جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'ordre :32/2024

Centre d'Etudes Doctorales « Sciences et Techniques et Sciences Médicales »
Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Noura ACHNINE

Pour l'obtention du grade de **Docteur en Chimie**

Discipline **: *Chimie***

Spécialité : ***Chimie-physique Appliquée***

Sous le thème

APPORT DE LA MODELISATION PAR DES CEE ET MOLECULAIRE A LA COMPREHENSION DU PROCESSUS D'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DOUX XC38 DANS HCl 1M & 5M : AVANTAGES ET LIMITATIONS

Soutenue publiquement, le 29/06/2024

Composition du jury :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Titre
Pr Abdelkrim OUAMMOU	PES	FSDM – FES	Président
Pr Laïla BEN ALLAL	PES	FST – TANGER	Rapporteur & Examinatrice
Pr Mohammed AMMARI	PES	FST – TANGER	Rapporteur & Examinateur
Pr Adil TOUIMI BENJELLOUN	PES	FSDM – FES	Rapporteur & Examinateur
Pr Zouhair LAKBAIBI	MCH	FP – SAFI	Examinateur
Pr Mohammed BENZAKOUR	PES	FSDM – FES	Examinateur
Pr Mohammed MCHARFI	PES	FSDM – FES	Examinateur
Pr Menana ELHALLAOUI	PES	FSDM – FES	Examinatrice
Pr Mouhcine SFAIRA	PES	FSDM – FES	Directeur de thèse

Laboratoire d'Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systemes – LIMAS
Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès
BP : 176-30000 Atlas- Fès- Maroc

Production scientifique à l'issue de ce travail

Publications

1. N. Achnine, M. Driouch, A. El Haloui, Z. Lakbaibi, El H. El Assiri, M. Kadiri, M. Sfaira, O. Dagdag, A. Berisha, B. El Ibrahimi, S. Kaya, L. Guo, A. Zarrouk.
   A critical view of computational chemistry methods in understanding corrosion inhibition of 6-chloro-2-phenylimidazo[1,2-b]pyridazine in 1M and 5M HCl.
   International Journal of Corrosion and Scale Inhibition 12 (2023) 888 – 912.
2. N. Achnine, M. Driouch, W. Niouri, M. Kadiri, E.H. El Assiri, A. Mousaif, A. Haoudi, A. Mazzah, M.Sfaira, S. Kaya, L. Guo, A. Zarrouk.
   Impact of carbon chain length on the adsorption kinetics of bis-mercapto-benzimidazole MB-Cn-MB (n= 2, 4, 6, 8,10) at the Q235-steel/1M Hcl interface
   International Journal of Corrosion and Scale Inhibition 12 (2023) 2441 – 2481.
3. M. Driouch, N. Achnine, A. EL Haloui, El H. EL Assiri, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, S. Kaya, A. Zarrouk
   Tyrosine as a novel potential stabilizer in an electroless Ni-P bath exempt of trisodium citrate as complexing agent: Chemical baths optimization and comparative study
   Chemical Data Collections 37 (2022) 100801
4. S. Aourabi, M. Driouch, M. Kadiri, N. Achnine, M. Sfaira, Fatima Mahjoubi
   Synergetic Effect between Phenolic Extracts of Ammi visnaga and Zea mays Formulation on the Corrosion of Mild Steel in 1 M HCl Solution. *Journal of Chemistry* 7 (2021) 1-10

Communications orales

1. N. Achnine, M. Driouch, El H. El Assiri, M. Sfaira, M. Benzakour, M. Ebn Touhami

C*onfortation de trois methodes pour l'etude du comportement inhibiteur à la corrosion du mercaptobenzimedazol sur substrat d'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M à 298 K*

La 10ème Rencontre Nationale d'Electrochimie, 18-19 Avril 2019 IFRANE – Maroc.

2. N. Achnine, M. Driouch, El H. El Assiri, M. Beniken, S. Aourabi, M. Kadiri, M. Sfaira, M. Benzakour, M. Ebn Touhami

Anticorrosion performance of 2 (prop-2-yn-1-ylsulfanyl) -1H-1,3-benzodiazole in molar hydrochloric acid

La 10ème Rencontre Nationale d'Electrochimie, 18-19 Avril 2019 IFRANE – Maroc.

3. M. Driouch, N. Achnine, W. Niouri, Z. Bensouda, El H. El Assiri, *A. El Halaoui,* M. Sfaira, M. Benzakour, M. Ebn Touhami, A. Mousaif

The EIS and Potentiodynamic Polarisation: (Tafel, Stern, Stern and Geary) study on bolaform surfactant MB-C6-MB as a mild steel corrosion in 1M hydrochloric acid solution

La 5ème Edition du Colloque International V3D: Valorisation des déchets pour un développement durable, 11-12 Mai, 2018, Fès – Maroc.

4. N. Achnine, M. Driouch, El H. El Assiri, M. Beniken, M. Sfaira, M. Benzakour, M. Ebn Touhami, A. Mousaif

The adsorption and corrosion inhibition of Mecaptobenzimidazole derivative denoted MBI on carbon steel surface in hydrochloric acid,

La 5ème Edition du Colloque International V3D: Valorisation des déchets pour un développement durable, 11-12 Mai, 2018, Fès - Maroc.

Résumé

Les travaux de recherche réalisés sont motivés par la volonté de remédier à nombre de lacunes et de controverses et de répondre à certaines questions qui surgissent dans la littérature contemporaine, liées à l'analyse et à l'interprétation des données de la SIE en mettant l'accent sur les limitations de la modélisation par des CEE et moléculaire. Notre choix s'est porté sur l'étude du pouvoir inhibiteur d'une molécule organique CP-IPZ, sur l'acier doux XC38 dans des milieux acides d'agressivités très différentes HCl 1M et 5M.

Pour ce faire, nous avons procédé à la minimisation des erreurs liées à la variabilité des échantillons et de la mesure (conception appropriée de la manipulation), à la validation des données pour identifier la gamme fréquentielle répondant aux exigences de la SIE exemptes d'erreurs de biais et stochastiques, et à l'exploitation des données par inspection graphique dans différents plans de représentation dont les limitations sont discutés de manière exhaustive. Ensuite, nous nous sommes investis dans la recherche de l'interconnexion électrique traduisant la réalité physique de l'interface électrochimique en tirant au clair les difficultés de son développement et son adaptation aux données expérimentales. Les régressions circulaires et linéaires sont utilisées, de manière réfléchie, pour la bonne initialisation et l'épargne de toute divergence de l'algorithme d'ajustement.

Par ailleurs, les approches théoriques auxquelles nous avons eu recours entre NBO, DFT, QTAIM, DM et MC n'ont désormais fourni que des informations limitées sur les propriétés intrinsèques et les interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique bien que l'agressivité du milieu soit prise en compte. En conséquence, elles ne peuvent être de grande utilité pour expliquer la différence de comportement d'inhibition du CP-IPZ dans du HCl 1M et 5M.

Mots clés : SIE, Modélisation, Corrosion, CEE, Structure d'erreurs, QTAIM, GTED, MC

Abstract

The research carried out is motivated by the desire to remedy a number of shortcomings and controversies, and to answer certain questions that have arisen in the contemporary literature, linked to the analysis and interpretation of EIS data, focusing on the limitations of EEC and molecular modeling. We chose to study the inhibiting power of an organic molecule, CP-IPZ, on mild steel XC38 in acid media of very different aggressivities, HCl 1M and 5M.

To this end, we have minimized the errors associated with sample and measurement variability (appropriate manipulation design), validated the data to identify the frequency range meeting EIS requirements free from bias and stochastic errors, and exploited the data by graphical inspection in different representation planes, the limitations of which are exhaustively discussed. Next, we set out to find the electrical interconnection that reflects the physical reality of the electrochemical interface, and to clarify the difficulties involved in developing it and adapting it to the experimental data. Circular and linear regressions are used, in a well-considered way, to ensure correct initialization and to avoid any divergence in the fitting algorithm.

On the other hand, the theoretical approaches we have used between NBO, DFT, QTAIM, DM and MC have now provided only limited information on the intrinsic properties and interactions between the inhibitor and the metal surface, although the aggressiveness of the medium is considered. Consequently, they cannot be of much use in explaining the difference in inhibition behavior of CP-IPZ in 1M and 5M HCl.

Keywords: EIS, Modeling, Corrosion, EEC, Error structure, QTAIM, GTED, MC & DM

Dédicace

En guise de reconnaissance et de grand amour, à travers ce travail, je voudrais rendre hommage à :

Mes chers parents,

Mes chères sœurs et mes chers frères,

Toute ma famille,

Tous ceux qui me sont chers.

Noura Achnine

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été menés essentiellement au Laboratoire d'Ingénierie, de Modélisation et d'Analyse des Systèmes (LIMAS) à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah–Fès.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, *Monsieur* ***Mouhcine SFAIRA*** Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah–Fès. Je souhaite lui exprimer ma plus profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et, surtout, pour avoir partagé ses connaissances, son expérience et sa perspicacité dont j'ai bénéficié au cours de nos nombreuses discussions. Je tiens à lui assurer mon respect et ma sincérité pour sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité permanente, ses encouragements et sa contribution significative à la préparation de cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Abdelkarim OUAMMOU, Pr à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès, d'avoir bien voulu accepter de présider cet honorable jury de cette thèse. Je tiens également à le remercier d'avoir pris sur son temps pour m'honorer de sa présence et ce, malgré son emploi du temps très chargé.

J'exprime également ma profonde et respectueuse gratitude à Messieurs Adil TOUIMI BENJELLOUN, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah–Fès, à Mme Laila BENALLAL et à Monsieur Mohammed AMMARI Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Abdelmalek Saadi–TANGER, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je voudrais aussi exprimer toute ma gratitude à Monsieurs, Mohammed BENZAKOUR, Mohammed Mcharfi et Mme Manana Elhalaoui, Professeurs à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah–Fès, ainsi qu'à Monsieur Zouhair lakbaibi

Remerciements

Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Safi, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à cet honorable Jury.

Je désire aussi exprimer toute ma reconnaissance au ***Docteur Majid Driouch*** pour son soutien indéfectible et ses conseils éclairés, qui ont été déterminants dans la réalisation de ma thèse de doctorat. Son expertise, sa disponibilité et son dévouement ont considérablement enrichi la qualité de mes recherches. En tant que mentor exceptionnel, son apport a été inestimable, et je lui suis profondément reconnaissante pour le temps et l'énergie qu'il a généreusement consacrés à m'accompagner tout au long de cette aventure académique.

Enfin, je veux remercier tous mes collègues de l'équipe LIMAS « *Laboratoire Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes* » de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah–Fès. Surtout le docteur *El Hassan EL ASSIRI*, le docteur *Ali EL HALOUI*, pour leur soutien indéfectible, leurs aides et leurs encouragements, tout au long de la préparation de ce travail.

Liste des Figures

Figure 1.Représentation schématique du principe d'une fonction de transfert..... 10

Figure 2. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. 11

Figure 3. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist [19]. 13

Figure 4. Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode [19]. 13

Figure 5. Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode [19], à comparer à la Figure 4 14

Figure 6. Détermination du paramètre n à partir de la pente de la courbe dans la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques 15

Figure 7. Tracé du rapport Q_{eff}/Q_{dc} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques [19]. 16

Figure 8. Représentation conventionnelle etgraphes de l'impédance d'une résistance R. {R=10Ω} 17

Figure 9. Représentation conventionnelle et graphes de l'impédance d'un condensateur C. paramétrage des diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist et de Bode en logarithme décimal de la fréquence (C=1F)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 10. Représentation conventionnelle et graphes de l'impédance d'une inductance L. Paramétrage des diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist et de Bode en logarithme décimal de la fréquence (L=1H) 18

Figure 11. Représentation schématique et graphe de l'impédance de Warburg classique. Paramétrage des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist en logarithme décimal de la fréquence $\sigma = 1\ \Omega\ .s^{-0.5}$ 19

Figure 12. Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [34]. 25

Figure 13. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : {a} électrode bloquante idéalement polarisable, {b} électrode bloquante avec comportement CPE, {c} électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, {d} modèle de Randles et {e} modèle du film de peinture [36]. 29

Figure 14. Déphasage α observé dans le plan de Nyquist : {a} Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, {b} Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques. 30

Liste des Figures

Figure 15. Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface. ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 16. Déphasages (α_1, α_2)observés au niveau des deux boucles : {a} boucle à haute fréquence attribuée à la formation du film, {b} boucle à basse fréquence correspondant au transfert de charge 31

Figure 17. {a,b,c,d} : Evolution de E_{WE} vs. Temps et {f} : |Z| des mesures 02-PEIS et 03-PEIS en fonction du temps 105

Figure 18 : Evaluation de la stationnarité par comparaison des mesures successives 02-PEIS et 03-PEIS dans le plan complexe et dans le tracées de Freq vs. Temps pour les interfaces XC38/HCl 1M + Cien mol L^{-1} de CP-IPZ 110

Figure 19. Les données de la mesure 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1M + Ci en mol L-1 de CP-IPZ avec (Ci= 0 ; 10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ;10^{-3} M), représentées dans les plans Nyquist, Bode, Betova et dans le tracé de |-Im{Z}| vs. fréquence avec un espacement logarithmique. 112

Figure 20 illustrations des résultats de la régression circulaire aveugle appliquée aux données 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1,0 M + {Ci mol L^{-1} de CP-IPZ}, exemptes de données corrompues par les erreurs 131

Figure 21. Les résultats de la Figure 4, avec un zoom sur les HF pour illustrer l'inconvénient majeur du plan de Nyquist et de la régression circulaire aveugle. 134

Figure 22. Illustrations des résultats de la régression circulaire appliquée aux données de la 02-PEIS, relative aux différentes interfaces, pour ajuster correctement la région HF. 136

Figure 23. Illustration de l'estimation de l'exposant du CPE à partir du diagramme de Bode corrigé de la résistance de l'électrolyte aux HFs. 141

Figure 24. Illustration de l'estimation de l'exposant n du CPE par régression linéaire des données log|-Im {Z}|vs. log f aux HFs. 144

Figure 25. Schémas de circuits électriques équivalents proposés pour l'ajustement des données des différentes interfaces étudiées 147

Figure 26 Ajustement des données de la mesure 02_PEIS relative aux interfaces XC38/HCl 1M + {Ci mol L^{-1} de CP-IPZ} moyennant les circuits $L+R_s+CPE-1/R_1$ et $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$ 151

Figure 27. E.R.N.% des différentes composantes de l'impédance relatives à l'ajustement des données de la réponse 02-PEIS moyennant le circuit $L+R_s+CPE-1/R_1$ reporté dans la Figure 10. 153

Liste des Figures

Figure 28. E.R.N.% des différentes composantes de l'impédance relatives à l'ajustement des données de la réponse 02-PEIS moyennant le circuit L+R_s+CPE-1/{R_1+CPE-2/R_2} reporté dans la Figure 10. 155

Figure 29. Valeurs de charges partielles de chaque atome de l'inhibiteur CP-IPZ. 180

Figure 30. Diagramme de distribution des micro-espèces de CP-IPZ à T = 298 K et à différents pH du milieu. 181

Figure 31. Structure de la forme majoritairement protonée de l'inhibiteur CP-IPZ à pH=0. 182

Figure 32. Valeur de la charge partielle de chaque atome du CP-IPZH 182

Figure 33. Valeurs de la répartition des charges (entre parenthèses) autour des faces atomiques de l'inhibiteur CP-IPZH, obtenues par l'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBOA). 185

Figure 34. Représentation graphique des valeurs EPF et NPF du CP-IPZ et des valeurs NPF et CD du CP-IPZH. 187

Figure 35. Valeurs NBED sur les principaux atomes des deux formes de CP-IPZ et CP-IPZH 188

Figure 36. Illustration graphique de la NBED sur les principaux atomes des deux formes CP-IPZ et CP-IPZH 189

Figure 37. Structures des états de transition calculées par DFT/B3LYP-GD3 pour tous les complexes possibles. La distance inhibiteur-surface est calculée en Å ; GEDT : transfert global de densité électronique. ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 38. Illustration graphique des trois possibilités de complexation. 193

Figure 39. Les configurations et positions d'adsorption des formes neutres (CP-IPZ) et protonées (CP-IPZ-H) des inhibiteurs ont été adoptées avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110). 195

Figure 40. La configuration d'adsorption à l'équilibre des formes d'inhibiteurs CP-IPZ (neutre) et CP-IPZ-H (protoné) a été adoptée avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110), obtenue par DM. 195

Figure 41. Les courbes de distribution de l'énergie d'adsorption pour les formes d'inhibiteurs neutres (CP-IPZ) et protonés (CP-IPZ-H) ont été adoptées avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110), obtenues par MC. 196

Figure 42. RDF des atomes N et Cl des formes neutres et protonées ont été adoptées avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110), obtenus par MD. 198

Liste des Tableaux

Tableau 1. Paramétrage setting de la manipulation E_{ocp} vs. Temps 102

Tableau 2. Paramétrage setting des mesures (PEIS).....102

Tableau 3. Données quantitatives obtenues par inspection visuelle des plans de Nyquist et de Bode relatives aux interfaces électrochimiques XC38 / HCl 1 M + C_i (mol L^{-1}) de CP-IPZ..115

Tableau 4. Paramètres électrochimiques évalués par ajustement circulaire de l'ensemble des données 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1,0 M + {Ci mol L^{-1} du CP-IPZ}, exemptes de données corrompues par des erreurs.....132

Tableau 5. Paramètres électrochimiques évalués par une meilleure régression circulaire des données HF de la 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1,0 M + {Ci mol L^{-1} du CP-IPZ}, exemptes d d'artefact de mesure. 137

Tableau 6. Exposant n du CPE estimé au moyen des diagrammes de Bode corrigés de la résistance d'électrolyte.....142

Tableau 7. Exposant n du CPE estimé au moyen des diagrammes log|-Im{Z}| vs. logf pour toutes les interfaces étudiées 145

Tableau 8. Paramètres physiques obtenus à partir de l'ajustement des données des interfaces XC38/HCl 1M + {C_i mol L^{-1} de CP-IPZ} par les circuits L+R_s+CPE-1/R_1 et L+R_s+CPE-1/{R_1+CPE-2/R_2} à l'aide du logiciel Z-View. 156

Tableau 9. Fonctions de Parr calculées EPF et NPF (pour CP-IPZ) et NPF (pour CP-IPZH)… 186

Tableau 10. Calcul B3LYP/6-311G++(2d,2p)/LanL2DZ pour l'énergie libre (G) et GD3-B3LYP/6-311G++(2d,2p)/LanL2DZ pour les énergies d'activation (Ga) des TS conduisant aux complexes correspondants.....192

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation / Symbole	*Signification*
E_{corr}	*Potentiel de corrosion*
E_{OCP}	*Potentiel pris par l'électrode de travail en circuit ouvert*
CP-IPZ	*6-chloro-2-phénylimidazo[1'2-b]pyridazine*
CEE	*Circuit électrique équivalent*
C_{dl}	*Capacité de la double couche*
R_{ct}	*Résistance de transfert de charges*
R_s	*Résistance de la solution*
R_p	*Résistance de polarisation*
L	*Inductance*
C	*Capacitance*
Z	*Impédance*
Re{Z}	*Partie réelle de l'impédance*
Im{Z}	*Partie imaginaire de l'impédance*
E.R.N.	*Erreurs Résiduelles Normalisées*
SIE	*Spectroscopie d'impédance électrochimique*
CPE	*Constant Phase Element*
PEIS	*Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy*
EVT	*Potential vs. Time*
CNLS	*Non-linear least squares complex*
DFT	*Théorie de la fonctionnelle de la densité*
NBO	*Théorie des orbitales naturelles de liaison*
QTAIM	*Théorie quantique atomique dans les molécules*
GEDT	*Transfert global de densité électronique*
TS	*Etat de transition*
MD	*Dynamique moléculaire*
MC	*Monte Carlo*

Table des matières

Production scientifique à l'issu de ce travail I

Résumé iii

Abstact iv

Dédicace v

Remerciements vi

Liste des Figures viii

Liste des Tableaux xi

LISTE DES ABREVIATIONS xii

Table des matières xiii

Introduction générale 1

..... 7

CHAPITRE I : Spectroscopie d'impédance : Principe- Exigences-structure d'erreurs -Modélisation par des CEE 7

I. HISTORIQUE 8

II. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE) 9

III. REPRESENTATION DES DONNEES DE LA SIE 12

III.1. Représentations conventionnelles 12

III.2. Autres types de représentation 13

IV. BASES ELECTRONIQUES DES IMPEDANCES 16

IV.1. Impédances de composants électriques 16

IV.2. Impédances de composants électrochimiques 19

V. L'ELEMENT A PHASE CONSTANTE CPE 21

V.1. Définition et ses différentes expressions de l'impédance 21

V.2. Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE 22

VI. IMPEDANCE DE DIFFERENTS PHENOMENES POUVANT SE PRODUIRE A L'INTERFACE ELECTRODE/ELECTROLYTE 24

VIII. UTILISATION DES SCHEMAS ELECTRIQUES EQUIVALENTS 27

IX. SIE APPLIQUEE AUX ETUDES DES INHIBITEURS DE LA CORROSION 30

Table des matières

X. LIMITATIONS DE LA SIE 32
XI. EXIGENCES DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE 32
XI.1. Linéarité 32
XI.2. Stabilité 34
XI.3. Causalité 34
XI.4. Finitude 34
XII. STRUCTURE D'ERREURS POUR LES MESURES D'IMPEDANCE 34
XII.1. Erreurs stochastiques 35
XII.2. Erreurs de biais {Artefacts instrumentaux & non-stationnaire} 36
XII.3. Procédures d'ajustement et ambigüités 37
XII.4. Ambiguïtés liées à l'identification d'un modèle 38
XII.5. Processus de développement d'un modèle 39
XII.6. Approches expérimentales pour la vérification d'un modèle 40
XII.7. Approche statistique pour la caractérisation d'une mesure 40
XII.8. Approximations par les moindres carrés non linéaires complexes CNLS 41
REFERENCES – CHAPITRE I 45
CHAPITRE II : Modélisation moléculaire des Inhibiteurs : Méthodes, paramètres, pièges 51
I. INTRODUCTION 52
II. METHODES ET PARAMETRES DE LA CHIMIE QUANTIQUE 54
II.1 Paramètres de la chimie quantique 54
II.1.2. Energies des orbitales moléculaires 55
II.1.3. Moment dipolaire (μ) 56
II.1.4. Energie totale 56
II.1.5. Électronégativité et dureté chimique et bien d'autres 56
II.2. Méthodes semi-empiriques 59
II.2.1. MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) 60
II.2.2. AM1 (Austin model 1) 60
II.2.3. PM3 (parameterized model number 3) 60
II.2.4. Inhibiteurs de corrosions étudiés par des méthodes semi-empiriques 61
II.3. Koopmans' theorem in Hartee–Fock theory 64
II.4. Méthodes ab initio et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 64

