2008; 16(20): 15633.
- [17] Arroudj S.Aamoum A.Messaadia L. et al. *PhysicaB.* 2017;516: 1.
- [18] Kulyka B.Guichaouaa D.Ayadia A. et al. *Dyes Pigments.* 2017; 145: 256.
- [19] K. Iliopoulos, R. Czaplicki, H. El Ouazzani. et al. *Appl Phys Lett.* 2010; 97(10): 101104.
- [20] Sahki FA. BouraiouA. TaboukhatS. et al. *Optik.* 2021; 241: 166949.
- [21] Belahlou H. Waszkowska K. Bouraiou A. et al. *Opt Mater.* 2020; 108: 110188.
- [22] Bouchouit K. Bougharraf H. Derkowska-Zielinska B. et al. Benali-cherif N. *Opt Mater.*2015; 48:215.
- [23] Prashant S. Kamlesh K. Anju K. et al. *Catal Lett.* 2009;130:648.
- [24] Szłapa A. Kula S. Błaszkiwicz U. et al. *Dyes Pigm.* 2016; 129: 80.
- [25] Zhang AQ. Zhang N. Hong S. et al. 2009; 39: 3024.
- [26] Krishnan GR. Sreekumar K. *Eur. J. Org. Chem.*2008; 281: 4763.
- [27] Antipin MY. Timofeeva TV. Clark RD. et al. *J Phys Chem A.*1998; 102(37): 7222.

- [28] Frank B B., P R. Laporta, B Breiten. et al. *Eur J Org Chem.* 2011; 2011(23): 4307.
- [29] TorresÉ, Berberan-Santos MN. *Brites MJ. Dyes Pigm.* 2015;112:298.
- [30] Deng L. Li J. Wang GX. *J Mater Chem C.* 2013;1(48):8140.
- [31] Li X, Kim SH, Son YA. *Dyes Pigm* 2009;82(3):293.
- [32] Kim SH. Lee SY. Gwon SY. *Dyes Pigm.* 2010;84:169.
- [33] Franken PA. Hill AE. Peters CW. et al. *Phys Rev Lett.* 1961; 7: 118.
- [34] Maiman TH. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature.* 1960; 187: 493.
- [35] Göppert-Mayer M. *Ann. Phys.* 2009; 18:466.
- [36] Masters BR. So PTC. *Handbook of Biomedical Nonlinear Optical Microscopy.* 1st edition. Oxford University Press. 2008.
- [37] Boyd RW. *Nonlinear optics.* 3rd edition. Academic Press. 2008.
- [38] Papadopoulos MG. Sadlej AJ. Leszczynski J. *Non-linear optical properties of matter: from molecules to condensed phases.* Springer. Dordrecht. 2006.
- [39] Boyd RW. *Nonlinear Optics.* 2nd edition. Academic Press. San Diego. 2003.
- [40] Davydov B. Derkacheva L. Dunina V. et al. *Zhetf Pisma Redaktsiui* 1970;12:24.
- [41] Günter P. *Nonlinear Optical Effects and Materials* Springer Berlin Heidelberg . Springer. Berlin. Heidelberg. 2000.
- [42] Dmitriev VG. Gurzadyan GG. Nikogosyan DN. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals.* 3rd edition. Springer. Berlin. 1999.
- [43] Maker PD. Terhune RW. Nisenoff M. et al. *Phys Rev Lett.* 1962; 8: 21.
- [44] Jerphagnon J. Kurtz SK. *J Appl Phys.* 1970; 41. 1667.
- [45] Sutherland RL. McLean DG. Kirkpatrick S. *Handbook of nonlinear optics.* 2nd ed. Marcel Dekker. New York. 2003.
- [46] Göppert-Mayer M. *Ann Phys.* 1931; 104(3): 273.
- [47] Butcher PN. Cotter D. *The Elements of Nonlinear Optics.* Cambridge Univ. Press. Cambridge. 1990.
- [48] Couris S. Koudoumas E. Ruth A.A. et al. *J Phys B: At Mol Opt Phys.* 1995; 28: 4537.
- [49] Kaiser W. Garrett CG. *Phys Rev Lett.* 1961; 7: 229.
- [50] Kim SH. Yoko T. Sakka S. *J Am Ceram Soc.* 1993; 76(10): 2486.
- [51] Pawlicki M. Collins HA. Denning RG. et al. *Angew Chem Int Ed.* 2009; 48: 3244.
- [52] J.A. Giordmaine. *Phys Rev Lett.* 1962; 8: 19.
- [53] Lamera E. Bouacida S. Merazig H. et al. *J Chem Sci.* 2017; 72(5): 361.
- [54] Zhang AQ. Zhang N. Sanguo Hong. *Synt Commun.* 2009; 39: 3024.
- [55] Fen D. Qun LY. Feng DR. *Chin Chem Lett.* 2007; 18(3): 266.