Table des matières

II.4.1. Inhibiteurs de corrosion étudiés par des méthodes ab initio et DFT 65
II.5. Pièges associes aux paramètres électroniques moléculaires 66
II.5.1. ΔN comme estimation du transfert de charge entre l'adsorbat et la surface métallique ... 66
II.5.2. Estimations inappropriées du χ^{metal} 68
II.5.3. La règle "ΔN < 3,6" et son inadéquation 69
II.5.4. Pièges liés aux HOMO-LUMO 69
II.5.5. Tabulation des énergies totales 69
II.5.6. Attribution d'une signification à l'énergie totale 70
II.5.7. Pièges concernant les corrélations entre les paramètres calculés et l'EI expérimentale 70
II.5.8. Problèmes de convergence et différences non significatives 71
II.5.9. Erreur de catégorie DFT vs. DM 71
II.5.10. Confusion entre la dynamique moléculaire et les simulations de Monte Carlo 72
II.5.11. Questions liées au DM 73
II.5.12. Estimations de l'énergie d'adsorption 73
II.5.13. Physisorption où chimisorption? 73
III. CONCLUSION 75
REFERENCES : CHAPITRE II 77
..... 92
Chapitre III : Stratégie clé de développement d'un CEE pour une modélisation appropriée des interfaces électrochimiques XC38/HCl 1 M 92
I. INTRODUCTION 93
II. PRINCIPE ET EXIGENCES DE BASE POUR L'OBTENTION DE DONNEES SIE VALIDES 96
III. TECHNIQUES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 98
III.1. Matériels et préparations 98
III.2. Structure de l'erreur 99
III.3. Conception de la mesure 101
III.4. Paramétrage des mesures 101
IV- EVALUATION DE LA CONSISTANCE DES DONNEES EXPERIMENTALES 104
IV.1. Vérification de la stationnarité du système par le suivi de l'évolution de EVT = f(t) 104
IV.2. Identification des données exemptes d'erreurs de biais (ε_{ns} et ε_{ins}) 107
V. IDENTIFICATION DES PROCESSUS DES INTERFACES XC38/HCl 1M + C_i {*mol L-1*} EN CP-IPZ 111

Table des matières

V.1. Analyse qualitative et quantitative par inspection visuelle des plans de représentations .. 111

V.1.1 Analyse qualitative – Dénombrement et nature des étapes du processus interfacial..... 111

V.1.2. Analyse quantitative - Estimation de R_p et du pouvoir inhibiteur de CP-IPZ..... 114

V.2. Modélisation de l'interface par des CEEs – Avantages et ambiguïtés..... 118

V.2.1. Ambiguïtés liées au développement et l'adaptation d'un CEE aux données 118

V.2.2. Développement d'un CEE des interfaces XC38/ HCl 1M+ Ci {mol L^{-1}} de CP-IPZ..... 121

V.2.3. Estimation de certains paramètres sans avoir recours aux CEEs 128

V.2.3.2. Aperçu sur l'inconvénient d'utilisation du plan de Bode pour l'estimation de l'exposant du CPE 138

V.2.3.3 Apport de la régression linéaire à la détermination des exposants de CPE 139

V.2.4. Modélisation et ajustement des données par les CEE approprié – limitation des modèles simples..... 145

VI. CONCLUSION..... 162

REFERENCES – CHAPITRE III..... 164

CHAPITRE IV : Vision critique des méthodes de la chimie computationnelle dans la compréhension du processus d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par CP-IPZ dans HCl 1M & 5M..... 172

I. INTRODUCTION 173

II. DÉTAILS DU CALCUL..... 176

II.1. Calcul de la charge partielle à l'aide du logiciel Marvin sketch. 176

II.2. Procédure de calcul théorique..... 176

II.3. Procédure de simulation MC et DM..... 178

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 179

III.1. Étude de l'approche in silico..... 179

III.2. Résultats théoriques..... 183

III.2.1. Comportement de réactivité locale du CP-IPZH..... 184

III.2.2. Étude GEDT au niveau de l'état de transition..... 189

III.2.3. Aspect cinétique de la complexation du Fe 191

III.3. Résultats des simulations MC et DM..... 194

III.3.1. Fonction de distribution radiale (RDF) 197

IV. CONCLUSION..... 200

REFERENCES – CHAPITRE IV 203

Conclusion générale..... 208

Table des matières

Introduction générale

L'étude et la maitrise des processus d'inhibition de la corrosion de l'acier par des inhibiteurs organiques constitue un tournant incontournable pour une meilleure protection et une durabilité fiable des structures métalliques dans divers environnements industriels. Dans cette optique, l'utilisation de la modélisation, par des circuits électriques équivalents, des données de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet d'analyser les réponses électrochimiques complexes et offre une approche prometteuse, à un niveau quantitatif, pour élucider les processus électrochimiques sous-jacents.

Cependant, le développement et l'application de tels modèles ne sont pas sans défis. L'une des principales difficultés réside dans le développement de modèles de circuits électriques équivalents qui représentent fidèlement les processus électrochimiques complexes observés lors de la corrosion et de son inhibition. La diversité des phénomènes impliqués, tels que la formation de films d'inhibiteurs, les réactions de transfert de charges et les processus de diffusion, nécessite une sélection judicieuse des composants du circuit et une paramétrisation précise afind'obtenir des résultats significatifs. De plus, l'impact de la structure d'erreurs, comprenant des erreurs de biais et des erreurs stochastiques, pose un défi supplémentaire dans le choix du modèle approprié. Les erreurs de biais, résultant de limitations instrumentales, de perturbations externes ou de la non-stationnarité du système, peuvent aisément fausser les résultats de la modélisation à défaut de leur identification et de leur pris en compte, et ainsi introduire des distorsions significatives dans les données et par conséquent influencer la capacité du modèle à représenter avec précision les processus réels. De même, les erreurs stochastiques, résultant de la variabilité intrinsèque des mesures expérimentales, peuvent compliquer l'estimation des paramètres du modèle et introduire des incertitudes dans les prédictions et nécessitent, en conséquence, une approche robuste pour la prise en compte dans la modélisation.

Par ailleurs, les problèmes d'ajustement du modèle aux données constituent également une préoccupation majeure. En effet, une initialisation arbitraire des paramètres du modèle peut entraîner une convergence vers des solutions dépourvues de sens physiques ou non représentatives, voire une divergence de l'algorithme, compromettant ainsi la validité des résultats. De plus, la pondération des différentes composantes de l'impédance pour tenir compte de leur importance relative peut influencer les performances du modèle et la précision de l'interprétation avancée des résultats expérimentaux.

Pour bilanter, on peut avancer que bien que la modélisation des données de la spectroscopie d'impédance, par des circuits électriques équivalents, offre un potentiel considérable pour l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion, elle est désormais confrontée à plusieurs défis techniques et méthodologiques. Une compréhension approfondie de ces difficultés est essentielle pour garantir la fiabilité et la pertinence des résultats obtenus, ainsi que pour favoriser de futures avancées dans ce domaine crucial de la science des matériaux.

Sur un autre registre, la modélisation moléculaire et la dynamique moléculaire constituent des outils puissants pour comprendre et prédire les mécanismes d'inhibition de la corrosion. Leur combinaison avec des approches expérimentales peut ouvrir la voie à des avancées significatives dans la lutte contre la corrosion, contribuant ainsi à assurer la durabilité et la sécurité des infrastructures et des équipements dans divers secteurs industriels.

Il convient de préciser que les approches de la mécanique quantique, appliquées aux molécules isolées, ne tiennent pas compte de la nature du milieu corrosif (composition, concentration…) et de ses effets (solvatation…) et des interactions avec la surface métallique. Certaines méthodes théoriques permettent d'incorporer les effets du solvant implicitement en utilisant des modèles de continuum polarisable ou de potentiels électrostatiques. Cependant, ces approches ne peuvent pas tenir compte de la composition et la concentration du milieu corrosif auxquelles s'ajoutent les caractéristiques de la surface métallique, telles que sa

composition chimique, sa rugosité et sa charge électrique, bien qu'elles jouent un rôle crucial dans l'efficacité inhibitrice et le mécanisme d'inhibition. En outre, les calculs de mécanique quantique fournissent une image statique des propriétés électroniques d'une molécule alors que le mécanisme d'inhibition de la corrosion implique des processus dynamiques, tels que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, la formation de films protecteurs, les réactions électrochimiques, etc.

Ces processus nécessitent des simulations de dynamique moléculaire qui vont au-delà des calculs des propriétés électronique et structurale. En outre, les interfaces entre la surface métallique, l'électrolyte et l'inhibiteur sont nettement complexes pour être modélisées de manière précise en utilisant uniquement des approches de la mécanique quantique. Des méthodes supplémentaires, telle l'approche Monte Carlo MC, sont donc nécessaires pour représenter les interactions interfaciales de manière réaliste.

Malgré ces limitations, les calculs de mécanique quantique peuvent encore fournir des informations précieuses sur les propriétés électroniques des molécules d'inhibiteur et contribuer à une compréhension plus approfondie du mécanisme d'inhibition de la corrosion. Cependant, une approche intégrée combinant des calculs de mécanique quantique avec des simulations de dynamique moléculaire et des méthodes empiriques peut être nécessaire pour une étude complète du phénomène.

Les approches théoriques reposent souvent sur des approximations et des modèles simplifiés pour rendre les calculs plus réalisables en optimisant le temps de calcul. Ces approximations peuvent ne pas capturer tous les détails et les interactions complexes du système étudié, ce qui peut conduire à des résultats moins précis ou à des simplifications excessives de la réalité. Il est important de garder à l'esprit ces limitations conceptuelles lors de l'interprétation des résultats théoriques. Les approches théoriques doivent être utilisées avec soin et de manière

complémentaire à des données expérimentales pour obtenir une compréhension approfondie des systèmes chimiques étudiés.

Les simulations de dynamique moléculaire peuvent être utilisées pour étudier l'adsorption d'un inhibiteur en présence de différentes concentrations de milieu corrosif. En modifiant la concentration des espèces électroactives dans la solution, il est possible de simuler l'effet de la concentration sur l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier. Cela permet d'obtenir des informations sur la dépendance de l'adsorption vis-à-vis de la concentration.

La structure de ce mémoire de thèse traduit la démarche suivante :

Le chapitre premier décrit de manière exhaustive le principe de la technique SIE, ses différents plans de représentations, les bases électroniques des impédances des éléments de circuits électriques et de leur interconnexion, ainsi que la structure d'erreurs et la régression non linéaire complexe.

Le deuxième chapitre retrace de manière concise diverses méthodes et paramètres de la chimie quantique les plus utilisés pour modéliser les inhibiteurs de corrosion organiques au niveau moléculaire. Ensuite, nous avons passé en revue les résultats de quelques travaux de recherche, à l'instar de l'utilisation des méthodes quantiques dans le domaine de l'inhibition de la corrosion. Enfin, nous avons tiré au clair certains défis de la modélisation de l'adsorption des inhibiteurs aussi bien que quelques limitations qui lui sont associées.

Le troisième chapitre traduit une philosophie de la SIE qui intègre l'observation expérimentale, l'analyse des erreurs et le développement de modèles. Cette approche diffère de la démarche conventionnelle et systématique basée sur l'ajustement direct du modèle aux données. Il s'agit, en fait, d'une construction et d'un développement séquentiel inhabituel de modèles pour les spectres d'impédance électrochimique. La conduite à tenir consiste à (i) mettre l'accent sur la bonne conception expérimentale (préparations de la solution et du substrat et le paramétrage setting), (ii) à valider les données, (iii) à identifier le nombre et la

nature des phénomènes physicochimiques prenant part au niveau de l'interface étudiée, et puis estimer les paramètres qui caractérisent les processus par inspection visuelle des différents plans de représentation et par application des régressions circulaire et linéaire aux données pour guider la sélection du modèle le plus approprié, (iv) à se servir de l'analyse de la structure d'erreurs et enfin (v) à initialiser judicieusement les paramètres pour éclairer la stratégie de régression.

Contrairement à la majorité des travaux de la littérature, les avantages et les inconvénients de chaque étape de la procédure d'analyse et d'interprétation des données de la SIE feront l'objet d'une discussion exhaustive.

Le quatrième et dernier chapitre porte sur une étude théorique tout mettant de l'avant la prise en compte et la vérification de la stabilité, en fonction du pH, de la molécule d'inhibiteur étudiée CP-IPZ au moyen d'une étude de Marvin sketch. Puis, l'utilisation de trois approches théoriques (DFT), la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO) et la théorie quantique atomique dans les molécules (QTAIM) pour comprendre et prédire le comportement CP-IPZ, sa réactivité et ses propriétés chimiques. En outre, et afin de prendre en compte l'interaction de l'inhibiteur avec la surface de l'acier pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons tenté d'étudier la propriété du transfert global de densité électronique GEDT au niveau de l'état de transition (TS). De plus, nous avons mis en évidence l'effet de la nature et de la concentration de la solution corrosive et l'aspect dynamique du processus d'adsorption de l'inhibiteurCP-IPZ sur la surface de l'acier et de prédire ses propriétés d'adsorption. Des simulations de MD et MC ont aussi été effectuées et les résultats dégagés sont interprétés de manière critique.

Une conclusion générale couronne le travail avec des perspectives.

CHAPITRE I : Spectroscopie d'impédance : Principe-Exigences-structure d'erreurs -Modélisation par des CEE

CHAPITRE I

I. HISTORIQUE

L'histoire de la spectroscopie d'impédance électrochimique a été abordée par un certain nombre d'auteurs. Macdonald [1] a fait valoir que l'histoire de la spectroscopie d'impédance électrochimique commence à juste titre avec les bases de la théorie des systèmes linéaires posées par Heaviside [2, 3] à la fin du XIXe siècle comme moyen de mesurer la résistance des électrolytes avec une plus grande précision. Selon Gabrielli [4], le domaine de l'impédance commence en 1869 avec les travaux de Kohlrausch [5], qui a utilisé la spectroscopie d'impédance pour mesurer la résistance des électrolytes avec une plus grande précision. Tribollet et Orazem [6] ont suggéré que le domaine a commencé en 1894 avec les travaux de Nernst [7], qui a utilisé la spectroscopie d'impédance pour mesurer les constantes diélectriques des électrolytes. Au début, de nombreux efforts ont été déployés pour établir la science de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Par exemple, l'influence du transfert de masse sur l'impédance a été étudiée par Warburg [8, 9] à la fin du XIXe siècle.

En 1947, Randles [10] a présenté un modèle de réaction électrochimique influencée par le transfert de masse qui prolongeait les travaux de Warburg. En 1951, Gerischer [11] a présenté un modèle pour l'impédance des réactions hétérogènes influencées par le transfert de masse et des réactions homogènes. Gerischer et Mehl [12] ont développé un modèle pour la réponse d'impédance qui, en tenant compte du couplage des étapes de Volmer et de Heyrovsky dans la réaction d'évolution de l'hydrogène, a permis d'obtenir des résultats suivant lesquelles les boucles inductives dans la partie basse fréquence du spectre ont été expliquées. Epelboin et Loric [13] ont abordé le rôle des intermédiaires de réaction dans l'apparition des boucles inductives à basse fréquence. Les modèles cinétiques tenant compte des intermédiaires de réaction ont été abordés plus en détail dans les publications d'Armstrong *et al.* [14] et d'Epelboin *et al.* [15]. L'influence de la géométrie des électrodes a été étudiée par de Levie [16],

qui a développé des modèles de ligne de transmission pour la réponse d'impédance des électrodes poreuses et rugueuses. Newman [17] a montré que la distribution non uniforme du courant et du potentiel des électrodes en forme de disque peut entraîner une dispersion de la constante de temps aux hautes fréquences.

Levart et Schuhmann [18] ont développé un modèle pour l'impédance de diffusion d'un disque rotatif qui tient compte de l'influence des réactions chimiques homogènes. Ces premiers travaux constituent une base qui permet à la spectroscopie d'impédance de fournir des informations quantitatives sur les systèmes électrochimiques qui ne peuvent être obtenues facilement par d'autres moyens.

La technique est in situ et, si elle est utilisée correctement, et elle est non invasive. L'interprétation, cependant, nécessite une compréhension de la structure des erreurs et un modèle mathématique qui rend compte de la physique et des mécanismes de réaction. Pourtant, aujourd'hui, la spectroscopie d'impédance, bien qu'omniprésente, ne fait pas appel à l'analyse sophistiquée nécessaire pour extraire toutes les informations que la technique peut fournir. La spectroscopie d'impédance électrochimique est largement utilisée pour fournir des informations sur les systèmes électrochimiques, mais l'analyse se limite trop souvent à la régression d'analogues de circuits électriques.

II. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire qui permet de fournir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe repose sur la mesure d'une fonction de transfert à la suite de la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est

soumis à une perturbation *x(t)* (Figure 1). Les deux signaux *x(t)* et *y(t)* sont alors reliés par une fonction de transfert H(ω) telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega)\,X(\omega) \qquad \{1\}$$

X(ω) et Y (ω) étant respectivement les transformées de Fourier de x(t) et y(t).

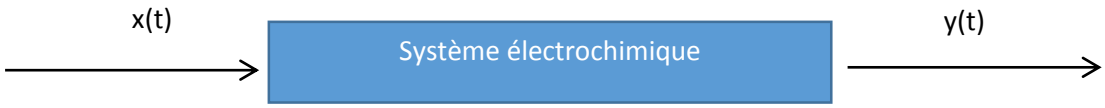


Figure 1. Représentation schématique du principe d'une fonction de transfert.

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

Dans le cadre des études électrochimiques transitoires, il est possible d'adopter soit le mode potentiostatique ou galvanostatique pour perturber le système étudié :

Dans le cas du mode potentiostatique (*PEIS*: *Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy*), $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un état stationnaire définie par un potentiel choisi E_0 et un courant I_0, alors que $\Delta I(\omega)$ c'est la réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation du système étudié qui se superpose alors au courant continu de polarisation I_0, avec un déphasage ϕ entre $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$.

Les expressions globales de la tension imposée et du courant mesuré sont données par les équations suivantes (2 & 3) :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E|\sin(\omega t) \qquad \{2\}$$

$$I(t) = I_0 + |\Delta I|\sin(\omega t + \phi) \qquad \{3\}$$

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

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance électrochimique autour du point de fonctionnement (E_0, I_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation $\Delta E(\omega)$ et la réponse associée $\Delta I(\omega)$ (Figure 2).

$$Z(j\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \{4\}$$

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

$$Z(j\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \text{ où } Z(j\omega) = \mathrm{Re}\{Z(\omega)\} + j\,\mathrm{Im}\{Z(\omega)\} \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad \{5\}$$

Avec

$|Z(\omega)|$: Le module de l'impédance / Ω.cm^2

$\phi(\omega)$: Le déphasage entre le courant et le potentiel / °

$\mathrm{Re}\{Z(\omega)\}$: La partie réelle de l'impédance / Ω.cm^2

$\mathrm{Im}\{Z(\omega)\}$: La partie imaginaire de l'impédance / Ω.cm^2

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

$$|Z| = ([Im\{Z\}]^2 + [Re\{Z\}]^2)^{0.5} \quad \{6\}$$

$$\Phi\{Z\} = atan(Im\{Z\}/[Re\{Z\}]) \quad \{7\}$$

$$Re\{Z(\omega)\} = |Z(\omega)|cos\phi \;\&\; Im\{Z(\omega)\} = |Z(\omega)|sin\phi \quad \{8\}$$

Dans le cas du mode galvanostatique : c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

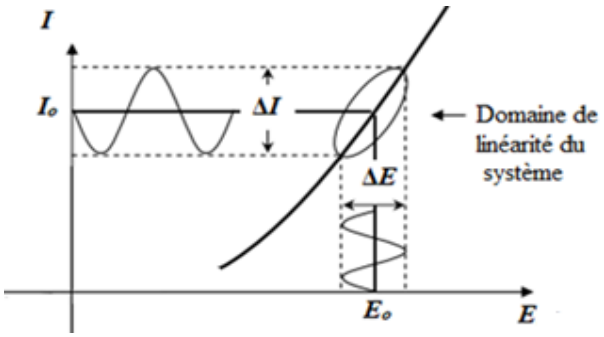


Figure 2. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure 2).

III. REPRESENTATION DES DONNEES DE LA SIE

III.1. Représentations conventionnelles

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $\mathrm{Re}\{Z\}$ en abscisse et $-\mathrm{Im}\{Z\}$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z(\omega)|$ représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats aux hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète, du domaine de fréquences, tout en étant moins illustrative pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique tirés d'un article écrit par Orazem *et al.* [19] sont donnés sur la Figure 3, dans le plan complexe de Nyquist et sur la Figure 4 selon la représentation de Bode.

III.2. Autres types de représentation

En 2006, Orazem *et al.* [19] ont proposé d'autres possibilités pour tracer les diagrammes d'impédance. Ces représentations ont pour but d'extraire facilement certains paramètres sans avoir recours à l'ajustement des spectres par des circuits électriques équivalents. Toutefois, quand l'utilisation des circuits équivalents s'avère utile, cela permet de fixer un certain nombre de paramètres, ce qui limite le nombre d'inconnus et facilite par là-même l'ajustement des spectres. Pour illustrer chacune de ces nouvelles formes de représentation, les diagrammes présentés sur les Figures 3 et 4 ont été repris et traités en conséquence.

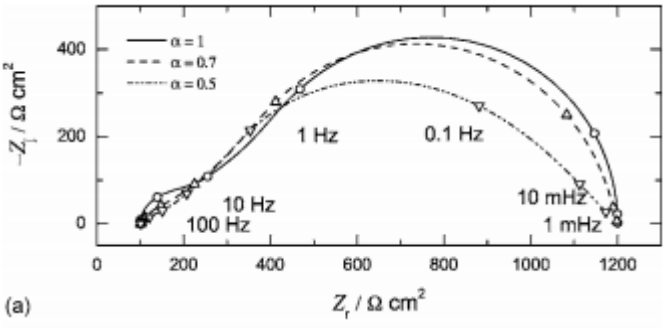


Figure 3. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist [19].

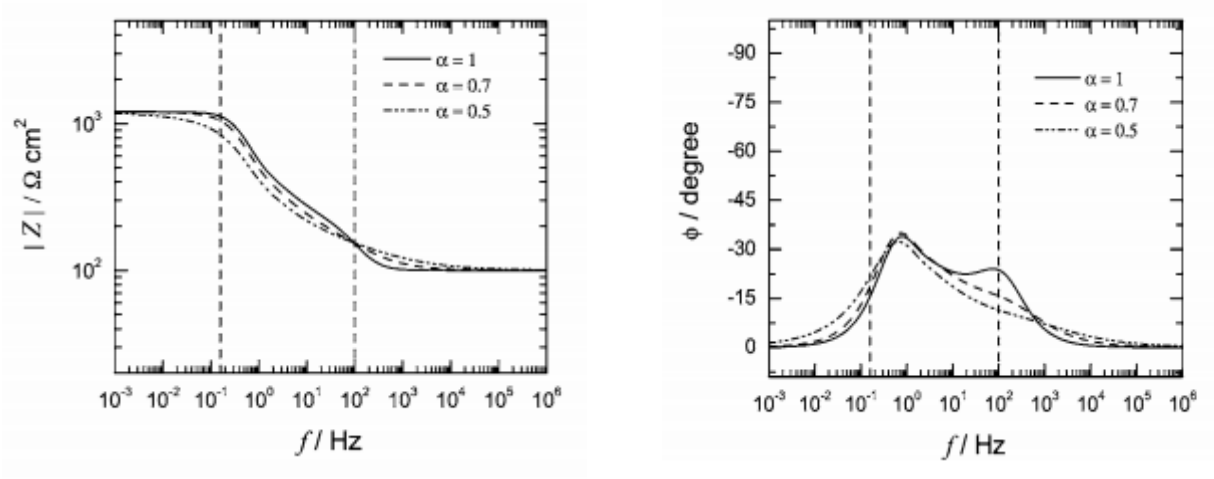


Figure 4. Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode [19].

Dans le cas où le système étudié présente une chute ohmique importante, c'est-à-dire une R_S élevée, la partie haute fréquence du spectre est fortement masquée par l'influence de la

résistance d'électrolyte. Pour avoir une meilleure lisibilité des phénomènes se déroulant dans ce domaine de fréquence, il est possible de tracer une représentation de Bode modifiée en utilisant les relations suivantes :

$$\Phi_{corr,Rs}\{Z\} = atan(Im\{Z\}/[Re\{Z\} - Rs]) \quad \{9\}$$

$$|Z|_{corr,Rs} = ([Im\{Z\}]^2 + [Re\{Z\} - Rs]^2)^{0.5} \quad \{10\}$$

$Re\{Z(\omega)\}$ et $Im\{Z(\omega)\}$ représentent respectivement les parties réelles et imaginaires du spectre, *Rs* est la résistance d'électrolyte estimée en lisant $Re\{Z(\omega)\}$ quand $\omega \to \infty$.

La détermination de *Rs* doit être la plus précise possible. L'amélioration obtenue par cette opération est visualisée sur la Figure 5. Parfois, l'utilisation d'un *CPE* s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce *CPE* est caractérisé par deux paramètres : *Q* le coefficient et *n* qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal (cf. § VI).

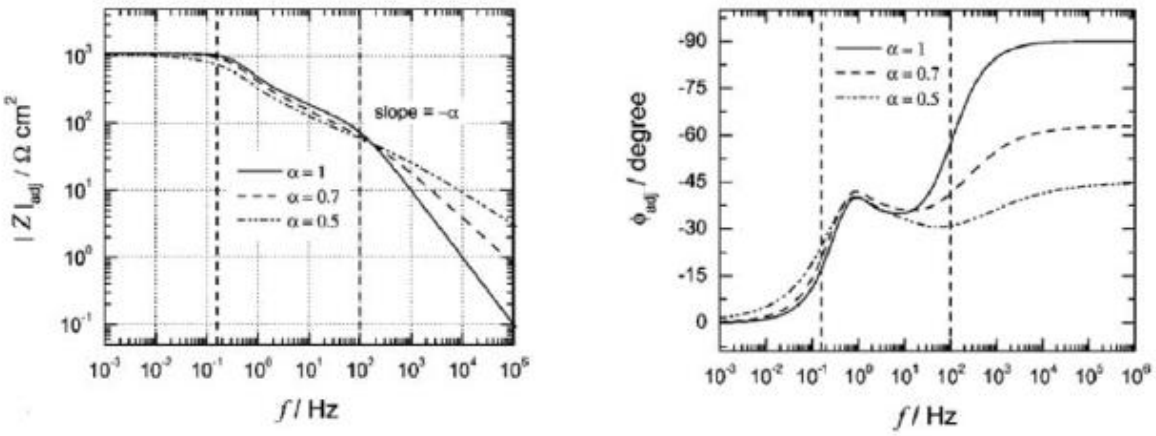


Figure 5. Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode [19], à comparer à la Figure 4

En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre *n* peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement *CPE*. Si *n* est égal à 1, l'utilisation du *CPE* n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité. La Figure 6montre un exemple de ce type de représentation.

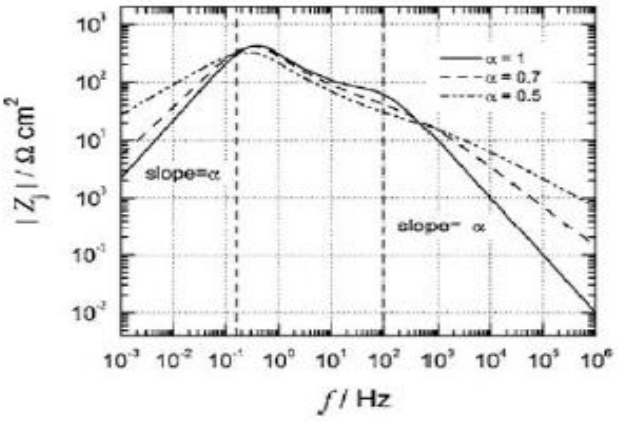


Figure 6. Détermination du paramètre n à partir de la pente de la courbe dans la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques.

Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante : le tracé du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence (Figure 7). Q_{eff} s'obtient de la manière suivante :

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)\frac{-1}{\mathrm{Im}\{Z\}(2\pi f)^n} \qquad \{11\}$$

n représente l'intensité du comportement *CPE*, f la fréquence et $\mathrm{Im}\{Z\}$ la partie imaginaire du spectre. Bien entendu, la technique décrite plus haut peut être appliquée afin d'obtenir la valeur de n. Si $n = 1$ alors l'équation se réduit à l'expression :

$$Q_{eff} = C_{eff} = \frac{-1}{\mathrm{Im}\{Z\}(2\pi f)} \qquad \{12\}$$

Dans les deux cas, l'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient *CPE* de double couche Q_{dc} avec une erreur de *1 %* dans les conditions décrites pour l'équation (12), ou de la capacité de double couche C_{dc} dans l'autre cas.

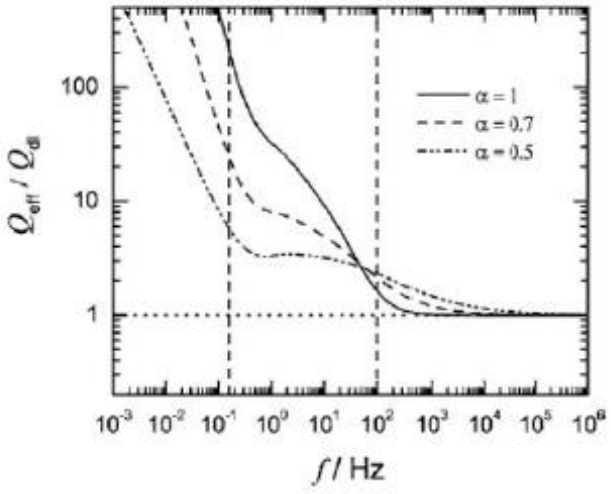


Figure 7. Tracé du rapport Q_{eff}/Q_{dc} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques [19].

IV. BASES ELECTRONIQUES DES IMPEDANCES

IV.1. Impédances de composants électriques

IV.1.1. Résistance

L'élément résistance est un composant électrique passif dont la valeur d'impédance est indépendante de la fréquence.

Son impédance est donnée par l'équation {13} :

$$Z = R \qquad \{13\}$$

La Figure 8{a} illustre le symbole d'un conducteur ohmique de résistance Ret la manifestation de son impédance, respectivement dans les représentations de Nyquist et de Bode Figures 8{b,c}.

La Figure 8 montre que l'élément de résistance est caractérisé par une valeur d'impédance constante qui peut être aisément estimée dans le diagramme de Nyquist à partir de sa partie réelle $(Re\{Z_{(R)}\})$ pour une partie imaginaire à zéro $(-Im\{Z_{(R)}\} = 0)$. Et dans le plan de Bode à partir de son module $|Z_{(R)}|$ pour une phase nulle $\Phi\{Z_{(R)}\} = 0$.



{a}

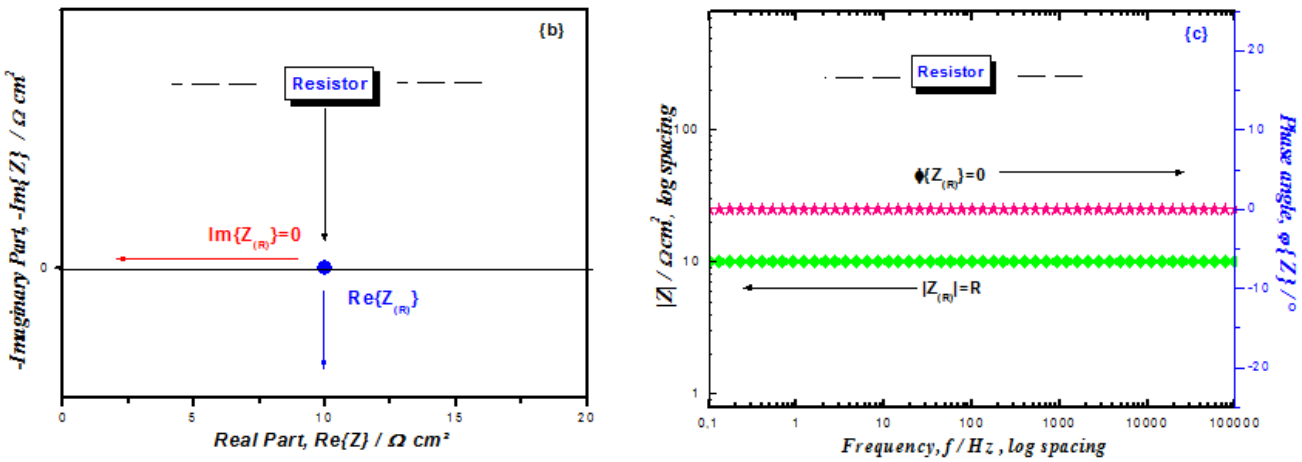


Figure 8. Représentation conventionnelle etgraphes de l'impédance d'une résistance R. {R=10Ω}

IV.1.2. Condensateur

L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par :

$$Z\{j\omega\} = 1/j\omega C \qquad \{13\}$$

La Figure 9 illustre le symbole d'un condensateur {a} et la manifestation de son impédance dans les représentations de Nyquist {b} et de Bode {c}.

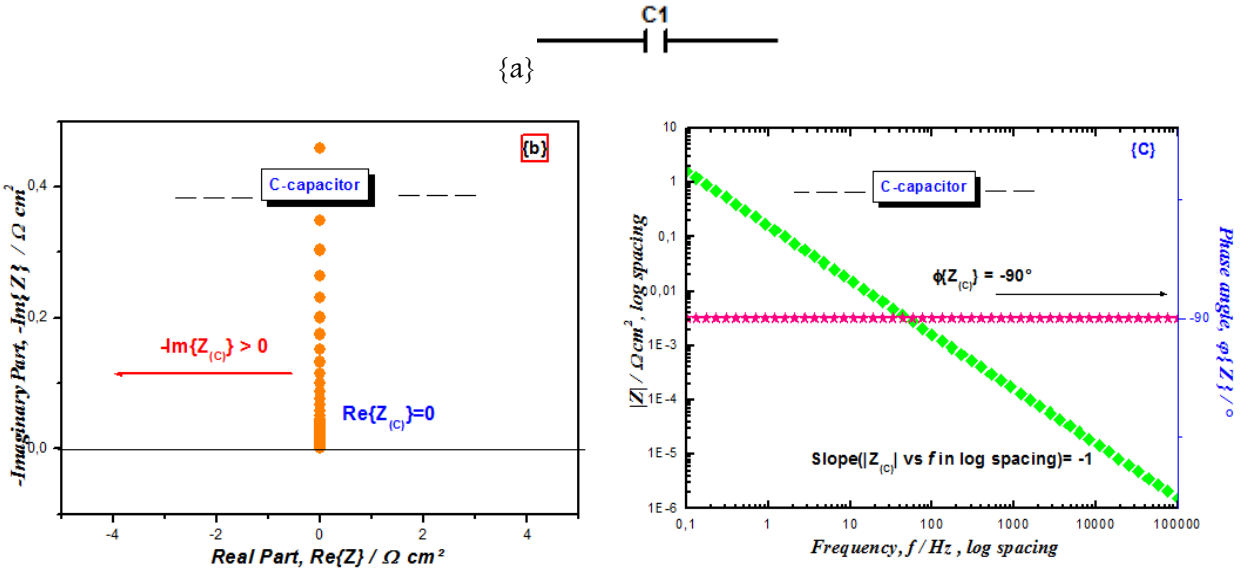


Figure 9. Représentation conventionnelle et graphes de l'impédance d'un condensateur C. paramétrage des diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist et de Bode en logarithme décimal de la fréquence (C=1F).

L'analyse de la Figure 9{b} montre que l'impédance d'un tel élément apparait dans le plan de Nyquist sous forme d'une droite verticale caractérisée par une partie imaginaire négative

$(-Im\{Z_{(C)}\}>0)$ et une partie réelle nulle $(Re\{Z_{(C)}\}=0)$. En outre, le tracé de son module dans le plan de Bode est une droite de pente -1 et sa phase est constante et égale à -90° (Fig. 9{c}).

IV.1.3. Inductance

L'impédance d'une bobine d'inductance L est donnée par :

$$Z\{j\omega\} = j\omega L \qquad \{14\}$$

La Figure 10 illustre le symbole d'une bobine {a} et la manifestation de son impédance dans les représentations de Nyquist {b} et de Bode {c}.

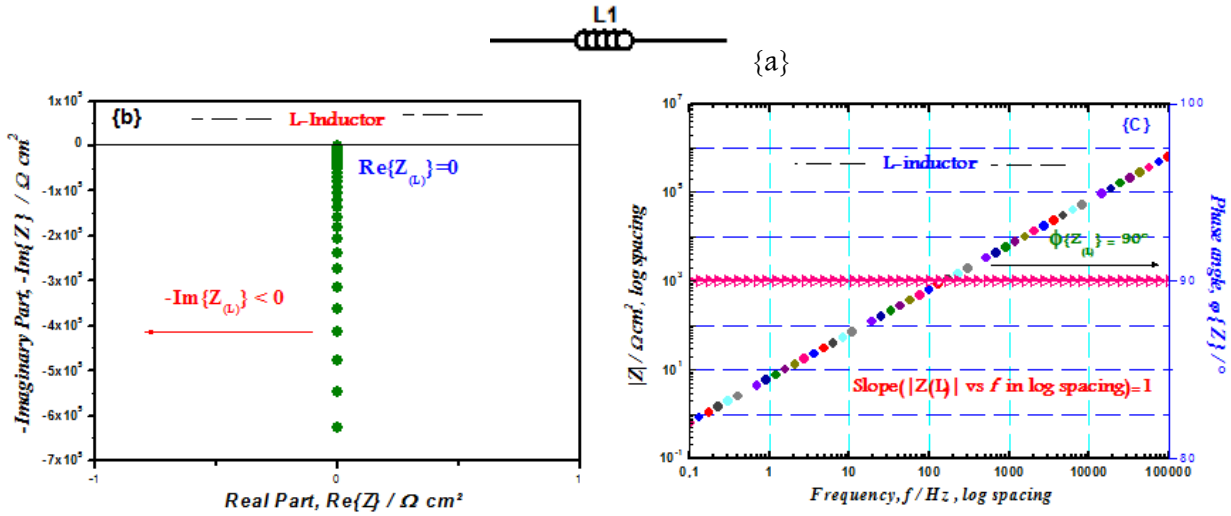


Figure 10. Représentation conventionnelle et graphes de l'impédance d'une inductance L. Paramétrage des diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist et de Bode en logarithme décimal de la fréquence (L=1H).

L'analyse de la Figure 10{b} montre que l'impédance de la bobine est caractérisée dans le plan de Nyquist par une droite verticale avec une partie imaginaire positive $(-Im\{Z_{(L)}\} > 0)$ et une partie réelle nulle $(Re\{Z_{(L)}\} = 0)$. De plus, le tracé de son module dans le plan de Bode est une droite oblique de pente unitaire tandis que sa phase est indépendante de la fréquence et vaut 90° (Fig. 10{c}).

IV.2. Impédances de composants électrochimiques

IV.2.1. Elément de Warburg classique W (diffusion semi-infinie)

L'impédance de Warburg intervient dans les réactions d'électrode mettant en jeu un transport de matière par diffusion à travers une couche semi-infinie. Elle est symbolisée par la lettre *W* et a pour expression :

$$Z_W\{j\omega\} = \sigma(1-j)/\omega^{0.5} \quad \{15\}$$

$$Z_W\{j\omega\} = \sigma^* 2^{0.5}/(j2\pi f)^{0.5} \quad \{16\}$$

où σ est en $\Omega\ s^{-0.5}$.

Son graphe dans le plan de Nyquist est une droite de pente unitaire (Figure 11) et celui de son module dans le plan de Bode est une droite de pente -1/2.

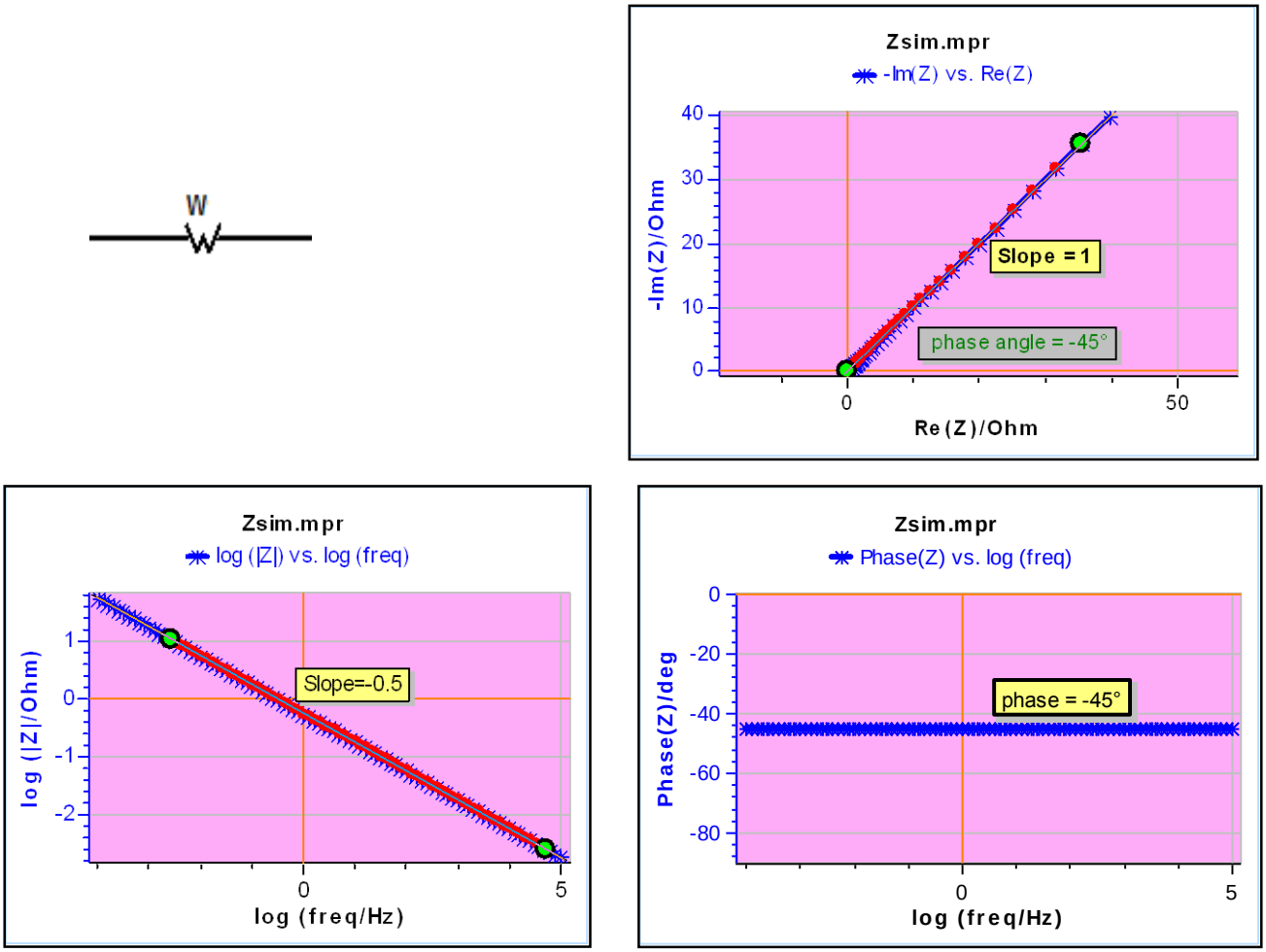


Figure 11. Représentation schématique et graphe de l'impédance de Warburg classique. Paramétrage des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist en logarithme décimal de la fréquence $\sigma = 1\ \Omega\ .s^{-0.5}$.