- [56] Gazit A. Yaish P. Gilon C. et al. *J Med Chem.* 1989; 32: 2344.
- [57] Krishnan GR. Sreekumar K. *Eur J Org Chem.* 2008; 281: 4763.
- [58] Maker D. Terhune RW. Niseno MF. et al. *Phys Rev Lett.* 1962; 8: 21.
- [59] Sahraoui B. Luc J. Meghea A. et al. *J Opt A. Pure Appl Opt.* 2009; 11: 024005.
- [60] Kubodera K. Kobayashi H. *Mol Cryst Liq Cryst Inc NLO.* 1990; 182(1): 103.
- [61] Gubler U. Bosshard C. *Phys Rev B.* 2000; 16: 10702.
- [62] Frisch M.J., Trucks G.W, Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09. Revision C.01.* Gaussian. Wallingford. CT. USA. 2009.
- [63] Dennington R. Keith T. Millam JG. Version 5.0.9, Semichem Inc. Shawnee Mission. KS. USA. 2009.
- [64] Becke A.D. *J Chem Phys.* 1993; 98: 5648.
- [65] Lee C., Yang W., Parr R.G. 1988; 37(2): 785.
- [66] Wang XH. West DP. McKeown NB. et al. *J Opt Soc Am B.* 1998; 15: 1895. Kleinman DA. *Phys Rev.* 1962; 126: 1977.
- [67] Koopmans ZC. *Physica.* 1934; 1: 104.
- [68] Demircioğlu Z. Kaştaş G. Kaştaş ÇA. et al. *J Mol Struct.* 2019; 1191: 129.
- [69] Kumar R. Karthick T. Parol V. et al. *J Mol Struct.* 2021; 1225: 129144.
- [70] Liyanage PS. De Silva RM. De Silva KMN. *J Mol Struct. (Theochem)*, 2003; 639: 195.
- [71] Kulkarni AP. Tonzola CJ. Babel A. et al. *Chem Mater.* 2004; 16: 4556.
- [72] Enache T A. Oliveira-Brett AM. *J Electroanal Chem.* 2011; 655: 9.
- [73] Szłapa A. Kula S. *Dyes Pigm.* 2016; 129: 80.
- [74] Li H. Guo Y. Li G. et al. *J Phys Chem C.* 2015; 119: 6737.
- [75] Murray JS. Politzer P. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2011; 1: 153.
- [76] Sjöberg P. Politzer P. *J Phys Chem.* 1990; 94: 3959.

Conclusion générale :

Le travail effectué au cours de cette thèse est subdivisé en deux parties :

Dans la première partie, trois dérivés à base de pyridinium, l'iodure de 1-(2-oxo-2-phényléthyl)pyridin-1-ium (composé A), l'iodure de 1-(2-oxo-2-(thiophen-2-yl)éthyl) pyridin-1-ium (composé B) et l'iodure de 1-(2-oxo-2-(ferrocényl)éthyl) pyridin-1-ium (composé C) ont été synthétisés et leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier API 5L Gr. B dans une solution de H₂SO₄ 0.5M a été étudiée en utilisant des techniques gravimétriques, électrochimiques et d'analyse de surface. L'étude a montrée que les trois inhibiteurs pourraient servir d'inhibiteurs de corrosion pour l'acier API 5L Gr.B grâce à leur forte adsorption sur la surface. L'efficacité de l'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration de tous les inhibiteurs et elle dépasse 90% à 55°C pour tous les inhibiteurs. Les efficacités d'inhibition déterminées par gravimétrie sont en bon accord avec les mesures électrochimiques (méthodes EIS et polarisation). La polarisation potentiostatique montre que ces inhibiteurs influencent à la fois les processus cathodiques et anodiques, ce qui fait que les deux inhibiteurs sont de type mixte.

L'adsorption des inhibiteurs étudiés correspond à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La dominance du processus de chimisorption pour les trois inhibiteurs est mise en évidence par les résultats suivants : (a) l'augmentation de l'efficacité de protection avec la température ; (b) la valeur de l'nergie d'activation est inférieure à celle de la solution non inhibée. Les résultats obtenus par toutes les méthodes expérimentales sont en bon accord avec l'analyse de surface.