Il est important de noter que la littérature fait référence à d'autres types de diffusion semi-infinie qui dépendent de la géométrie de l'électrode, comme la diffusion sphérique et cylindrique.

IV.2.2. Elément de Warburg à longueur finie Ws-{FLW}

La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. Selon Lasia [20], Dans les applications pratiques, très souvent, la diffusion n'est pas semi-infinie. Une telle diffusion linéaire de longueur finie est observée par exemple, pour la diffusion d'hydrogène dans des films minces ou de palladium ou d'autres matériaux absorbant l'hydrogène, ou pour une électrode à disque rotatif où la couche de diffusion correspond à l'épaisseur de la couche. Cette diffusion est modélisée par l'élément de Warburg à longueur finie FLW « *Finite Length Warburg* » dit aussi « *short Warburg* » et symbolisé par W_s avec *Ws-P=0.5* dans le langage *Z-View*, dont l'impédance est donnée par l'équation {17} :

$$Z_{W-\{FLW\}} = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega\frac{l^2}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega\frac{l^2}{D}}} \qquad \{17\}$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et l l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

D'un point de vue pratique, dans le cas de la diffusion-convection, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation R_p. Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe de polarisation courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E^o donne R_p.

IV.2.3. Elément de Warburg généralisé à longueur finie Ws-{GFW}

McDonald, dans les travaux cités par Lazia [20], a constaté que les données expérimentales pour la diffusion de longueur finie ne peuvent être approximées par FLW, plutôt par un élément de Warburg généralisé GFW « *GeneralizedFinite Warburg* » qui rend compte le caractère non uniforme de la diffusion.

L'équation de l'impédance de *Ws-{GFW}* est similaire à celle de Ws-{FLW} {eq. 17}, mais laquelle il faut remplacer la racine carrée devient un exposant *Ws-P* variant continuellement tel que $0 < n = Ws\text{-}P < 1$.

V. L'ELEMENT A PHASE CONSTANTE CPE

V.1. Définition et ses différentes expressions de l'impédance

Depuis sa première mention dans la littérature [20], le CPE est décrit comme une dispersion de capacités ou un changement de capacité en fonction de la fréquence. Par la suite, en étudiant la dispersion et l'adsorption sur les diélectriques, Cole-Cole [23] ont utilisé la capacité comme paramètre d'investigation. Ils ont alors retrouvé ce comportement CPE. La majeure partie du travail théorique qui en découle considère que le CPE peut être associé à une distribution de capacités et que, par conséquent, le dispositif expérimental le mieux adapté pour étudier ce phénomène est l'électrode idéalement polarisable.

Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions. Lasia [24] présente l'impédance d'un CPE comme étant :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \qquad \{18\}$$

où Q est une constante exprimée en $F.cm^{-2}.s^{n-1}$ et n un nombre relié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist. Brug *et al.* [25] ont, quant à eux, proposé l'équation suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{Q^*}{(j\omega)^{1-n}} \qquad \{19\}$$

avec Q^* en $\Omega.cm^2.s^{(1-n)}$, $(1-n)$ ayant la même signification que n décrit dans {éq.18}. Enfin, Zoltowski [24] donne les deux définitions suivantes, à savoir :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a (j\omega)^n} \qquad \{20.a\}$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Q_b j\omega)^n} \qquad \{20.b\}$$

L'utilisation de l'équation {20.b} est recommandée par son auteur car Q_a est directement proportionnel à la surface active. Q_a et Q_b sont respectivement exprimés en $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$et $(\Omega cm^2)^{-1/n}.s^n$.

Diverses combinaisons de ces définitions peuvent être trouvées en explorant la littérature. Selon la formule utilisée, le paramètre associé au *CPE* est Q, $1/Q$ ou Q^n et, dans le cas de variation de capacités, l'exposant n (ou $1-n$) est proche de 1 (ou de 0). En fonction de la valeur de l'exposant, le *CPE* présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet :

- ✓ Si n est proche de 0 (dans le cas de l'équation {20}, le *CPE* représente une résistance,
- ✓ S'il est proche de -1, le comportement est celui d'une inductance
- ✓ Et enfin pour $n = 0.5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [24].

Nous constatons donc que le *CPE* est un élément extrêmement flexible pour ajuster les diagrammes ; toutefois, cela conduit à la perte de sa signification initiale en termes de dispersion de constantes de temps. L'existence de différentes définitions pour le *CPE* indique que sa signification physique est multiple, et qui n'est pas toujours très claire.

V.2. Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE

La littérature propose un certain nombre de cas dans lesquels l'apparition du comportement CPE peut être reliée à un phénomène physique particulier. Ils sont brièvement décrits ci-dessous.

V.2.1. Hétérogénéité et rugosité de surface

Un des moyens qui permet de modéliser l'aspect de surface des électrodes rugueuses est d'utiliser la théorie des fractales à symétrie de dilatation [25]. En effet, selon cette théorie, l'aspect fractal donne à l'électrode un comportement *CPE*, l'exposant α étant dépendant de la dimension du fractal en question [25]. Un travail expérimental réalisé par Kerner et Pajkossy [26] montre que la dispersion de capacité serait plutôt liée à des hétérogénéités de surface à l'échelle atomique qu'à la rugosité de l'électrode où l'échelle des hétérogénéités est bien plus grande. De plus, l'importance de la contribution de l'hétérogénéité de surface dans la dispersion de capacités comparée à celle de la rugosité semble confirmée par le travail de Kim *et al.* [27].

V.2.2. L'électrode poreuse

Les électrodes poreuses sont très utilisées, notamment en électro-catalyse. Leur impédance, en absence de gradient de concentration, a été modélisée par de Levie [16]. Dans ce modèle, les pores sont assimilés à des cylindres infinis et la double couche qui s'établit à la surface de leurs parois est associée à une capacité. Dans les années quatre-vingt-dix, Lasia [20] a remplacé cette capacité par un *CPE* pour affiner le modèle. De plus, dans le cas des pores de longueur finie et/ou de transfert de masse, les diagrammes d'impédance peuvent être nettement modifiés. La géométrie des pores a elle aussi une influence importante sur l'aspect des diagrammes. Il a aussi proposé différents circuits électriques équivalents incluant un ou deux *CPE*. Toutefois, il faut signaler, comme l'a indiqué Lasia, que l'utilisation de modèles n'incluant qu'un type de pore est trop simpliste. Song *et al.* [28] ont présenté un travail sur l'électrode poreuse qui inclut la distribution de pores.

V.2.3. Modification de la composition de revêtements

Dans le cas des revêtements barrière, en 2001, Schiller et Strunz [29] ont montré que la relaxation des dipôles variait en fonction de la distance avec la surface du substrat métallique

et en fonction de la présence ou non d'hétérogénéités dans le volume du revêtement. Ces différentes propriétés conduisent à un comportement *CPE*.

V.2.4. Phénomènes d'adsorption lents

En étudiant l'adsorption d'anions, principalement de Br^-, sur des électrodes d'or monocristallin, Pajkossy *et al.* [30] ont observé une dispersion de capacités. Cette dispersion, en présence d'adsorption spécifique, peut être reliée soit à un phénomène de diffusion lent ou à un processus d'adsorption lent, soit à des transformations au sein de la couche adsorbée ou de la surface du substrat.

VI. IMPEDANCE DE DIFFERENTS PHENOMENES POUVANT SE PRODUIRE A L'INTERFACE ELECTRODE/ELECTROLYTE

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. En revanche, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \qquad \{21\}$$

où Φ représente le potentiel

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discutés par Huang *et al.* [31]. La chute ohmique est alors

classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_s [32]. L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{\mathrm{Re}}(\omega) = \mathrm{Re} \qquad \{22\}$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions selon Amokrane [33] (Figure 12). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation {23} et elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur du diélectrique selon l'équation suivante :

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e} \qquad \{23\}$$

où C représente la capacité, ε la permittivité relative du diélectrique, ε_O la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

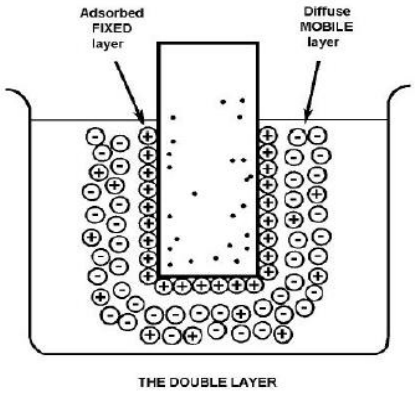


Figure 12. Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [34].

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :

$$Ox + n e^{-} \leftrightarrow Réd \qquad \{24\}$$

Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$\mathrm{Re}\{Z(\omega)\} = R_{ct} \qquad \{25\}$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF}\frac{1}{I_0} \qquad \{26\}$$

Quand le système est à l'équilibre, dans un cadre plus général

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2F^2A}{RT}\left[-\alpha kf\,\overline{C_{ox}}\exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) - (1-\alpha)k_b\,\overline{C_{red}}\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)\right] \qquad \{27\}$$

Dans les équations précédentes, on a :

R : représente la constante molaire des gaz parfaits,

T : la température absolue,

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,

F : la constante de Faraday,

I_0 : le courant d'échange à l'équilibre,

α : le coefficient de transfert,

k_f et k_b : les constantes de réaction,

A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions,

$\overline{C_{ox}}$ et $\overline{C_{red}}$ les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites,

$\eta = (E - E_0)$, E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance,

E_0 le potentiel standard du système étudié.

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes {cf. § III}.

VIII. UTILISATION DES SCHEMAS ELECTRIQUES EQUIVALENTS

A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier.

Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R, la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par l'équation {14}

Elle peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple [35]). D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg ou le *CPE* décrit d'une manière exhaustive dans la section V.

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_{el} branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un *CPE (Q,n)* si le comportement est non idéal (Figures 13{a} et 13{b}). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche C_{dc}, de film d'oxyde C_f

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la Figure 13{c}. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charges est branchée en parallèle avec la capacité de double couche C_{dc}. En revanche, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la Figure 13{d}. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [36]. Il est présenté sur la Figure 13{e}. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment).

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la signification physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles (Figure 13{d}), seul R_s est présent loin de l'interface.

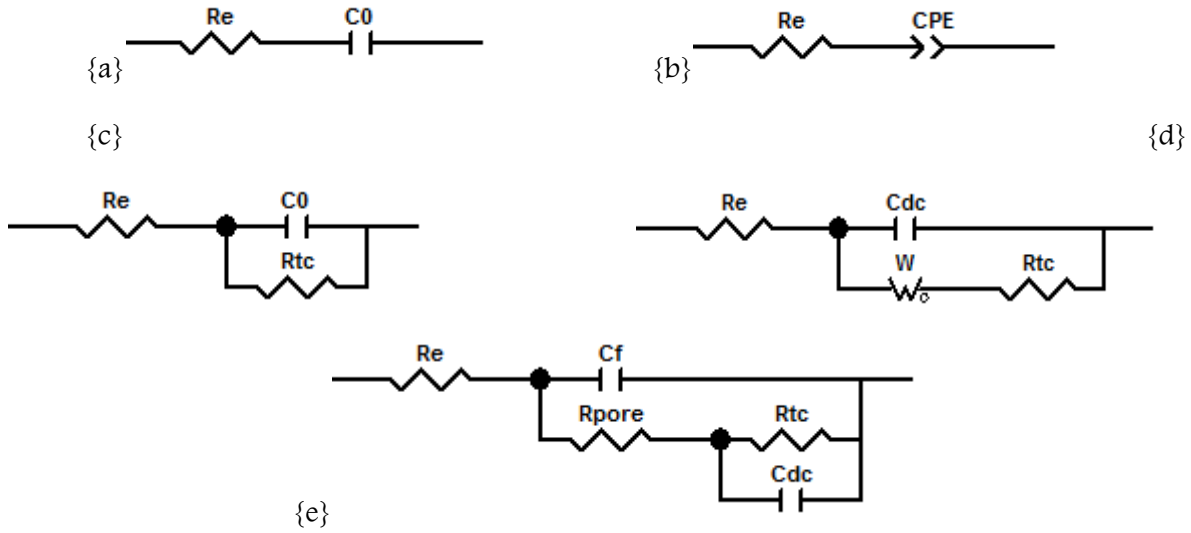


Figure 13. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : {a} électrode bloquante idéalement polarisable, {b} électrode bloquante avec comportement CPE, {c} électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, {d} modèle de Randles et {e} modèle du film de peinture [36].

Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Cependant, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi W puis R_{tc} sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec C_{dc} (ou CPE).

Un moyen de vérifier expérimentalement la validité et la qualité des mesures d'impédance obtenues est d'utiliser les relations de Kramers-Kronig qui permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire d'un spectre d'impédance (cf. plus loin). Ces relations permettent de mettre en évidence un certain nombre d'artefacts de mesure. L'utilisation de ces relations couplée à une méthode d'étude des structures d'erreurs donne la possibilité d'analyser plus finement les spectres. Les travaux d'Agarwal *et al.* [37-39] sont une bonne illustration de l'application de ces techniques.

IX. SIE APPLIQUEE AUX ETUDES DES INHIBITEURS DE LA CORROSION

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du composé étudié. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

Le spectre d'impédance correspondant au premier cas est représenté, dans le plan de Nyquist, par un diagramme qui se présente sous forme d'une seule boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (Figure14).

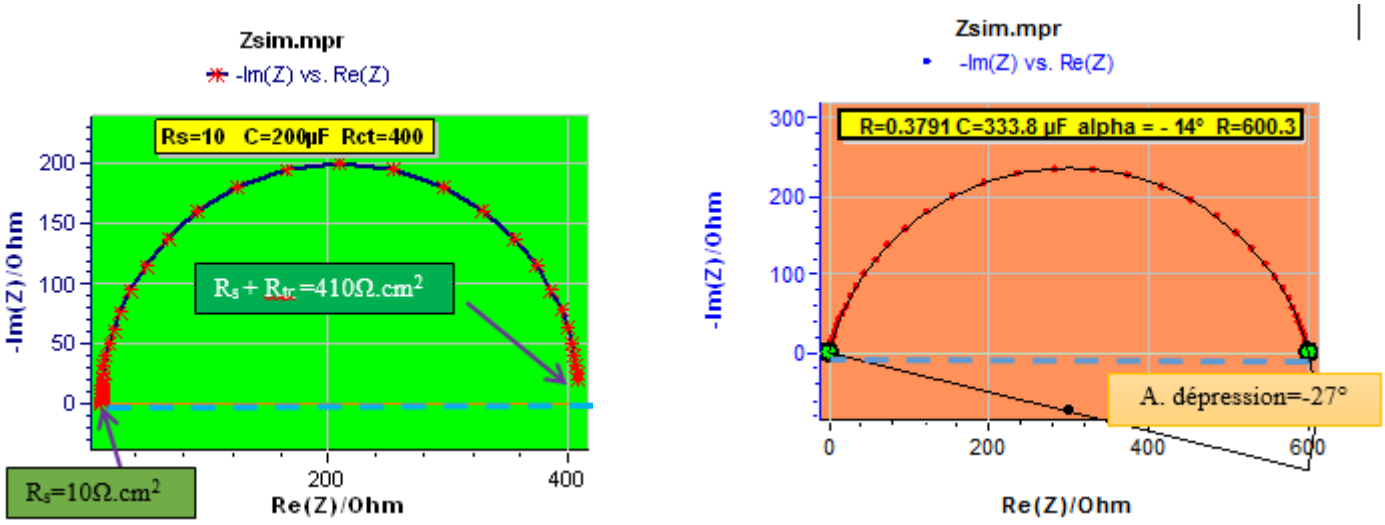


Figure 14. Déphasage α observé dans le plan de Nyquist : {a} Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, {b} Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Alors que dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque µm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives déformées, plus au moins découplées en fréquences (Figures 15 et 16) :

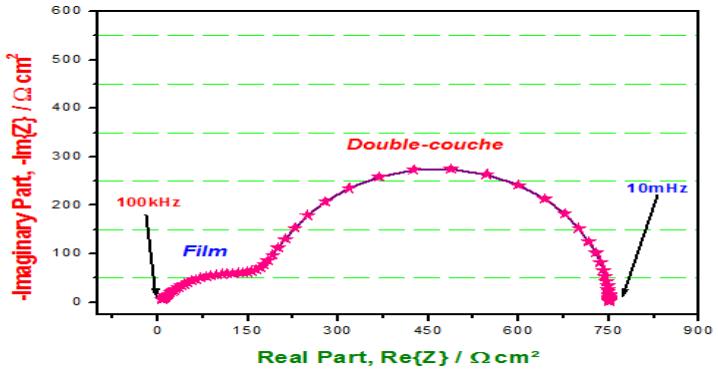


Figure 15. Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle à basse fréquence, au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles.

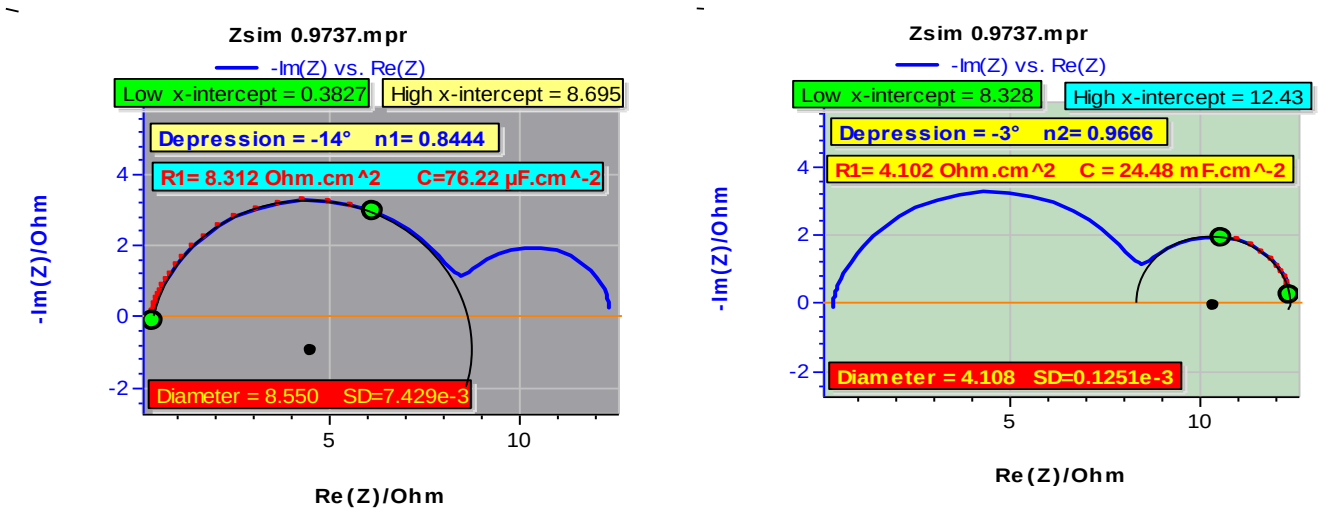


Figure 16. Déphasages (α_1, α_2) observés au niveau des deux boucles : {a} boucle à haute fréquence attribuée à la formation du film, {b} boucle à basse fréquence correspondant au transfert de charge.

La dépression des boucles capacitives attribuées au transfert de charge et à la formation du film (Figures 15 et 16), est largement rencontrée dans la littérature dans la majorité des études qui portent sur l'inhibition de la corrosion des aciers par des composés organiques en différents milieux corrosifs. Elle est souvent expliquée par une dispersion en fréquence (non-

idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (*R*), les capacités (*C*), les inductances (*L*) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou *W*). Cette dispersion en fréquence est communément décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de *CPE*, paramètre couramment utilisé au sein de circuits électriques équivalents lors de l'ajustement des diagrammes d'impédance électrochimique.

X. LIMITATIONS DE LA SIE

Bien que le SIE offre de nombreux avantages pour le diagnostic des propriétés des interfaces électrode-électrolyte, il existe des difficultés évidentes pour appliquer les méthodes d'impédance et ajuster les données au modèle afin d'extraire les paramètres électrochimiques pertinents. Les limites de la technique SIE découlent des nombreuses exigences requises pour obtenir un spectre d'impédance valide, car la précision de la mesure SIE dépend non seulement de la précision technique de l'instrumentation mais aussi des procédures d'exploitation. Théoriquement, il existe trois exigences fondamentales pour les mesures d'impédance en courant alternatif : la linéarité, la stabilité et la causalité [6,20,37–39].

XI. EXIGENCES DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

XI.1. Linéarité

L'amplitude du signal alternatif doit être suffisamment faible pour garantir que la réponse de la cellule électrochimique se comporte de manière linéaire. La perturbation du système électrochimique à l'aide d'une tension ou d'un courant peut entraîner un déplacement de l'état d'équilibre. Pour établir un autre état d'équilibre, la vitesse à laquelle il passe à un nouvel état dépend fortement des paramètres cinétiques, tels que la résistance au transfert de charge, le coefficient de diffusion, les constantes de vitesse de réaction et la capacité à double couche. Ainsi, si la vitesse de passage d'un état à un autre est trop lente, le système peut devenir non linéaire [6,20].

Dans un système non linéaire, la variation de courant n'est pas proportionnelle à la variation de tension, c'est-à-dire $\Delta V \neq R^{*}\Delta I$, par conséquent, un tracé de la variation de tension en fonction de la variation de courant ne sera pas une ligne droite. En analyse dynamique, les formes les plus gênantes sont les comportements non linéaires. Souvent, ceux-ci sont sévères et peuvent n'avoir aucun rapport avec la dynamique du système. Lorsque nous appliquons le SIE à un système, la réponse du système doit être une fonction linéaire ou au moins quasi-linéaire de la perturbation appliquée afin d'obtenir une analyse mathématique significative. Cependant, les systèmes électrochimiques ne sont pas en réalité linéaires, donc ce que nous mesurons est une approximation linéaire en utilisant des perturbations de faible amplitude (par exemple, avec une amplitude de potentiel inférieure à 10 mV). Ainsi, l'interface peut être traitée comme un système linéaire si l'amplitude du signal de perturbation est très faible.