Dans la deuxième partie, une série de quatre dérivés du dicyanovinylbenzène a été préparée. Les propriétés optiques non linéaires (ONL) ont été évaluées. Les valeurs des susceptibilités $\chi_{THG}^{<3>}$ des composés organiques étudiés ont été caractérisées et estimées en comparant le signal TH avec celui du matériau de silice à la longueur d'onde de mesure (1064 nm). Nous avons étudié également l'effet du caractère donneur d'électrons des différents substituants sur les réponses troisièmement ordre non linéaires. La susceptibilité $\chi_{THG}^{<3>}$ augmente proportionnellement avec le caractère donneur d'électrons des groupes substituants. Ces résultats suggèrent que la fonctionnalisation de la structure chimique du benzylidène malononitrile à l'aide de divers substituants à caractère donneur d'électrons ne peut qu'améliorer leurs propriétés optiques non linéaires. Pour évaluer les performances optiques des dérivés du benzylidène malononitrile fonctionnalisés de type push-pull, nous avons utilisé quelques analyses optiques fondamentales, telles que l'hyperpolarisabilité première et seconde, les transitions électroniques, le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) et

l'analyse des orbitales moléculaires de frontière. Pour les quatre dérivés push-pull du benzylidène malononitrile, la non-linéarité expérimentale exprimée par la susceptibilité des propriétés ONL cubiques est conforme aux résultats théoriques. Les propriétés ONL qui résultent du benzylidène malononitrile hydroxy-substitué peuvent avoir un impact positif sur la compréhension et le développement des matériaux non linéaires D- π -A push-pull.

ANNEXE

Résumé

Dans ce travail, deux parties ont été développées. La première est consacrée à l'étude de l'efficacité protectrice contre la corrosion de trois sels de pyridinium sur de l'acier (API 5L Gr.B) dans une solution de H₂SO₄ 0,5M. Les valeurs de l'efficacité d'inhibition (IE%) déterminées à partir de EIS de ces inhibiteurs pour différentes concentrations suivent l'ordre suivant ordre : A≈C>B et les efficacités d'inhibition les plus excellentes sont respectivement à 5mM et tous les inhibiteurs étudiés sont de type mixte. De plus, l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est fiable sur le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir et le mécanisme d'adsorption se produit par la combinaison de trois aspects d'interactions (physisorption, chimisorptions et rétro-donation). Les valeurs de IE% des inhibiteurs A, B et C déterminées par EIS augmentent très légèrement avec l'augmentation de la température et suivent l'ordre : A≈C>B et les efficacités d'inhibition les plus excellentes sont respectivement à 55 C°. Cette étude est complétée par un calcul théorique de certains paramètres de chimie quantique en utilisant le programme Gaussian09. L'ordre de IE déterminé à partir des mesures expérimentales est soutenu avec succès par l'analyse des surfaces et les résultats obtenus ont confirmé une excellente concordance entre la polarisation potentiodynamique, la perte de masse, l'EIS et l'étude théorique.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude des propriétés optiques non linéaires des dérivés du benzyldenemalononitrile avec différents groupes donneurs d'électrons. Quatre dérivés de benzylidène-malononitrile [benzylidène-malononitrile (**1**), (4-chlorobenzylidène)-malononitrile (**2**), (4-hydroxybenzylidène)malononitrile (**3**) et (4(diméthylamino)benzylidène) malononitrile (**4**)] ont été fonctionnalisés, synthétisés et analysés par RMN 1H, FT-IR et UV-vis. Une étude des propriétés électrochimiques a été menée en utilisant la voltammétrie cyclique. La technique de génération de troisième harmonique a été utilisée pour analyser et évaluer la susceptibilité ($\chi_{THG}^{<3>}$) des propriétés optiques non linéaires cubiques sur des couches minces à 1064 nm. Des mesures de THG utilisant la technique des franges de Maker ont été utilisées pour analyser et évaluer le paramètre de susceptibilité $\chi^{<3>}$ de couches minces de PMMA avec des molécules incorporées.

Mots-clés : Sel de pyridinium, acier, méthodes électrochimiques, corrosion, benzyldenemalononitrile, optique non-linéaire, THG.