En pratique, nous devons considérer le compromis entre linéarité et précision. L'amplitude du signal de perturbation doit être suffisamment faible pour approcher les conditions quasi-linéaires de la réponse. Cependant, elle doit également être suffisamment grande pour être reconnue. Si les signaux sont trop petits, ils peuvent être noyés dans le bruit, ce qui entraîne une faible précision. Par conséquent, l'amplitude doit être ajustée afin de trouver un compromis entre un rapport S/B (signal/bruit) élevé et la linéarité de la réponse du système pour chaque cas particulier [6].

Pour savoir si un système est linéaire ou non, nous pouvons utiliser la théorie des systèmes linéaires (LST). La LST est une théorie qui permet de gagner du temps pour tester si un système est linéaire. Les deux tests de base sont l'homogénéité et l'additivité.

- *Homogénéité* : si le signal d'entrée est doublé, la réponse de sortie est également doublée. On appelle ce système linéaire.

- *Additivité* : Tout d'abord, un stimulus complexe S1 est introduit dans le système, puis les réponses électriques du système sont mesurées. Ensuite, un deuxième stimulus S2, légèrement différent, est introduit dans le système, et les réponses du système sont également

mesurées. Supposons maintenant que la somme des deux stimuli S1 + S2 soit introduite simultanément. Si le système est linéaire, alors la réponse mesurée sera juste la somme de ses réponses à chacun des deux stimuli présentés séparément.

XI.2. Stabilité

La mesure d'un spectre SIE prend du temps (parfois plusieurs heures), surtout dans la région des basses fréquences. Pour valider le spectre d'impédance, le système doit être stable pendant que les mesures d'impédance sont effectuées. Une cause fréquente de problèmes dans les mesures SIE et leur analyse est la dérive du système. La cellule peut changer par l'adsorption d'impuretés en solution, la croissance d'une couche d'oxyde, l'accumulation des produits de réaction en solution, la dégradation du revêtement et les changements de température. Les outils d'analyse SIE standard peuvent donner des résultats très imprécis pour un système qui n'est pas en régime permanent. [38,39].

Pour obtenir un environnement stable, certaines actions doivent être entreprises avant de commencer chaque mesure d'impédance pour un système électrochimique.

XI.3. Causalité

La sortie du système doit être provoquée par l'entrée perturbatrice. Cependant, l'absence de linéarité ou de stabilité n'empêche pas d'obtenir la sortie [6].

XI.4. Finitude

Les composantes réelles et imaginaires de l'impédance doivent être finies sur toute la gamme de fréquences $0 < \omega < \infty$. En particulier, l'impédance doit tendre vers une valeur réelle constante pour $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$ [20,39].

XII. STRUCTURE D'ERREURS POUR LES MESURES D'IMPEDANCE

Les procédures de régression exigent, en plus d'un modèle déterministe adéquat, une évaluation quantitative des caractéristiques de mesure. La stratégie de pondération doit généralement tenir compte de l'ampleur des erreurs stochastiques. De plus, l'ensemble des

données régressées ne devrait inclure que des données qui n'ont pas été corrompues par des erreurs de biais ou, comme approche alternative, pourrait incorporer les erreurs de biais dans la stratégie de pondération. Alors que la nature de la structure d'erreur des mesures est souvent ignorée ou sous-estimée en spectroscopie d'impédance électrochimique, des développements récents ont rendu possible l'identification expérimentale de la structure d'erreur. L'évaluation quantitative des erreurs de biais stochastiques et expérimentales a été utilisée pour filtrer les données et évaluer la validité des hypothèses de régression.

Les contributions d'erreur à une mesure d'impédance peuvent être exprimées en termes de différence entre la valeur observée $Z_{ob}(\omega)$ et une valeur modèle $Z_{mod}(\omega)$ comme [6,20,39]:

$$Z_{ob}(\omega) - Z_{mod}(\omega) = \varepsilon_{res} = \varepsilon_{fit}(\omega) + \varepsilon_{Stoch}(\omega) + \varepsilon_{bias}(\omega) \quad \{28\}$$

- ε_{res} représente l'erreur résiduelle,
- $\varepsilon_{fit(\omega)}$ est l'erreur systématique qui peut être attribuée aux insuffisances du modèle,
- $\varepsilon_{Stoch}(\omega)$ l'erreur stochastique.
- $\varepsilon_{bias}(\omega)$ représente l'erreur systématique de biais expérimental qui ne peut être attribuée aux insuffisances du modèle.

L'équation {28} établit une distinction entre les erreurs stochastiques qui sont distribuées aléatoirement autour d'une valeur moyenne de zéro, les erreurs causées par le manque d'ajustement d'un modèle et les erreurs de biais expérimental qui se propagent à travers le modèle.

XII.1. Erreurs stochastiques

Bien que les termes d'erreur donnés dans l'équation {28} soient des fonctions de la fréquence, il est important de noter que les signaux utilisés pour générer l'impédance sont des fonctions du temps, et non de la fréquence.

L'erreur stochastique résulte de l'intégration de signaux dans le domaine temporel qui contiennent du bruit provenant de sources instrumentales, de fluctuations thermiques de la

résistivité, de fluctuations thermiques de la concentration des espèces et des taux de réactions électrochimiques, et d'événements macroscopiques tels que la piqûre et la nucléation de bulles.

Il est important de souligner que l'ampleur des erreurs stochastiques dans les mesures d'impédance dépend de la sélection des paramètres expérimentaux (cf. chapitre 2).

XII.2. Erreurs de biais {Artefacts instrumentaux & non-stationnaire}

Les erreurs de biais sont des erreurs systématiques qui ne peuvent être attribuées à un modèle descriptif inadéquat du système. Les erreurs de biais peuvent provenir d'artefacts d'instruments, de parties du système mesuré qui ne font pas partie du système à l'étude et du comportement non stationnaire du système.

XII.2.1. Comportement non stationnaire du système

La plupart des systèmes électrochimiques présentent un comportement non stationnaire dû, par exemple, à la croissance de films de surface, à des changements dans les concentrations de réactifs ou de produits dans l'électrolyte, ou à des changements dans la réactivité de surface. Si le système évolue très rapidement, des changements peuvent survenir au cours de la période où un point de données est recueilli. La question n'est pas de savoir si un système est parfaitement stationnaire, mais plutôt si le système a subi des modifications importantes au cours de la mesure d'impédance. Les relations Kramers-Kronig sont particulièrement utiles pour l'identification des artefacts introduits par un comportement non stationnaire. Ces artefacts sont plus visibles aux basses fréquences, mais peuvent être vus à toutes les fréquences si le changement de système est suffisamment rapide. La spectroscopie d'impédance n'est peut-être pas une technique expérimentale réalisable pour de tels systèmes. Pour les systèmes présentant une vitesse de changement plus lent, l'impédance à chaque fréquence peut être mesurable, mais des changements importants peuvent survenir entre le début et la fin d'un balayage complet des fréquences.

XII.2.2. Artéfacts instrumentaux

Les limites des instruments tels que les potentiostats peuvent influencer la réponse de l'impédance mesurée. On peut s'attendre à de telles influences aux extrêmes d'impédance. Par exemple, la réponse en impédance des systèmes à faible impédance comme les électrodes immergées dans des solutions très agressives, les piles à combustible et les batteries montre des artefacts aux hautes fréquences. Des artefacts aux hautes fréquences ont également été attribués aux électrodes de référence. Dans de nombreux cas, les artefacts d'instruments entraînent des incohérences avec les relations Kramers-Kronig.

XII.3. Procédures d'ajustement et ambigüités

L'objectif de l'analyse des données SIE est d'élucider le processus global au niveau de l'électrode et d'extraire ses paramètres caractéristiques. Il faut souligner ici que la SIE est une technique très sensible mais qu'elle ne fournit pas une mesure directe des phénomènes physiques. D'autres expériences électrochimiques (courant continu, transitoires) doivent être réalisées, ainsi qu'une bonne connaissance physique du système (composition de la solution et de la surface, épaisseur, porosité, présence de différentes couches, conditions hydrodynamiques, etc.).

L'interprétation des données d'impédance nécessite l'utilisation d'un modèle approprié. Il s'agit d'une tâche assez difficile qui doit être réalisée avec beaucoup de soin. La modélisation du processus relie les impédances mesurées aux paramètres physico-chimiques du processus (paramètres cinétiques, concentrations, coefficients de diffusion, géométrie de l'échantillon, conditions hydrodynamiques, etc.). Une telle procédure est relativement élémentaire pour un circuit contenant des éléments simples : R, C, et L. Elle peut également être effectuée pour les circuits contenant des éléments distribués CPE, diffusion semi-infinie W, de longueur finie Ws et Wo ou sphérique, etc. Cependant, de nombreuses conditions différentes découlent des calculs numériques, par exemple pour les électrodes poreuses, la diffusion non linéaire ou non uniforme, les matériaux non homogènes etc.

XII.4. Ambiguïtés liées à l'identification d'un modèle

Les problèmes critiques de la spectroscopie d'impédance sont motivés par le fait que la spectroscopie d'impédance électrochimique n'est pas une technique "autonome". En effet, il est possible de trouver un certain nombre de modèles plausibles pour ajuster correctement un spectre décrit par deux constantes de temps voisines, voire identiques, et se manifestant dans le plan de Nyquist sous la forme d'un demi-cercle. De surcroît, la suggestion, selon laquelle le meilleur modèle, est celui le plus simple n'est pas convaincante quand on utilise la spectroscopie d'impédance en tant qu'outil capable de fournir une meilleure compréhension d'un système. En fait, il peut exister plusieurs modèles tout aussi simples, où le modèle le plus approprié peut être un cas limite d'un modèle très complexe.

Un certain nombre de chercheurs ont discuté de l'ambiguïté inhérente à la sélection d'un modèle approprié pour les spectres d'impédance. Macdonald et ses collègues [40-42] ont exploré la question de l'ambiguïté du choix du modèle en faisant régresser des modèles de circuits équivalents sur des données synthétiques générées par un circuit électrique donné.

Zoltowski [24] a proposé d'utiliser des circuits en échelle pour la modélisation des mesures, en remplaçant les résistances et les capacités des circuits par les éléments du CPE. Orazem et ses collègues [6,43] ont également montré que quatre modèles différents fournissaient des régressions tout à fait acceptables pour des données synthétiques générées par un modèle de réponse d'impédance d'une seule réaction électrochimique sur une électrode en forme de disque, sans donner de précisions sur les phénomènes considérés pour générer les données en question. Bien que des connaissances préalables puissent être utilisées pour éliminer certains de ces modèles, il est clair que les phénomènes physiques et chimiques qui les régissent ne peuvent être identifiés en sélectionnant simplement le modèle qui donne le meilleur ajustement avec le moins de paramètres.

Tous ces chercheurs ont déclaré que le développement de modèles appropriés pour un système donné nécessite, outre une bonne connaissance physique et chimique du système

étudié, une meilleure maîtrise des caractéristiques de la mesure ainsi qu'une connaissance des problèmes liés à la mesure elle-même. Ils ont aussi convenu que la procédure d'identification et d'ajustement des données en utilisant un circuit électrique équivalent représente le plus grand défi pour l'analyse des données d'impédance.

XII.5. Processus de développement d'un modèle

Un modèle de processus est un modèle déterministe construit sur des phénomènes physiques et chimiques hypothétiques. Ces modèles peuvent être construits à partir d'informations préalables. Par exemple, les observations expérimentales et l'analyse graphique peuvent fournir une hypothèse de travail pour développer un modèle pour la réponse d'impédance d'une interface électrode-électrolyte [43-45]. Un niveau similaire de compréhension préalable est disponible pour certains aspects (e.g. le transfert de masse) des systèmes électrochimiques.

En général, la principale incertitude dans les systèmes électrochimiques concerne l'identification des différents phénomènes qui se produisent à une interface électrode-électrolyte. En effet, lorsque sa réponse se manifeste dans le plan de Nyquist par un demi-cercle déprimé, un simple modèle de CEE $\{R_s+CPE/R\}$ lié à une seule constante de temps est souvent choisi comme modèle approprié, alors que la même réponse peut être obtenue lorsque le processus global est contrôlé par deux constantes de temps voisines. Par conséquent, dans un tel cas, la régression des modèles sur le spectre d'impédance d'un échantillon n'est pas suffisante pour identifier les phénomènes physiques qui régissent l'interface étudiée.

De plus, afin d'analyser et d'interpréter les données d'une réponse SIE avec plusieurs constantes de temps mal discernables, il est nécessaire de déterminer d'abord le nombre et la nature des phénomènes physico-chimiques à l'origine de cette réponse, avant de procéder au développement d'un modèle de CEE qui doit être cohérent avec les caractéristiques de la mesure et les propriétés physico-chimiques du processus global étudié.

Stoynov *et al.* [46] ont utilisé l'analyse spectrale qui permet d'identifier le nombre et la nature des constantes de temps existant dans le système d'étude. L'utilisation directe de circuits équivalents peut conduire à une analyse plus complexe des données et même fournir des interprétations ambiguës.

Le développement de modèles de processus appropriés nécessite une bonne compréhension, et exige souvent une familiarité considérable avec les méthodes mathématiques et de calcul. Des progrès dans ce domaine sont attendus à mesure que les chercheurs s'approprient le calcul numérique. D'autres progrès sont attendus avec le développement de modèles qui prendront en compte la réponse du système à des entrées multiples.

XII.6. Approches expérimentales pour la vérification d'un modèle

L'incapacité de la spectroscopie d'impédance à servir de méthode autonome pour l'identification d'un modèle correct a été abordée expérimentalement en incluant des techniques d'analyse supplémentaires. Pour l'étude de la corrosion, la visualisation microscopique in situ ou ex situ des surfaces des coupons et les techniques spectroscopiques sensibles à la chimie pourraient être utilisées pour soutenir l'identification du modèle.

Il est essentiel de continuer à améliorer une gamme élargie d'observations expérimentales, car des observations complémentaires sont nécessaires pour rejeter les hypothèses incorrectes et fournir des informations suffisantes pour permettre la sélection de modèles appropriés. Les plans d'expériences peuvent être appliqués à l'électrochimie pour suggérer la gamme et les types de variables qui peuvent être manipulées pour obtenir des "données complémentaires".

XII.7. Approche statistique pour la caractérisation d'une mesure

Comme indiqué ci-dessus, la sélection d'un modèle approprié pour un système donné implique deux questions importantes. La première est l'identification des phénomènes physiques et chimiques appropriés et est traitée par l'utilisation des connaissances antérieures et par les procédures expérimentales. La seconde concerne l'identification de certaines caractéristiques des données mesurées. Cette dernière question est particulièrement

importante lorsque la sélection du modèle est guidée, au moins en partie, par la régression du modèle aux données expérimentales. On doit s'assurer si les données peuvent, en fait, être représentées par un modèle stationnaire, la portion des données qui n'est pas corrompue par des anomalies instrumentales et la structure d'erreur des données en fonction de la fréquence. L'application d'outils statistiques est essentielle pour juger de la qualité de l'ajustement et de la pertinence des paramètres obtenus ainsi que pour s'assurer que les caractéristiques des mesures et de tous les processus physico-chimiques peuvent être prises en compte lors de la comparaison des modèles avec les données expérimentales.

XII.8. Approximations par les moindres carrés non linéaires complexes CNLS

XII.8.1. Méthode CNLS

Après avoir obtenu des données validées, on peut procéder à la modélisation. Pour ce faire, on utilise un programme de moindres carrés non linéaires complexes (CNLS) [47-49]. Il s'agit d'un ajustement par les moindres carrés non linéaires des parties réelles et imaginaires, ou de l'amplitude et de l'angle de phase de l'impédance/admittance expérimentale à un modèle donné.

$$S = \sum_{i=1}^{N} \left\{ w_{fi}' \left[\mathrm{Re}\{Z\}_{fi} - \mathrm{Re}\{Z\}_{fi,calc} \right]^2 + w_{fi}'' \left[\mathrm{Im}\{Z\}_{fi} - \mathrm{Im}\{Z\}_{fi,calc} \right]^2 \right\} \qquad \{29\}$$

En général, la somme des carrés doit être minimisée, où $Re\{Z\}_{fi}$ et $Im\{Z\}_{fi}$ sont les parties réelle et imaginaire des impédances expérimentales aux fréquences fi, $Re\{Z\}_{fi,calc}$ et $Im\{Z\}_{fi,calc}$ sont les valeurs calculées à partir d'un modèle donné, w'_{fi} et w''_{fi} sont les poids statistiques des données, et la sommation porte sur l'ensemble des N fréquences utilisées expérimentalement. La minimisation est le plus souvent effectuée à l'aide de l'algorithme itératif de Marquard-Levenberg [49,50]. En raison de la nature itérative de l'algorithme, le choix initial des paramètres est très important : ils doivent être relativement proches des valeurs réelles, sinon la méthode CNLS peut devenir divergente. Habituellement, on utilise d'abord un modèle plus simple, on détermine plusieurs paramètres, puis on les maintient constants au fur et à mesure

que de nouveaux paramètres sont ajoutés et, enfin, on utilise tous les paramètres comme ajustables. Une telle procédure peut être délicate et dans certains cas, des minima locaux sont trouvés.

Dans de tels cas, il est conseillé de répéter l'approximation en commençant par des valeurs initiales différentes des paramètres. Si le processus converge vers un autre minimum, les valeurs relatives de la somme pondérée des carrés ou du χ^2 doivent être comparées. Parfois, des minima très bas sont obtenus, conduisant à de grandes valeurs des écarts types relatifs des paramètres mesurés. Un autre problème est lié à la qualité de l'ajustement et au nombre de paramètres libres utilisés dans la fonction d'approximation. La procédure d'identification peut donner le nombre et la nature des éléments du circuit. Le nombre de paramètres ajustables doit être réduit au minimum. Habituellement, l'approximation commence avec le plus petit nombre possible de paramètres, puis un paramètre supplémentaire est ajouté et la diminution de la somme des carrés doit être comparée. Cette diminution doit être statistiquement importante.

Outre la comparaison de la somme des carrés, la comparaison des données expérimentales et simulées doit être effectuée à l'aide de plans complexes et de diagrammes de Bode. Le diagramme de Bode à angle de phase est particulièrement sensible dans la détection des constantes de temps. Boukamp [48] a proposé d'étudier la somme résiduelle des carrés après avoir soustrait les valeurs supposées du modèle des données d'impédance totale. Si le modèle est valide, les résidus doivent se comporter de manière aléatoire. S'ils présentent des tendances régulières, cela peut signifier que le modèle n'est pas correct et que d'autres éléments doivent être ajoutés. Cependant, les variations des résidus doivent être statistiquement importantes.

Macdonald [51] a étudié la précision des paramètres déterminés par le *SIE*. Il a ajouté un bruit aux données d'impédance simulées et a utilisé la technique *CNLS* pour déterminer les paramètres ainsi que leur écart-type. Cette technique a permis de déterminer comment les

erreurs d'impédance sont transférées aux paramètres déterminés, en fonction de leurs valeurs relatives. Cette méthode permet de déterminer la sensibilité des paramètres au bruit aléatoire.

XII.8.2. Poids statistique

Le choix des poids statistiques dans l'ajustement *CNLS* est très important. Comme les impédances mesurées peuvent varier à différentes fréquences sur plusieurs ordres de grandeur, lorsque des poids unitaires ($w_{fi} = 1$) sont utilisés, seules les plus grandes impédances contribuent à la somme des carrés *S*. Dans ce cas, les faibles constantes de temps peuvent être négligées. En général, plusieurs répétitions de l'expérience permettent de déterminer l'écart-type de chaque point (σ_i' et σ_i'') et les poids statistiques peuvent être obtenus comme suit :

$$w'_{fi} = (\sigma_i')^{-2} \text{ et } w''_{fi} = (\sigma_i'')^{-2} \quad \{30\}$$

Bien qu'il s'agisse de la meilleure approche, cette procédure prend du temps et est rarement utilisée dans la pratique. Une autre solution proposée par Macdonald [44] consiste à utiliser la pondération proportionnelle, c'est-à-dire à prendre des poids inversement proportionnels aux impédances mesurées ou estimées :

$$w_i = [1/ Z_{fi}]^2 \quad \{31\}$$

où

$$w_i = [1/ Z_{fi,calc}]^2 \quad \{32\}$$

De telles méthodes de pondération signifient que les parties réelles et imaginaires de l'impédance peuvent être déterminées indépendamment et que leurs précisions sont indépendantes. Cependant, dans la pratique, ces paramètres sont souvent mesurés en utilisant la même sensibilité pour les deux composantes ; par conséquent, une meilleure procédure de pondération peut être l'utilisation de la pondération du module :

$$w_i = 1/\{[Re\{Z\}_{fi}]^2 + [Im\{Z\}_{fi}]^2\} \quad \{33\}$$

Orazem et ses collègues [6,37,43] ont étudié la structure d'erreur des impédances mesurées à l'aide d'un équipement Solartron FRA. Ils ont constaté que les écarts types des impédances réelles et imaginaires sont identiques et peuvent être décrits par :

$$\sigma_i = \alpha\left|Re\{Z\}_{fi}\right| + \beta\left|\mathrm{Im}\{Z\}_{fi}\right| + \gamma\frac{\left|Z_{fi}\right|^2}{R_m} \quad \{34\}$$

où α, β et γ sont des paramètres constants déterminés pour un système instrumental donné et R_m est la valeur de la résistance de mesure du courant. Une telle structure d'erreur a été vérifiée pour des systèmes à l'état solide et électrochimiques dans une grande variété de conditions expérimentales, et pour des erreurs allant du mΩ à MΩ, et a permis une meilleure détermination des paramètres du système

REFERENCES – CHAPITRE I

[1] D.D. Macdonald. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy.Electrochim. Acta, 51, 1376-1388, (2006).

10.1016/j.electacta.2005.02.107.

[2] O. Heaviside.Electrical Papers. 1. Mac Millan, New York, (1894).

[3] O. Heaviside (Electrical Papers, vol. 2. Mac Millan, New York, (1894).

[4] C. Gabrielli. Once upon a time there was EIS. Electrochim. Acta, 33, 135-324, (2020).

10.1016/j.electacta.2019.135324

[5] F. Kohlrausch, W. Nippoldt. Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ström. Ann. Phys, 214,370-390, (1869).