Abstract

In this work, two parts were studied: the effectiveness of corrosion protection of three pyridinium salts on steel (API 5L Gr.B) in a 0.5M H₂SO₄ solution. Gravimetric and electrochemical methods were used. We conducted investigations at different concentrations of the studied inhibitors and at the temperature of the experiment. The values of (IE%) determined from EIS of these inhibitors for different concentrations follow the order: A≈C>B and the most excellent inhibition efficiencies respectively at 5mM and all studied inhibitors are mixed-type. In addition, the adsorption of the inhibitor molecules on the steel surface is reliable on the Langmuir adsorption isotherm model and the adsorption mechanism occurs through the combination of three aspects of interactions (physisorption, chemisorptions and retro-donation). IE% values of A, B and C inhibitors determined from EIS increase very slightly with temperature; the protective properties are excellent even at 55 C°. The investigative study is completed by a theoretical calculation of some quantum chemical parameters using the program Gaussian09. The EI order determined from the experimental measurements is successfully supported by the surface analysis and the obtained results confirmed an excellent agreement between the potentiodynamic polarization, weight loss, EIS and the theoretical study.

The second part was devoted to the nonlinear optical properties of benzylidenemalononitrile derivatives with different substituents of electron donating groups. Four benzylidenemalononitrile derivatives [benzylidenemalononitrile (1), (4-chlorobenzylidene)malononitrile(2), (4-hydroxybenzylidene)malononitrile (3) and (4-dimethylamino)benzylidene)malononitrile (4)] were functionalized, synthesized and analyzed by H¹ NMR, FT-IR and UV-vis. A study of the electrochemical properties was conducted using cyclic voltammetry. The third harmonic generation technique was used to analyze and evaluate the susceptibility ($\chi_{THG}^{<3>}$) of cubic nonlinear optical properties on thin films at 1064 nm. THG measurements using the Maker fringe technique were used to analyze and evaluate the susceptibility parameter $\chi^{<3>}$ of PMMA thin films with embedded molecules.

Keywords: Pyridinium salt, steel, electrochemical methods, corrosion, benzylidenemalononitrile, nonlinear optical, THG.

ملخص:

في هذا العمل المؤلف من جزأين ،تم في الجزء الأول دراسة فعالية الحماية لثلاثة املاح ذات النواة البيريدينيوم ضد تآكل الفولاذ (API 5L Gr.B) في محلول H_2SO_4 0,5 مولاري . تم استخدام طريقة نقصان الكتلة و بعض الطرق الكهروكيميائية. أجرينا لتجارب بتركيزات مختلفة من المثبطات المدروسة وفي درجات حرارة مختلفة. قيم كفاءة التثبيط (%EI) المحددة من EIS لهذه المثبطات لمختلف التراكيز تتبع الترتيب التالي : $A < B \approx C$ وكفاءة التثبيط الأكثر تميزاً هي على التوالي عند 5 ملي مول وجميع المثبطات المدروسة هي مثبطات من النوع المختلط. من جهة اخرى قيم كفاءة التثبيط للمثبطات A و B و C المحددة من التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية تزداد بشكل طفيف للغاية مع زيادة درجة الحرارة. اكتملت الدراسة الاستقصائية بحساب نظري لبعض معاملات كيمياء الكم باستخدام برنامج Gaussian09. تم دعم ترتيب (%EI) المحدد من القياسات التجريبية بنجاح عن طريق تحليل السطح وأكدت النتائج التي تم الحصول عليها وجود اتفاق ممتاز بين الاستقطاب الديناميكي الفعال ، وفقدان الوزن ، و EIS والدراسة النظرية.

خصص الجزء الثاني للخواص الضوئية غير الخطية لمشتقات البنزليدين مالونونتريل تحتوي على مستبدلات مختلفة مانحة للإلكترون. تم تحضير أربعة مشتقات بنزليدين - مالونونتريل [بنزليدين - مالونونتريل (1) ، (4-كلورو بنزليدين) مالونونتريل (2) ، (4-هيدروكسي بنزليدين) مالونونتريل (3) و (4 ثنائي ميثيلامينو) بنزليدين) مالونونتريل (4)] و تحليلها بواسطة H^1 NMR و FT-IR و UV-vis. أجريت دراسة للخصائص الكهروكيميائية باستخدام مقياس الفولتميتر. تم استخدام تقنية التوليد التوافقي الثالث لتحليل وتقييم الحساسية ($\chi_{THG}^{<3>}$) للخصائص البصرية غير الخطية المكعبة على الطبقات الرقيقة عند 1064 نانومتر. تم استخدام قياسات THG باستخدام تقنية هامش (ماكر) لتحليل وتقييم معامل الحساسية $\chi^{<3>}$ للطبقات الرقيقة من (PMMA) مع الجزيئات المدمجة.

الكلمات المفتاحية: ملح بيريدينيوم، الفولاذ، الطرق الكهروكيميائية، ، تآكل، البنزليدين، ضوئية غير خطية ، قياسات THG.