10.1002/andp.18692141103

[6] M.E. Orazem, B. Tribollet. Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2nded. Wiley, Hoboken, (2017).

10.1002/9780470381588

[7] W. Nernst. Z. Elektrochem (1894)14, 622

[8] E. Warburg. Ann. Phys. Chem., 67, 493, (1899).

[9] E. Warburg.Ann. Phys., 6, 125, (1901).

[10] J.E.B. Randles. Kinetics of rapid electrode reactions. Discuss Faraday Soc, 1, (1947).

10.1039/DF9470100011

[11] H. Gerischer. Wechselstrompolarisation von Elektroden mit einem potential bestimmenden Schritt beim Gleichgewichts potential I. Z. Phys. Chem, 198: 286, (1951).

10.1515/zpch-1951-19824

[12] H. Gerischer, W. Mehl. Zum Mechanismus der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Quecksilber, Silber und Kupfer. Z. Elektrochem, 59, 1049, (1955).

10.1002/bbpc.19550591031

[13] I. Epelboin, G. Loric. Sur un phénomène de résonance observé en basse fréquence au cours des électrolyses accompagnées d'une forte surtension anodique. J. de Physique et le Radium, 21, 74-76, (1960).

10.1051/jphysrad:0196000210107401

[14] Armstrong RD, Firman RE, Thirsk HR., The a.c. impedance of complex electrochemical reactionsFaraday Discuss, 56, 244, (1973).

[15] Epelboin I, Keddam M, Lestrade J.C, Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions, Faraday Discuss, 56, 264, (1973).

[16] De Levie R, Electrochemical response of porous and rough electrodes, in Advances. In: Delahay P (ed) electrochemistry and electrochemical engineering, Wiley-Interscience, New York, pp 6, 329–397, (1967).

[17] Newman JS, Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode, J Electrochem Soc., 117, 198-203, (1970).

10.1149/1.2407464

[18] Levart E, Schuhmann D, Sur la détermination générale de l'impédance de concentration (diffusion convective et réaction chimique) pour une électrode à disque tournant, J Electroanal Chem., 53, 77-94, (1974).

10.1016/0022-0728(74)80005-7

[19] M. E. Orazem, N. Pebere et B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data.J. Electrochem. Soc., 153, B129–B136, (2006).

10.1149/1.2168377

[20] A. Lasia. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 32, 143-248, (1999).

ISBN: 978-1-4614-8932-0

[21] H. Fricke. The theory of electrolytic polarization. Philos. Mag., 14, 310–318, (1932).

10.1080/14786443209462064

[22] K. S. Cole et R. H. Cole : Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. J. Chem. Phys., 9, 341–351, (1941).

10.1063/1.1750906

[23] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach et J. H. Sluyters: The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. J. Electroanal. Chem.), 176, 275–295, (1984).

10.1016/S0022-0728(84)80324-1

[24] P. Zoltowski: On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. J.Electroanal. Chem., 443, 149–154, (1998).

10.1016/S0022-0728(97)00490-7

[25] B. Sapoval: Linear and non-linear behavior of fractal and irregular electrodes. Solid State Ionics, 75, 269–273, (1995).

10.1016/0167-2738(94)00171-N

[26] Z. Kerner et T. Pajkossy: Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder. J. Electroanal. Chem., 448, 139–142, (1998).

10.1016/S0013-4686(00)00574-0

[27] C.-H. Kim, S.-I.Pyunet J.-H. Kim, An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. Electrochim. Acta, 48, 3455–3463, (2003).

10.1016/S0013-4686(03)00464-X

[28] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee et L. H. Dao., The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. Electrochim.Acta, 45, 2241– 2257, (2000).

10.1016/S0013-4686(99)00436-3

[29] C. A. Schiller et W. Strunz, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. Electrochim. Acta, 46 (24-25), 3619–3625, (2001).

10.1016/S0013-4686(01)00644-2

[30] T. Pajkossy, T. Wandlowski et D. M. Kolb, Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes.J. Electroanal. Chem., 414(2), 209–22, (1996).

10.1016/j.electacta.2007.11.068

[31] V. M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M. E. Orazem et B. Tribollet, The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions, J. Electrochem. Soc., 154(2), 89–98,(2007).

[32] J. Newman, Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode, J. Electrochem. Soc., 117(2), 198–203, (1970).

[33] S. Amokrane et J. P. Badiali, Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analisys of the capacitance of the metal–solution interface, 22, 1–91, (1992).

10.1007/978-1-4615-3376-4_1

[34] A. M. Kauffman, Understanding Electrochemical Cells. Rapport technique Solartron, 17, (1997).

[35] S. Hong, L. Tai-Chin, Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development. Rapport technique 31, Solartron, (1996).

[36] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade et H. Takenouti : Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture, Surface Technology, 4(3), 237–254, (1976).

10.1016/0376-4583(76)90036-4

[37] P. Agarwal, M. E. Orazem et L. H. Garcia-Rubio, Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy. I. demonstration of applicability. J. Electrochem. Soc., 139(7), 1917–1927, (1992).

[38] P. Agarwal, O. D. Crisalle, M. E. Orazem et L. H. Garcia-Rubio: Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. II. Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure. J. Electrochem. Soc., 142, 4149–4158, (1995).

[39] P. Agarwal, M. E. Orazem et L. H. Garcia-Rubio, Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. J. Electrochem. Soc., 142, 4159–4168, (1995).

[40] J.R. Macdonald and R.L. Hurt, Some simple equivalent circuits for ionic conductors, J. Electroanal. Chem., 200, 69-82, (1986).

10.1016/0022-0728(86)90046-X

[41] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes, J. Electroanal. Chem., 223, 25-50, (1987).

10.1016/0022-0728(87)85249-X

[42] J.R. Macdonald, Linear relaxation: Distributions, thermal activation, structure, and ambiguity, J. Appl. Phys., 62, R51, (1987).

10.1063/1.339013

[43] M.E. Orazem, P. Agarwal, A.N. Jansen, P.T. Wojcik and L.H. Garcia-Rubio,Development of physico-chemical models for electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta, 38, 1903-1911, (1993).

10.1016/0013-4686(93)80313-O

[44] J.R. Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Analysis, J Wiley, New York, (1987).

[45] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: old problems and new developments, Electrochim. Acta, 35, 1483-1492, (1990).

10.1016/0013-4686(90)80002-6

[46] Z.B. Stoynov and B. Savova-Stoynova, Structural simulation of electrochemical impedances. J. Electroanal. Chem, 209(1), (1986).

10.1016/0022-0728(86)80181-

[47] J.R. Macdonald, J. Schoonman, and A.P. Lehnen,Applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data, J. Electroanal. Chem., 131, (1982) 77-95.

10.1016/0022-0728(82)87062-9

[48] B.A. Boukamp, A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems,Solid State Ionics, 20, 31-44, (1986).

10.1016/0167-2738(86)90031-7

[49] R.H. Milocco, An iterative least squares method for the identification of electrochemical impedances, J. Electroanal. Chem., 273, 243-255, (1989).

10.1016/0022-0728(89)87017-2

[50] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.V. Vetterling, and B.P. Flannery, Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge, (1992).

[51] J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, Precision of impedance spectroscopy estimates of bulk, reaction rate, and diffusion parameters, J. Electroanal. Chem., 307, 1-11, (1991). 10.1016/0022-0728(91)85534-V

CHAPITRE II : Modélisation moléculaire des Inhibiteurs : Méthodes, paramètres, pièges

CHAPITRE II

I. INTRODUCTION

La modélisation moléculaire des inhibiteurs de corrosion est devenue en vogue et très à la mode dans les études de l'inhibition de la corrosion (cf. par exemple les revues [1–3]). En effet, au cours des deux dernières décennies, le nombre de travaux de recherche pertinents a augmenté de manière presque exponentielle dans la littérature. L'objectif de ces calculs est de mieux comprendre les détails des mécanismes d'inhibition à l'échelle atomique, d'interpréter de manière plus précise les résultats expérimentaux ou de concevoir de nouveaux inhibiteurs de corrosion. Diverses approches de la modélisation moléculaire des inhibiteurs de corrosion existent dans la littérature [3], allant de la modélisation explicite des interactions inhibiteur–surface et des modèles de criblage par apprentissage automatique à la modélisation multi–échelle utilisant le paradigme ICME (*integrated computational materials engineering*), une approche émergente qui n'a pas encore été pleinement mise en œuvre dans le contexte de l'inhibition de la corrosion [4,5]. Cependant, l'approche qui prévalait et qui est encore très courante dans la modélisation moléculaire des inhibiteurs de corrosion consiste à calculer plusieurs paramètres électroniques de molécules d'inhibiteurs isolées – soit en phase gazeuse, soit en phase aqueuse avec le solvant traité implicitement par des modèles de continuum polarisables – et à les associer à l'efficacité de l'inhibition de la corrosion déterminée expérimentalement par le biais d'une analyse de corrélation. Cette approche a été surnommée MEPTIC (*Molecular Electronic Properties To Inhibition-effciency Correlation*) dans Ref. [3]. L'approche MEPTIC repose sur l'hypothèse généralement acceptée selon laquelle l'inhibition de la corrosion est obtenue par l'adsorption physique/ou chimique des molécules d'inhibiteurs de corrosion à la surface du matériau métallique, ce qui entraîne la formation d'un film protecteur d'inhibiteur [6–8]. Il est bien connu que les composés organiques qui agissent comme inhibiteurs sont riches en hétéroatomes, tels que le soufre, l'azote et l'oxygène [10], [11]. Ces composés et leurs dérivés sont avérés d'excellents inhibiteurs de corrosion dans une large gamme de milieux et

sont essentiellement sélectionnés à partir de connaissances empiriques basées sur leurs propriétés physicochimiques macroscopiques. Cependant, dans l'approche *MEPTIC* typique, l'interaction molécule-surface n'est pas réellement modélisée, mais les propriétés électroniques moléculaires des inhibiteurs, généralement calculées avec la théorie de la fonctionnelle de ladensité {*DFT*}, sont utilisées pour conjecturer les caractéristiques et les tendances des liaisons d'adsorption de diverses molécules d'inhibiteurs, qui devraient à leur tour être liées - sur la base de l'hypothèse ci-dessus - à l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Parmi les paramètres moléculaires les plus courants figurent les valeurs propres des orbitales moléculaires les plus occupées {*HOMO*} et les moins occupées {*LUMO*}, l'écart *HOMO-LUMO* et les paramètres qui jouent un rôle prépondérant dans l'étude *Hard and soft Acid Base* {*HSAB*} de la réactivité chimique [9-11], tels que l'électronégativité, la dureté ou la mollesse chimique et le nombre d'électrons transférés de la molécule à la surface. Outre ces paramètres globaux, des propriétés locales, telles que les indices de réactivité basés sur les fonctions de Fukui, les charges atomiques, les cartes de potentiel électrostatique moléculaire et la structure spatiale des orbitales {*HOMO*} et {*LUMO*}, sont également fréquemment utilisées.

L'approche *MEPTIC* a été critiquée sur le plan conceptuel par Kokalj [12], tandis que *Winkler et al.* [13,14] et plus tard *Kokalj et al.* [15-17] ont mis en doute son adéquation sur le plan statistique. Il a été avancé dans *Ref.* [12], que les propriétés électroniques moléculaires ne peuvent généralement pas être directement liées à l'efficacité de l'inhibition de la corrosion, car la relation réelle est beaucoup plus complexe. Une telle assertion n'est pas étonnante, car dans le cadre de l'approche *MEPTIC*, on tente d'extrapoler les conclusions obtenues à l'échelle moléculaire sur de nombreuses échelles de longueur, allant jusqu'au domaine mésoscopique voire macroscopique. Face à l'énorme complexité inhérente à ce type d'étude, qui exige la prise en compte de la surface métallique, de l'inhibiteur et des molécules de solvant, les calculs

théoriques des processus d'inhibition de la corrosion ne peuvent pas être effectués de manière rigoureuse du point de vue de la chimie quantique.

II. METHODES ET PARAMETRES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

II.1 Paramètres de la chimie quantique

Les méthodes de chimie quantique et les techniques de modélisation moléculaire permettent de définir un grand nombre de quantités moléculaires caractérisant la réactivité, la forme et les propriétés de liaison d'une molécule complète ainsi que de fragments moléculaires et de substituants. L'utilisation de paramètres théoriques présente deux avantages principaux : premièrement, les composés et leurs divers fragments et substituants peuvent être directement caractérisés sur la base de leur structure moléculaire uniquement ; deuxièmement, le mécanisme d'action proposé peut être directement pris en compte en termes de réactivité chimique des composés étudiés. Les paramètres dérivés de la chimie quantique sont fondamentalement différents des quantités mesurées expérimentalement, bien qu'il y ait une sorte de concordance. Contrairement aux mesures expérimentales, il n'y a pas d'erreur statistique dans les calculs de chimie quantique. Il existe cependant une erreur inhérente associée aux hypothèses requises pour faciliter les calculs. Dans la plupart des cas, la direction de l'erreur est connue, mais pas son ampleur. Lors de l'utilisation de paramètres basés sur la chimie quantique avec une série de composés apparentés, l'erreur de calcul est considérée comme étant approximativement constante tout au long de la série. Les principaux paramètres de chimie quantique peuvent être subdivisés comme suit :

II.1.1. Charges atomiques

Toutes les interactions chimiques sont, soient électrostatiques (polaires), ou orbitalaires (covalentes). Les charges électriques dans la molécule sont évidemment responsables des interactions électrostatiques. Les densités ou charges électroniques locales sont importantes dans de nombreuses réactions chimiques et pour les propriétés physicochimiques des

composés. Ainsi, les paramètres basés sur les charges ont été largement utilisés comme indices de réactivité chimique ou comme mesures des interactions intermoléculaires faibles. Malgré son utilité, le concept de charge atomique partielle est quelque peu arbitraire, car il dépend de la méthode utilisée pour faire la distinction entre un atome et un autre. Par conséquent, il existe de nombreuses méthodes d'estimation des charges partielles. L'analyse de population de Mulliken est principalement utilisée pour le calcul de la distribution des charges dans une molécule. Ces quantités numériques sont faciles à obtenir et permettent au moins une compréhension qualitative de la structure et de la réactivité des molécules. En outre, les charges atomiques sont utilisées pour décrire la polarité moléculaire des molécules.

II.1.2. Energies des orbitales moléculaires

L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la moins occupée (E_{LUMO}) sont des paramètres de chimie quantique très courants. Ces orbitales, également appelées orbitales frontières, déterminent la manière dont la molécule interagit avec d'autres espèces. L'HOMO est l'orbitale qui peut agir en tant que donneur d'électrons, puisqu'il s'agit de l'orbitale la plus externe (la plus énergétique) contenant des électrons. La LUMO est l'orbitale qui peut jouer le rôle d'accepteur d'électrons, puisqu'il s'agit de l'orbitale la plus interne (la plus basse en énergie) qui a la possibilité d'accepter des électrons. Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, la formation d'un état de transition est due à une interaction entre les orbitales frontières (HOMO et LUMO) des réactifs [18]. L'énergie de HOMO est directement liée au potentiel d'ionisation et l'énergie du LUMO est directement liée à l'affinité électronique. L'écart E_{HOMO}–E_{LUMO}, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le E_{HOMO} et E_{LUMO}, est un indice de stabilité important [19,20]. Un écart E_{HOMO}–E_{LUMO} important implique une grande stabilité de la molécule dans les réactions chimiques [20]. Le concept de "dureté d'activation" a également été défini sur la base de l'écart énergétique E_{HOMO}–E_{LUMO}. La définition qualitative de la dureté est étroitement liée

à la polarisabilité, puisqu'une diminution de l'écart énergétique conduit généralement à une polarisation plus facile de la molécule [19].

II.1.3. Moment dipolaire (μ)

La quantité la plus utilisée pour décrire la polarité est le moment dipolaire de la molécule [18]. Le moment dipolaire est la mesure de la polarité d'une liaison covalente polaire. Il est défini comme le produit de la charge des atomes et de la distance entre les deux atomes liés. Le moment dipolaire total ne reflète toutefois que la polarité globale d'une molécule. Pour une molécule complète, le moment dipolaire moléculaire total peut être approximé comme la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons individuelles.

II.1.4. Energie totale

L'énergie totale calculée par des méthodes de chimie quantique est également un paramètre bénéfique. L'énergie totale d'un système est composée de l'énergie interne, potentielle et cinétique. Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie totale d'un système, y compris celle des nombreux effets de corps des électrons (échange et corrélation) en présence d'un potentiel externe statique (par exemple, les noyaux atomiques), est une fonctionnelle unique de la densité de charge. La valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. La densité de charge électronique qui produit ce minimum est alors l'énergie exacte de l'état fondamental d'une seule particule

II.1.5. Électronégativité et dureté chimique et bien d'autres

Plusieurs des propriétés électroniques moléculaires globales souvent utilisées sont basées sur la DFT conceptuelle [19,20], le rôle principal étant joué par les dérivées partielles première et seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons N au potentiel externe constant v(r) :

$$\mu = (\partial E/\partial N)_{v(r)} \text{ et } \eta = 1/2\ (\partial^2 E/\partial N^2)_{v(r)}\ , \qquad \{1\}$$

où μ et η sont respectivement le potentiel chimique électronique et la dureté (chimique) absolue. Un concept étroitement lié à la dureté chimique est la mollesse chimique (σ), qui est définie comme la réciproque de la dureté :

$$\sigma = \eta - 1. \qquad \{2\}$$

Malheureusement, les dérivées de l'équation {1} sont mal définies [21,22] en raison de discontinuités entières [23]. Pour contourner le problème, on postule généralement une courbe E(N) continue. Le plus utilisé est le modèle de parabole de l'état fondamental [24] avec une parabole passant par les points E(N −1), E(N) et E(N+1), ce qui donne :

$$\chi = I + A/2 = -\mu \text{ et } \eta = I - A/2\ , \qquad \{3\}$$

où χ est l'électronégativité de Mulliken [19,25,26] et I et A sont le potentiel d'ionisation vertical et l'affinité électronique verticale, respectivement.

Le potentiel chimique ainsi défini est opposé à l'électronégativité de Mulliken, μ = − χ. Le potentiel d'ionisation vertical I et l'affinité électronique verticale A sont définis comme suit :

$$I = [E\{X^+\} - E\{X\}]_{v(r)}, \qquad \{4\}$$

$$A = [E\{X\} - E\{X^-\}]_{v(r)}, \qquad \{5\}$$

où X représente une molécule neutre, tandis que X^+ et X^- sont le cation et l'anion correspondants (c'est-à-dire $X^+ + e^- \rightarrow X$ et $X + e^- \rightarrow X^-$), respectivement, avec les géométries contraintes à celle de X.

Les Equations {4,5} révèlent que trois calculs distincts – un pour chacune des trois espèces impliquées – sont nécessaires pour obtenir les valeurs de I et A. C'est pourquoi I et A sont souvent approximés par :

$$I \approx -E_{(HOMO)} \text{ et } A \approx -E_{(LUMO)}. \qquad \{6\}$$

où $E_{(HOMO)}$ et $E_{(LUMO)}$ sont les valeurs propres (énergies) de HOMO et LUMO d'une molécule neutre X, respectivement.

L'équation {6} est très pratique, car elle permet d'obtenir les valeurs approximatives de I et A par un seul calcul. Cette simplification sera surnommée "approximation HOMO-LUMO" dans la suite. Dans le cadre de cette approximation et du modèle de parabole de l'état fondamental de l'Eq. {3}, l'électronégativité et la mollesse chimique peuvent être écrites comme suit :

$$\chi^{HL} = -\{E_{HOMO} + E_{LUMO}\}/2 \qquad \{7\}$$

$$\eta^{HL} = \{E_{LUMO} - E_{HOMO}\}/2 \qquad \{8\}$$

où l'exposant HL est utilisé pour indiquer que χ et η sont estimés avec l'approximation HOMO-LUMO. Notez que dans cette approximation, l'écart HOMO-LUMO ($\Delta\varepsilon$) est proportionnel à la mollesse chimique :

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \approx 2\eta \qquad \{9\}$$

Il convient de noter que la dureté chimique est parfois définie [27] en omettant le facteur 1/2 dans l'équation (1), c'est-à-dire que la dureté chimique n'est pas prise en compte dans l'équation (1), c'est-à-dire :

$$\eta^{new} = (\partial^2 E/\partial N^2)_{v(r)}, \text{ d'où } \eta^{new} = 2\eta \qquad \{10\}$$

Dans ce cas, l'écart HOMO-LUMO devient synonyme de dureté chimique dans le cadre du modèle de parabole de l'état fondamental et de l'approximation HOMO-LUMO :

$$\eta^{new} \approx \Delta\varepsilon \qquad \{11\}$$

Alors que l'Eq. {6} a une certaine justification théorique dans le cadre de la théorie Hartree-Fock (HF), il n'y en a aucune pour la DFT. Néanmoins, sa validité est souvent implicitement supposée également pour la DFT et son utilisation est parfois justifiée par la déclaration suivante : "Bien qu'il n'existe pas de preuve formelle de ce théorème dans le cadre de la DFT, sa validité est généralement acceptée" [28-32]. Cette affirmation mérite certainement un examen plus critique et une tentative est faite ci-dessous.

II.2. Méthodes semi-empiriques

En principe, toute propriété observable d'un système atomique ou moléculaire peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger. Auparavant, les méthodes semi-empiriques d'orbitales moléculaires ont été largement utilisées dans les études informatiques. Les approches semi-empiriques négligent de nombreuses petites intégrales pour accélérer les calculs. Afin de compenser les erreurs causées par ces approximations, des paramètres empiriques sont introduits dans les intégrales restantes et calibrés par rapport à des données de référence expérimentales ou théoriques fiables. Cette stratégie ne peut réussir que si le modèle semi-empirique conserve la physique essentielle pour décrire les propriétés en question. Si c'est le cas, la paramétrisation peut tenir compte de tous les autres effets dans un sens moyen, et il s'agit alors d'une question de validation pour établir la précision numérique d'une approche donnée.

Dans la pratique ancienne, les méthodes semi-empiriques sont des outils de calcul efficaces qui permettent d'obtenir des estimations quantitatives rapides pour un certain nombre de propriétés. Cela peut être particulièrement utile pour corréler de grands ensembles de données expérimentales et théoriques, pour établir des tendances dans des classes de molécules apparentées et pour analyser un problème de calcul avant de procéder à des traitements de plus haut niveau. Il reste nécessaire d'améliorer les méthodes semi-empiriques en ce qui concerne leur précision et leur champ d'application, sans compromettre leur efficacité de calcul. En outre, il est nécessaire de développer de nouveaux algorithmes afin d'exploiter les architectures informatiques modernes et d'étendre les calculs semi-empiriques à des molécules de plus en plus grosses. Au fil des années, un grand nombre de méthodes portant différents acronymes ont été développées, notamment $\{MNDO\}$, $\{AM1\}$, $\{PM3\}$. Les méthodes semi-empiriques diffèrent par les détails des approximations (par exemple, les fonctions de répulsion noyau-noyau) et en particulier par les valeurs des paramètres. Les

méthodes semi-empiriques peuvent être optimisées à différentes fins. Les méthodes {*MNDO*}, {*AM1*} et {*PM3*} ont été conçues pour reproduire les chaleurs de formation et les structures d'un grand nombre de molécules organiques. D'autres méthodes semi-empiriques sont spécifiquement optimisées pour les propriétés spectroscopiques (par exemple INDO/S ou CNDO/S).

II.2.1. MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap)

Elle est basée sur l'approximation NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) et, à son tour, NDDO est une version améliorée de la méthode INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*). INDO est elle-même une amélioration de l'approximation CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*). Il existe plusieurs méthodes LCAO-MO semi-empiriques de ce type, développées à des fins spécifiques.

II.2.2. AM1 (Austin model 1)

AM1 est une méthode semi-empirique basée sur la négligence de l'approximation intégrale du chevauchement diatomique différentiel. Plus précisément, il s'agit d'une généralisation de l'approximation modifiée de la négligence du chevauchement différentiel diatomique. La méthode AM1 a été développée par Michael Dewar et ses collègues en 1985. AM1 est une tentative d'améliorer le modèle MNDO en réduisant la répulsion des atomes à de faibles distances de séparation. Les termes noyau atomique-noyau atomique dans les équations MNDO ont été modifiés par l'ajout de fonctions gaussiennes attractives et répulsives excentrées. La complexité du problème de paramétrage a augmenté dans AM1, car le nombre de paramètres par atome est passé de sept dans MNDO à 13-16 par atome dans AM1.

II.2.3. PM3 (parameterized model number 3)

PM3 est une autre méthode semi-empirique basée sur la négligence de l'approximation intégrale différentielle de recouvrement diatomique. La méthode PM3 utilise le même formalisme et les mêmes équations que la méthode AM1. Les seules différences sont les

suivantes (a) PM3 utilise deux fonctions gaussiennes pour la fonction de répulsion du noyau, au lieu du nombre variable utilisé par AM1 (qui utilise entre une et quatre gaussiennes par élément) ; (b) les valeurs numériques des paramètres sont différentes. Les autres différences résident dans la philosophie et la méthodologie utilisées lors de la paramétrisation : alors qu'AM1 prend certaines valeurs de paramètres à partir de mesures spectroscopiques, PM3 les traite comme des valeurs optimisées.

II.2.4. Inhibiteurs de corrosions étudiés par des méthodes semi-empiriques

L'inhibition de la corrosion dans les solutions acides peut être influencée par l'ajout de diverses molécules organiques. Les composés contenant de l'azote, de l'oxygène et du soufre ont fait l'objet de nombreuses applications en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cela fait vingt ans, plusieurs études sur divers composés ont été rapportées, qui traitaient des corrélations entre les propriétés chimiques quantiques obtenues à l'aide d'outils semi-empiriques et les résultats expérimentaux. Par exemple, l'influence de certains composés hétérocycliques, c'est-à-dire de certains dérivés de l'oxadiazole, sur la corrosion de l'acier doux dans des solutions acides, a été étudiée par Bentiss *et al.* [33].

Outre les méthodes expérimentales, ils ont utilisé la méthode semi-empirique AM1 pour obtenir les propriétés électroniques de ces composés. Ils ont calculé E_{HOMO}, E_{LUMO}, $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$ et le moment dipolaire (μ) et ont trouvé un coefficient de corrélation multiple très significatif entre les données expérimentales et théoriques.

Par ailleurs, Des calculs semi-empiriques visant à évaluer l'efficacité de certains dérivés d'imidazole en tant qu'inhibiteurs de corrosion acide pour le zinc et le fer ont été effectués par Bereket *et al.* [34] à l'aide des méthodes AM1, PM3, MNDO et MINDO/3.

Les charges sur les atomes d'azote, l'énergie totale, le potentiel d'ionisation, E_{HOMO}, E_{LUMO}, $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$ et le moment dipolaire (μ) ont été calculés et corrélés avec les résultats expérimentaux. Un accord satisfaisant a été trouvé entre les données théoriques et

expérimentales. En outre, certains dérivés du pyrazole [35] et de la pyridine [36] ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide au moyen de méthodes de chimie quantique semi-empirique.

En raison de la présence du groupe -C@N-, d'atomes électronégatifs d'azote, de soufre et/ou d'oxygène dans la molécule, les bases de Schiff devraient être de bons inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion à base d'imidazoline sont bien connus pour leur efficacité et sont largement utilisés pour prévenir la corrosion des champs pétrolifères.

Un nombre considérable d'études expérimentales sur les inhibiteurs à base d'imidazo-pyridine a été rapporté. Cependant, il y a eu relativement pas d'études porté sur les dérivés d'imidazo-pyridazines. Wang *et al.* [37] ont mesuré expérimentalement le pourcentage moyen de protection et ont obtenu la géométrie moléculaire et la densité de charge par des calculs MNDO. Leurs prédictions théoriques étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Des tentatives pour relier l'inhibition de la corrosion aux propriétés structurelles des composés organiques en utilisant des méthodes de chimie quantique semi-empirique ont été développées avec les théories de la réactivité. Bien qu'il n'y ait pas de méthode générale pour prédire le potentiel d'un composé à être un bon inhibiteur de la corrosion ou pour trouver un type universel de corrélation, Yadav *et al.* [38] ont tenté d'établir une corrélation entre certains paramètres moléculaires des amines N-hétérocycliques et leur efficacité en matière d'inhibition de la corrosion.

À cette fin, ils ont utilisé les méthodes semi-empiriques PM3, AM1 et MNDO. L'effet de la structure moléculaire de ces composés sur leurs propriétés inhibitrices a été examiné en termes de structure électronique et chimique.

Premièrement, ils ont étudié l'effet de la densité électronique, c'est-à-dire la charge sur l'atome d'azote et sur l'ensemble de l'anneau hétérocyclique. Deuxièmement, ils ont étudié l'effet des changements structurels en termes de distances et d'angles de liaison.

L'énergie totale (E_{Tot}) a été obtenue après optimisation géométrique par rapport à toutes les coordonnées nucléaires. Selon les résultats de leur étude computationnelle, une relation entre certains paramètres moléculaires et les propriétés d'inhibition des composés aminés a été trouvée.

Néanmoins, un certain nombre de paramètres négligés qui pourraient être impliqués dans de telles corrélations, tels que les caractéristiques de la surface et de la solution, donnent au moins une explication simplifiée, bien que la corrélation ne soit pas aussi simple et directe qu'on pourrait s'y attendre. Cependant, il est clair que les propriétés d'inhibition de ces amines N-hétérocycliques pourraient être liées à la charge de l'atome d'azote et à la somme de la charge nette des six atomes de l'anneau cyclique.

Plusieurs études sur les inhibiteurs de corrosion utilisant des méthodes semi-empiriques ont été passées en revue. Comme indiqué précédemment, l'utilisation de méthodes semi-empiriques a fait l'objet d'un intérêt particulièrement vif dans les études sur les inhibiteurs de corrosion au cours XXe siècle et le début du XXIe siècle. Par conséquent, on peut dire que deux approches différentes ont été utilisées dans ces études.

Dans la première approche, empirique, chaque groupe fonctionnel d'une molécule d'inhibiteur est supposé contribuer à un accroissement unique, indépendant et additif de la protection contre la corrosion, déterminé à partir de la vitesse de corrosion par corrélation des fragments moléculaires avec la performance de l'inhibiteur.

Dans la seconde approche, semi-empirique, les propriétés chimiques quantiques sont corrélées à la performance de l'inhibiteur ; la détermination des paramètres descripteurs est un aspect très important de cette approche.

II.3. Koopmans' theorem in Hartee–Fock theory

Le théorème de Koopmans stipule que si la réorganisation orbitale est négligée lors de l'ionisation, la meilleure description de la fonction d'onde à détermination unique pour l'ion est celle construite à partir des orbitales Hartree–Fock canoniques, et par conséquent, il peut être démontré que dans cette approximation $I = - E_{HOMO}$ [19]

Il existe deux sources d'erreur dans ce théorème, à savoir la négligence déjà mentionnée de la réorganisation orbitale et la négligence des corrélations. Ces deux erreurs ont le signe opposé et sont de taille similaire, ce qui entraîne une bonne annulation de l'erreur qui rend le théorème utile pour prédire les potentiels d'ionisation [20]. Des idées similaires peuvent être utilisées pour l'affinité électronique, mais malheureusement, dans ce cas, il n'y a pas d'annulation d'erreur fortuite, car les deux erreurs ont le même signe, et il a donc été rapporté que $A \approx - E_{LUMO}$ est moins utile [19]. Cependant, nous montrerons ci-dessous que dans le cadre de la DFT, l'approximation $A \approx - E_{LUMO}$ semble être aussi utile que l'approximation $I \approx - E_{HOMO}$.

II.4. Méthodes ab initio et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de mécanique quantique (*ab initio*, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et semi-empirique) sont toutes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, indépendante du temps, pour les électrons d'un système moléculaire en fonction de la position des noyaux. Le terme *ab initio* indique que le calcul est basé sur les premiers principes et qu'aucune donnée empirique n'est utilisée. Le type le plus simple de calcul de structure électronique *ab initio* est le Hartree-Fock (HF), dans lequel la répulsion coulombienne instantanée entre électrons n'est pas spécifiquement prise en compte et seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Il s'agit d'une procédure variationnelle et, par conséquent, les énergies approximatives obtenues, exprimées en termes de fonction d'onde du système, sont toujours égales ou supérieures à l'énergie exacte et s'approchent d'une valeur limite appelée limite de

Hartree-Fock à mesure que la taille de la base augmente. De nombreux types de calculs (théorie des perturbations de Møller-Plesset et théorie des clusters couplés) commencent par un calcul Hartree-Fock et corrigent ensuite la répulsion électron-électron, également appelée corrélation électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour étudier la structure électronique, principalement l'état fondamental des systèmes à corps multiples, en particulier les atomes, les molécules et les phases condensées. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde électronique de nombreux corps par la densité électronique comme quantité de base. Toute fonction d'échange peut être combinée avec n'importe quelle fonction de corrélation dans les calculs DFT. Par exemple, la notation B3LYP/ 6-31G* désigne un calcul de la fonctionnelle de la densité, effectué avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales étendues dans un ensemble de base 6-31G* [19].

II.4.1. Inhibiteurs de corrosion étudiés par des méthodes ab initio et DFT

Khaled *et al.* [28] ont tenté de trouver des paramètres théoriques pour caractériser la propriété d'inhibition de trois composés hétérocycliques azotés, contre la corrosion de l'acier en utilisant une méthode *ab initio* employant l'ensemble de base HF/LANL2DZ. D'après leurs résultats, l'efficacité de l'inhibition de la corrosion est liée à l'énergie HOMO. Ils ont également étudié l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et un atome de fer et ont constaté que plus la valeur de l'énergie combinée est faible, plus le complexe formé est stable et plus l'inhibiteur a de bonnes propriétés inhibitrices. Une approche similaire de l'énergie d'interaction a été utilisée pour l'étude théorique de certains dérivés d'aniline contre la corrosion du cuivre dans l'acide chlorhydrique.

Bentiss *et al.* [34] ont effectué des calculs théoriques sur les 2,5- bis(n-méthoxyphényl)-1,3,4-oxadiazoles (n-MOX) en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans HCl 1 M et H_2SO_4 0,5 M afin de comprendre si des différences structurelles induites par différentes

positions du groupe méthoxy peuvent être liées aux différences d'efficacité de la corrosion observées expérimentalement. Ils ont utilisé la méthode de Monte Carlo pour la recherche de conformation et ont trouvé deux conformères de 2-MOX. Ils ont calculé les énergies HOMO et LUMO, l'écart énergétique, les charges sur les atomes d'azote pour ces deux conformères de 2-MOX, 3-MOX et 4-MOX en utilisant la méthode RHF/3-21G*. Ils ont également utilisé des calculs de cartes de potentiel électrostatique pour déterminer l'effet de la liaison hydrogène sur la forme cationique de la molécule de 2-MOX. Leurs résultats ont révélé que l'efficacité d'inhibition supérieure du 2-MOX constatée expérimentalement peut être expliquée en termes de densités électroniques dans les molécules neutres et par la forme cationique de cette molécule hautement stabilisée par la liaison hydrogène.

II.5. Pièges associes aux paramètres électroniques moléculaires

Dans les différentes études MEPTIC susmentionnées, les systèmes molécule-surface ne sont pas réellement modélisés, mais les molécules inhibitrices isolées sont calculées - soit dans le vide, soit dans un solvant aqueux implicite - le plus souvent avec la DFT ou, moins souvent, avec une autre méthode de chimie quantique, typiquement semi-empirique. Ces calculs sont aujourd'hui routiniers, à condition que les outils logiciels appropriés soient disponibles. Les propriétés électroniques moléculaires des inhibiteurs, ainsi calculées sont ensuite utilisées pour conjecturer les caractéristiques et les tendances de leur liaison d'adsorption.

II.5.1. ΔN comme estimation du transfert de charge entre l'adsorbat et la surface métallique

Le paramètre ΔN, a trouvé une application répandue dans divers domaines de la chimie moléculaire [39,40], cependant, dans le domaine de la chimie des surfaces, ce sujet est moins consolidé [41,42]; dans une certaine mesure, cela est dû aux ambiguïtés et aux complexités associées à l'existence de bandes d'énergie dans les systèmes condensés [43,44]. Malgré ces préoccupations, le paramètre ΔN est largement utilisé dans les études MEPTIC des inhibiteurs de corrosion [7,45-58], bien que l'applicabilité de ΔN ait rarement été examinée de manière

rigoureuse dans le contexte de la chimie des surfaces [59-62]. Dans le cas d'une molécule inhibitrice interagissant avec une surface métallique, Le paramètre ΔN est donné par l'équation {12}

$$\Delta N = \{ \chi^{metal} - \chi^{mol} \} / \{2(\eta^{metal} + \eta^{mol})\} = \{\chi^{metal} - \chi^{mol}\} / 2\eta^{mol} \qquad \{12\}$$

où : "métal" et "mol" désignent respectivement la surface métallique et la molécule inhibitrice Le ΔN ainsi défini indique le transfert de charge électronique de la molécule au métal si $\Delta N > 0$ et vice versa pour $\Delta N < 0$. Dans la deuxième égalité de l'Eq. {12}, η^{metal} est négligée, car la dureté chimique des métaux en vrac est liée à l'inverse de leur densité d'états à l'énergie de Fermi et s'évanouit donc [63]. Alors qu'il n'y a pas d'ambiguïté pour la molécule, il semble beaucoup moins évident de savoir ce qu'il faut utiliser pour l'électronégativité d'une surface métallique, $\chi^{métal}$, pour laquelle diverses estimations sont utilisées dans la littérature et peuvent être classées en trois catégories [59] : fonction de travail, électronégativité atomique de l'atome de métal et valeur citée en tant que "résultat théorique". Cette ambiguïté est peut-être surprenante, car la résolution du problème est assez simple [59]. Rappelons que la variable de principe dans la définition du ΔN, Eq. {12}, est le potentiel chimique électronique μ, défini par l'Eq. (3), qui peut s'écrire comme suit :

$$\mu = (\partial E/\partial N)_{v(r)} = \lim_{N\to\infty}[E(N) - E(N-1)]_{v(r)} \qquad \{20\}$$

où E(N) et E(N – 1) sont les énergies de l'état fondamental du métal macroscopique sans et avec un électron enlevé, respectivement. Pour un métal en vrac, la deuxième égalité est assez précise, car le nombre d'électrons N est extrêmement grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro. Il est évident que le côté droit de cette équation est égal à moins la fonction de travail (Φ), car Φ peut être défini comme le travail minimum requis pour retirer un électron du métal en vrac non chargé jusqu'à son état de repos dans le vide juste à l'extérieur de sa surface, ce qui, dans le langage de l'équation {20}, se lit comme suit :

$$\Phi = E(N-1) - E(N) \qquad \{21\}$$

La fonction de travail est donc, par définition, une mesure appropriée de l'électronégativité de la surface du métal, $\chi^{métal}$, mais son utilisation dans les estimations ΔN dans le contexte des inhibiteurs de corrosion ne gagne en popularité que depuis quelques années. Il convient de noter que dans les calculs DFT, la fonction de travail n'est pas calculée par l'équation {21}, mais peut être estimée par un seul calcul comme la différence entre le niveau de vide (V_{vacuum}) et l'énergie de Fermi (εF), $\Phi = V_{vacuum} - \varepsilon F$. Une estimation encore plus précise de la fonction de travail peut être obtenue par la méthode de Fall *et al.* [64] qui utilise des moyennes macroscopiques et combine les calculs de masse et de surface afin de réduire les effets de taille quantique des calculs de plaques minces. Un autre choix pour le $\chi^{métal}$, trouvé dans la littérature, est l'électronégativité de Mulliken de l'atome de métal correspondant [42,51,54,61,65]. En effet, la fonction de travail et l'électronégativité atomique de Mulliken peuvent être considérées comme des représentations globales et locales du $\chi^{métal}$ [59]. En outre, les électronégativités de Mulliken des atomes métalliques ne sont pas trop différentes des fonctions de travail correspondantes, de sorte que les deux représentations devraient généralement donner des estimations ΔN comparables.

II.5.2. Estimations inappropriées du χ^{metal}

L'un des choix les plus populaires pour le χmétal dans l'approche MEPTIC est cependant la valeur surnommée résultat théorique, qui est égale à 7,0 eV pour Fe [47–49,59,66–75] . Elle est probablement apparue pour la première fois dans Réf. [56]. Cependant, Il a été avancé dans la Réf. [59] que l'utilisation de cette valeur pour le χmétal est conceptuellement inappropriée. Dans la littérature, la valeur de 7,0 eV est généralement utilisée avec l'estimation de η^{mol}basée sur E_{HOMO}–E_{LUMO}, calculée par DFT, qui est considérablement sous-estimée comme discuté dans la Réf. [59]. La surestimation du$\chi^{métal}$ et la sous-estimation du η^{mol}entraînent une surestimation considérable du ΔN.

II.5.3. La règle "ΔN < 3,6" et son inadéquation

Dans une étude très influente [73] qui a popularisé l'utilisation du paramètre ΔN dans la littérature sur l'inhibition de la corrosion, la corrélation de type MEPTIC a été étudiée pour les inhibiteurs de corrosion hétérocycliques insaturés du fer et de l'acier dans des solutions acides et les auteurs ont déclaré que l'efficacité de l'inhibition tend à augmenter avec l'augmentation de ΔN si ΔN < 3,6, et vice versa pour ΔN > 3,6. Bien que les auteurs aient clairement indiqué que les valeurs de ΔN dépendent fortement de la méthode de calcul, la valeur de 3,6 est ensuite devenue un chiffre magique, car de nombreuses études s'appuient sur ce chiffre dans le sens où l'efficacité d'inhibition (ou l'affinité d'adsorption) augmente avec l'augmentation de ΔN, à condition que ΔN < 3,6 [74,50,52,53,65] . Il s'agit là d'un exemple d'utilisation aveugle d'un énoncé pratique. Un tel raisonnement est particulièrement problématique lorsqu'une seule molécule est considérée et que sa capacité à s'adsorber sur la surface ou à inhiber la corrosion est attribuée à la règle "ΔN < 3,6". Malheureusement, de tels cas ne sont pas rares [52,53,75]. Il convient de noter que la valeur de 3,6 n'est pas réaliste. Cela implique clairement que l'utilisation de la règle "ΔN < 3,6" doit cesser [16].

II.5.4. Pièges liés aux HOMO-LUMO

Comme mentionné ci-dessus, les fonctions de Fukui et la structure spatiale des orbitales HOMO et LUMO des molécules inhibitrices isolées peuvent être utilisées pour anticiper la manière dont les molécules interagiraient avec les surfaces des métaux. Néanmoins, aussi utiles que soient ces concepts, ils ne peuvent à eux seuls établir des structures d'adsorption moléculaire réelles, comme on le suppose parfois dans la littérature, mais peuvent simplement fournir des indications.

II.5.5. Tabulation des énergies totales

Une pratique très courante consiste à indiquer les énergies moléculaires totales, obtenues à partir de calculs de chimie quantique [46,49,50,65], bien que les énergies totales soient

dénuées (dépourvues-insignifiantes) de sens car elles dépendent fortement de la configuration de calcul, par exemple du choix de l'hamiltonien, de l'ensemble de base, des pseudo-potentiels, etc. Seules les différences d'énergie ont une signification physique et doivent être signalées.

II.5.6. Attribution d'une signification à l'énergie totale

On trouve parfois dans les études MEPTIC des cas où la stabilité moléculaire ou l'efficacité de l'inhibition sont discutées en termes d'énergies totales moléculaires [65]. À cette fin, il convient de souligner que pour un ensemble de molécules qui diffèrent par le nombre d'atomes mais qui sont constituées des mêmes types d'atomes (par exemple, 1-pentyn-3-ol, 1-hexyn-3-ol, 1-heptyn-3-ol, 1-octyn-3-ol, etc.), l'énergie totale plus négative implique seulement que la molécule est plus grande (Elle a un plus grand nombre d'atomes). Par conséquent, aucune déduction de la stabilité ou corrélation avec l'efficacité de l'inhibition n'est physiquement valable.

II.5.7. Pièges concernant les corrélations entre les paramètres calculés et l'EI expérimentale

Outre le "fort biais de chimisorption" mentionné ci-dessus, il semble y avoir un autre biais. Ce biais est lié à l'hypothèse selon laquelle plus l'écart HOMO-LUMO est faible, d'autant plus l'inhibiteur est efficace. Cette hypothèse et d'autres hypothèses similaires semblent omniprésentes dans les études MEPTIC et l'auteur de cet article a l'impression que dans certaines études MEPTIC, de telles inférences (hypothèses) semblent biaisées. Cette critique est développée dans une certaine mesure ci-dessous. La première observation pertinente est que les corrélations de type MEPTIC entre les paramètres électroniques moléculaires et l'efficacité de l'inhibition de la corrosion sont souvent rapportées pour un petit nombre d'inhibiteurs. En revanche, les études portant sur des ensembles de molécules plus importants montrent que ces corrélations disparaissent [13-15] ou sont trop faibles pour être quantitatives [16,81] lorsqu'un plus grand nombre d'inhibiteurs est pris en compte.

II.5.8. Problèmes de convergence et différences non significatives

Parfois, les études MEPTIC, qui ne prennent en compte que quelques inhibiteurs, sont également basées sur des différences insignifiantes. Le problème d'une telle confiance est double. D'une part, lorsque les différences dans les paramètres moléculaires calculés entre divers inhibiteurs sont très faibles, les tendances peuvent être affectées par la configuration de calcul, comme le choix de l'ensemble de base ou de l'hamiltonien (par exemple, la fonction DFT). Une étude de Kokalj, explorant l'impact de la configuration de calcul sur les paramètres électroniques moléculaires, axée sur le 1-méthyl-2-mercapto-imidazole, a démontré que la convergence des paramètres électroniques moléculaires, tels que E_{HOMO}, E_{LUMO} et les paramètres connexes, dépend de la taille de l'ensemble de base choisi. En effet, il a souligné que l'utilisation d'un ensemble de base triple-zeta suffisamment grand, avec des fonctions de diffusion et de polarisation ajoutées, est nécessaire pour obtenir des résultats convergents. Une autre étude a été réalisée pour comparer les tendances de ces paramètres pour trois molécules de mercapto-imidazole différentes, en utilisant à la fois un ensemble de base plus petit et un ensemble de base plus grand. Il convient de noter que, pour les trois molécules, l'ordre de l'E_{LUMO} et des paramètres connexes diffère entre les deux ensembles de base. Force est de reconnaître que les paramètres moléculaires ne sont que des indicateurs et que les indicateurs sont plus utiles lorsqu'ils montrent des tendances claires avec des différences significatives. Cela signifie qu'il ne faut pas se fier à de petites différences, même si les paramètres ont été soigneusement obtenus par des calculs convergents effectués à un niveau théorique très élevé.

II.5.9. Erreur de catégorie DFT vs. DM

De nombreuses études combinent les calculs moléculaires DFT et les simulations de dynamique moléculaire (DM) et commettent une erreur de catégorie dans la manière dont elles sont exprimées. Il convient ici de souligner que la dynamique moléculaire n'exclut pas la DFT, car les deux appartiennent à deux catégories différentes. La DFT est une méthode de

résolution de l'équation de Schrödinger, tandis que la DM est une technique de simulation. Par exemple, il est possible d'effectuer une dynamique moléculaire basée sur la DFT, bien que la DM par champ de force empirique soit beaucoup plus courante, parce qu'elle est moins coûteuse en termes de calcul et qu'elle permet de simuler des systèmes beaucoup plus grands pendant des temps de simulation beaucoup plus longs. La DFT est couramment utilisée pour effectuer des relaxations structurelles, mais celles-ci peuvent également être réalisées avec des champs de force empiriques. Il est donc plus approprié d'expliquer ce qui a été fait avec la DFT et ce qui a été fait avec les champs de force. Dans les études de modélisation moléculaire des inhibiteurs de corrosion, la DFT est généralement utilisée pour calculer la structure *électronique* des molécules d'inhibiteurs autonomes, tandis que les simulations DM à champ de force (et dans une moindre mesure les simulations Monte Carlo à champ de force) sont utilisées pour modéliser les systèmes inhibiteurs/surface [65-67,71,72,82-83]. Mais les systèmes molécule/surface peuvent également être explicitement modélisés par DFT et la "technologie" correspondante est bien établie depuis une vingtaine d'années ; il n'est donc pas surprenant qu'il existe de nombreuses études DFT de ce type. [62,84-97].

II.5.10. Confusion entre la dynamique moléculaire et les simulations de Monte Carlo

Un autre problème lié au mode d'expression est que certaines études sur les inhibiteurs de corrosion qui utilisent des méthodes de champ de force confondent la dynamique moléculaire et les simulations de Monte Carlo. En particulier, les deux techniques sont décrites de manière ambiguë, de sorte qu'il est difficile de discerner laquelle des deux a été réellement utilisée. Un exemple de cette confusion est qu'une technique est spécifiée dans le titre du manuscrit ou de la section, mais le texte fait ensuite référence à l'autre technique [98] ou aux deux, mais de manière ambiguë [99]. Un autre exemple est que les noms des deux techniques sont concaténés ensemble, par exemple "*Monte Carlo molecular dynamics simulation*" ou quelque chose de ce genre [99,100]. Il convient de mentionner qu'il existe des algorithmes hybrides

combinant la dynamique moléculaire et Monte Carlo [101], cependant, les cas susmentionnés ne semblent pas être liés à ces approches hybrides, mais sont la conséquence d'une confusion.

II.5.11. Questions liées au DM

Trois problèmes courants liés aux simulations DM de champ de force des inhibiteurs sont commentés ci-dessous. Il s'agit de : (i) l'utilisation de champs de force non validés, (ii) l'estimation inappropriée des énergies de liaison et (iii) un problème lié aux concentrations.

II.5.12. Estimations de l'énergie d'adsorption

Dans de nombreuses études de DM sur les inhibiteurs de corrosion [66,72,82], l'énergie d'adsorption (Eads) d'un inhibiteur est estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$E^{ads} = E^{inh/surf} - E^{surf} - E^{inh} \quad (22)$$

où $E^{inh/surf}$, E^{surf} et E^{inh} sont les énergies potentielles du système inhibiteur/surface, de la surface nue et de l'inhibiteur autonome, respectivement. Bien qu'une telle équation soit adéquate pour les relaxations structurelles, son utilité pour la DM est discutable.

II.5.13. Physisorption où chimisorption ?

De nombreuses études sur les inhibiteurs de corrosion utilisent les critères suivants basés sur l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G°_{ads}$) pour distinguer la physisorption de la chimisorption [52,53,67,102-106] :

(i) physisorption ($\Delta G°_{ads} > -20$ kJ/mol),

(ii) physisorption/chimisorption mixte ($\Delta G°_{ads} \in [-20, -40]$ kJ/mol),

(iii) chimisorption ($\Delta G°_{ads} < -40$ kJ/mol).

Ces critères sont évidemment basés sur l'argument fondamental selon lequel l'interaction de physisorption est faible et l'interaction de chimisorption est forte. Dans de nombreuses études, ces critères sont attribués à Donahue et Nobe [107] et à Khamis *et al.* [108], bien que l'article de Donahue-Nobe ne contienne pas de tels critères, mais suppose au contraire que l'inhibition de la corrosion peut être attribuée à la chimisorption moléculaire. Cependant, pour plusieurs

raisons décrites ci-dessous, l'énergie libre standard d'adsorption n'est pas un bon critère pour distinguer la physisorption de la chimisorption.

La première raison est liée à l'argument, souligné par Ghareba *et al.* [109], selon lequel l'enthalpie d'adsorption est une meilleure mesure de la force de liaison de l'adsorption que l'énergie libre d'adsorption, parce que cette dernière implique également des contributions entropiques (c'est-à-dire que l'adsorption est généralement caractérisée par la perte de degrés de liberté rototranslationnels, ce qui explique pourquoi l'entropie diminue généralement au cours de l'adsorption).La deuxième raison est que la physisorption n'est faible que pour les petites molécules. Il convient de noter que l'énergie de physisorption augmente avec la taille de la molécule [309,310], car les interactions de van der Waals sont à longue portée et non directionnelles et, par conséquent, une grande molécule forme de nombreuses interactions de physisorption faibles avec la surface. En revanche, les interactions chimiques sont de courte portée et directionnelles, de sorte que les molécules chimisorbées ne forment généralement qu'une ou quelques liaisons chimiques avec la surface. C'est pourquoi la physisorption peut devenir plus forte que la chimisorption pour des molécules suffisamment grandes [110]. On peut cependant penser que cet argument s'applique probablement davantage à l'adsorption à l'interface gaz/solide qu'à l'interface liquide/solide. La troisième raison ne concerne que l'adsorption activée (c'est-à-dire l'adsorption qui implique une barrière énergétique), pour laquelle l'enthalpie d'adsorption nette peut être modeste, alors que la liaison molécule-surface formée peut être très forte. Un cas typique d'adsorption activée est l'adsorption dissociative : en raison de la rupture de la liaison intramoléculaire, l'enthalpie d'adsorption dissociative peut être beaucoup plus faible que la force de la liaison molécule-surface formée. Un autre argument expliquant pourquoi la chimisorption peut donner lieu à une enthalpie d'adsorption modeste est lié aux grandes distorsions de l'adsorbat qui sont énergétiquement coûteuses [111]. Les arguments ci-dessus impliquent que ni l'énergie libre d'adsorption ni

l'enthalpie d'adsorption ne sont de bons critères pour différencier la physisorption de la chimisorption. En outre, dans les études computationnelles, des critères beaucoup plus fiables sont facilement disponibles, tels que les longueurs de liaison molécule-surface et l'analyse de la structure électronique de la liaison molécule-surface. Selon l'UIPAC, la physisorption implique des forces intermoléculaires (*forces de van der Waals*) qui n'entraînent pas de changement significatif dans les orbitales électroniques des espèces concernées [112,113], tandis que la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques [112,113]. Cela implique que pour la chimisorption, les longueurs de liaison molécule-surface doivent être similaires à la somme des rayons covalents des atomes impliqués dans une liaison chimique, alors que pour la physisorption, la distance molécule-surface est similaire à la somme des rayons de van der Waals respectifs [115,116]. De même, les outils de structure électronique, tels que la différence de densité électronique molécule-surface, montrent clairement les liaisons molécule-surface formées dans le cas de la chimisorption et presque aucune perturbation de la structure électronique pour la physisorption [116].

III. CONCLUSION

En résumé, ce chapitre a décrit quelques approches de la modélisation moléculaire des inhibiteurs de corrosion. Une attention particulière a été accordée à l'approche MEPTIC, qui est l'une des plus couramment utilisées dans la littérature, et plusieurs pièges qui y apparaissent plus ou moins fréquemment ont été mis en lumière. L'approche MEPTIC consiste à calculer plusieurs paramètres électroniques des molécules d'inhibiteurs, tels que l'écart HOMO-LUMO, et à les associer à l'efficacité d'inhibition de la corrosion déterminée expérimentalement. Cette approche repose sur deux principes. La première est que l'inhibition est obtenue par l'adsorption de l'inhibiteur et que, par conséquent, plus l'inhibiteur s'adsorbe fortement, plus il est efficace. Le second est que les paramètres moléculaires utilisés sont des indicateurs de réactivité importants qui peuvent raisonnablement prédire les

tendances de liaison de l'adsorption. Pour cette raison, une conceptualisation simplifiée de l'interaction molécule-surface a été présentée et le rôle des orbitales moléculaires frontières dans la liaison chimique a été discuté. L'approche simpliste MEPTIC n'est donc pas appropriée et il convient de se concentrer sur des approches plus robustes. La modélisation explicite des interactions et de la dynamique entre les composants du système de corrosion peut avoir le potentiel de les fournir.

Pour cette raison, certains aspects et défis de la modélisation de l'adsorption des inhibiteurs ainsi que les pièges associés ont été décrits ici, tels que l'utilisation de modèles de surface trop simples et de champs de force non validés. Malgré les limites de la modélisation atomistique, qui est incapable de capturer de manière réaliste les aspects expérimentaux, il est néanmoins possible, avec des modèles correctement simplifiés, d'éclairer plusieurs aspects qui ont été décrits ici. Par exemple, la modélisation basée sur la physique atomistique peut prédire des tendances et fournir des descripteurs aux modèles d'apprentissage automatique. La force de la DFT en tant que méthode de mécanique quantique des premiers principes est de décrire de manière adéquate la rupture et la création de liaisons entre l'inhibiteur et le métal. D'autre part, les méthodes empiriques de champ de force sont plus appropriées pour décrire les effets de la température, l'évolution les propriétés la structure des couches développé à la surface de métal. Pour progresser dans la compréhension des aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion, la modélisation correspondante doit prendre en compte un nombre croissant de facteurs, car il y a d'énormes lacunes à combler.

REFERENCES : CHAPITRE II

[1] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, Corros. Sci. 50 (11) 2981–2992, 2008.

http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043

[2] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, *Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview*, Corros. Sci. 99 1–30, 2015.

DOI:10.1016/j.corsci.2015.01.037

[3] A. Kokalj, D. Costa, Molecular *modeling of corrosion inhibitors, in: K. Wandelt (Ed.), Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, pp. 332–345, 2018.

DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.13444-4

[4] C.D. Taylor, A. Chandra, J. Vera, N. Sridhar, *Multiphysics modelling, quantum chemistry and risk analysis for corrosion inhibitor design and lifetime prediction*, Faraday Discuss, 180 459–477, 2015.

DOI:10.1039/C4FD00220B

[5] H. Ke, C.D. Taylor, *Density functional theory: an essential partner in the integrated computational materials engineering approach to corrosion*, Corrosion 75 (7) 708–726, 2019.

DOI:10.5006/3050

[6] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 2B, 2nd ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000. *eBook ISBN: 0-306-47605-3*

[7] M.M. Antonijevi´c, M.B. Petrovi´c, *Copper corrosion inhibitors*, A review, Int. J. Electrochem. Sci. 3 (2008) 1–28.

[8] G. Schmitt, A*pplication of inhibitors for acid media: report prepared for the European federation of corrosion working party on inhibitors*, Br. Corros. J. 19 (4) (1984) 165–176.

DOI:10.1179/000705984798273100

[9] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, J. Am. Chem. Soc. 85 (22) (1963) 3533–3539.

https://doi.org/10.1021/ja00905a001

[10] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, J. Am. Chem. Soc. 105 (26) (1983) 7512–7516.

https://doi.org/10.1021/ja00364a005

[11] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, Inorg. Chem. 27 (4) (1988) 734–740.

https://doi.org/10.1021/ic00277a030

[12] A. Kokalj, Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors suffcient to predict the trend of their inhibition performance, Electrochim. Acta 56 (2) (2010) 745–755. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.065

[13] D.A. Winkler, M. Breedon, A.E. Hughes, F.R. Burden, A.S. Barnard, T.G. Harvey, I. Cole, Towards chromate-free corrosion inhibitors: structure-property models for organic alternatives, Green Chem. 16 (2014) 3349–3357.

DOI: 10.1039/C3GC42540A

[14] D.A. Winkler, M. Breedon, P. White, A.E. Hughes, E.D. Sapper, I. Cole, Using high throughput experimental data and *in silico* models to discover alternatives to toxic chromate corrosion inhibitors, Corros. Sci. 106 (2016) 229–235.

DOI 10.1016/j.corsci.2016.02.008

[15] A. Kokalj, M. Lozinˇsek, B. Kapun, P. Taheri, S. Neupane, P. Losada-P´eez, C. Xie, S. Stavber, D. Crespo, F.U. Renner, A. Mol, I. Miloˇsev, Simplistic correlations between molecular electronic properties and inhibition effciencies: do they really exist? Corros. Sci. 179, 108856, 2021

DOI:10.1016/j.corsci.2020.108856

[16] A. Kokalj, On the alleged importance of the molecular electron-donating ability and the HOMO–LUMO gap in corrosion inhibition studies, Corros. Sci. 180 (2021), 109016.

DOI:10.1016/j.corsci.2020.109016

[17] A. Kokalj, C. Xie, I. Milo˘sev, D. Crespo, *How relevant are molecular electronic parameters for predicting corrosion inhibition effciency: imidazoles as corrosion inhibitors of Cu/Zr materials in NaCl solution*, Corros. Sci. 2021 https://doi. org/10.1016/j.corsci.2021.109900

[18] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *Electronegativity: the density functional viewpoint*, J. Chem. Phys. 68 (8) (1978) 3801–3807. *https://doi.org/10.1063/1.436185*

[19] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Conceptual density functional theory*, Chem. Rev. 103 (5) (2003) 1793–1874. *DOI: 10.1021/cr990029p*

[20] M.H. Cohen, A. Wasserman, *On the foundations of chemical reactivity theory*, J. Phys. Chem. A 111 (11) (2007) 2229–2242. *DOI:10.1021/jp066449h*

[21] P.W. Ayers, The *dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons*, J. Math. Chem. 43 (1) (2008) 285–303 *DOI:10.1007/s10910-006-9195-5*

[22] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz Jr., *Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy*, Phys. Rev. Lett. 49 (23) (1982) 1691–1694. *http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691*

[23] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Inc, New York, 1989. *ISBN: 9780195092769*

[24] R.S. Mulliken, *A new electroaffnity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affnities*, J. Chem. Phys. 2 (11) (1934) 782–793. *https://doi.org/10.1063/1.1749394*

[25] R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, *Electronegativity*, J. Am. Chem. Soc. 83 (17) (1961) 3547–3551. *https://doi.org/10.1021*

[26] R.G. Pearson, *The HSAB principle – more quantitative aspects*, Inorg. Chim. Acta 240 (1995) 93–98.

Doi:10.1016/0020-1693(95)04648-8

[27] K.F. Khaled, *Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – a combined experimental and theoretical study*, Corros. Sci. 52 (10) (2010) 3225–3234

DOI: 10.1016/j.corsci.2010.05.039

[28] G. Gece, S. Bilgiç, *A theoretical study of some hydroxamic acids as corrosion inhibitors for carbon steel*, Corros. Sci. 52 (10) (2010) 3304–3308.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.005

[29] G. Gece, *Theoretical evaluation of the inhibition properties of two thiophene derivatives on corrosion of carbon steel in acidic media*, Mater. Corros. 64 (10) (2013) 940–944.

DOI:10.1002/maco.201106482

[30] H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, *DFT study of new bipyrazole derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors*, J. Mol. Model. 13 (2007) 147–153.

http://dx.doi.org/10.1007/s00894-006-0135-x

[31] S. John, J. Joy, M. Prajila, A. Joseph, *Electrochemical, quantum chemical, and molecular dynamics studies on the interaction of 4-amino-4H,3,5-di(methoxy)- 1,2,4-triazole (ATD), BATD, and DBATD on copper metal in 1 N H_2SO_4*, Mater. Corros. 62 (11) (2011) 1031–1041

https://doi.org/10.1002/maco.201005938

[32] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagren´ee, *Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure–activity correlations*, Corros. Sci. 45 (2) (2003) 371–380

DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00102-6

[33] C. Ogretir, ¨ S. Çalıs¸, G. Bereket, *A theoretical approach to search inhibition mechanism of corrosion via metal–ligand interaction for some imidazole derivatives*, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 635 (1) (2003) 229–237.

DOI: *10.1016/S0166-1280(03)00462-7*

[34] H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, *DFT study of new bipyrazole derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors*, J. Mol. Model. 13 (2007) 147–153. DOI: 10.1007/s00894-006-0135-x

[35] M. Lashgari, M.R. Arshadi, G.A. Parsafar, *A simple and fast method for comparison of corrosion inhibition powers between pairs of pyridine derivative molecules,* Corrosion 61 (8) (2005) 778–783. DOI:10.5006/1.3278212

[36] M. Yadav, D. Behera, S. Kumar, R.R. Sinha, *Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of benzimidazole derivatives for mild steel in HCl*, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (19) (2013) 6318–6328

[37] DOI:10.1021/ie400099q

[38] M. Yadav, D. Behera, S. Kumar, R.R. Sinha, *Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of benzimidazole derivatives for mild steel in HCl*, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (19) (2013) 6318–6328

DOI:10.1021/ie400099q

[39] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory,Chem. Rev. 103 (5) (2003) 1793-1874.

https://doi.org/10.1021/cr990029p

[40] P.K. Chattaraj, U. Sarkar, D.R. Roy, Electrophilicity index, Chem. Rev. 106 (6)(2006) 2065-2091.

DOI: *10.1021/cr040109f*

[41] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates andmetal surfaces, Chem. Phys. 393 (2012) 1-12.

https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.10.021

[42] P. Crawford, P. Hu, Reactivity of the 4d transition metals toward N hydrogenationand NH dissociation: a DFT-based HSAB analysis, J. Phys. Chem. B 110 (9) (2006)4157-4161.

DOI: *10.1021/jp054979s*

[43] M.H. Cohen, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, Reactivity kernels, thenormal modes of chemical reactivity, and the hardness and softness spectra, J. Chem. Phys. 103 (9) (1995) 3543-3551.

https://doi.org/10.1063/1.470238

[44] C. Cardenas, P.W. Ayers, A. Cedillo, Reactivity indicators for degenerate states inthe density-functional theoretic chemical reactivity theory, J. Chem. Phys. 134(17) (2011), 174103

DOI: *10.1063/1.3585610*

[45] N. Kovacevic, A. Kokalj, *Analysis of molecular electronic structure of imidazoleandbenzimidazole-based inhibitors: a simple recipe for qualitative estimation of chemical hardness*, Corros. Sci. 53 (3) (2011) 909–921

DOI: *10.1016/j.corsci.2010.11.016*

[46] H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, DFT study of new bipyrazolederivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, J. Mol. Model. 13(2007) 147-153.

DOI: 10.1007/s00894-006-0135-x

[47] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of someorganic corrosion inhibitors, Corrosion 53 (8) (1997) 617-622.

http://dx.doi.org/10.5006/1.3290294

[48] S. Martinez, Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modelingand substitutional adsorption isotherms, Mater. Chem. Phys. 77 (1) (2003)97-102

DOI:10.1016/S0254-0584(01)00569-7

[49] L.M. Rodriguez-Valdez, W. Villamisar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez,A. Martinez-Villafane, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, Computationalsimulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl,aminoethyl and hydroxyethylimidazolines inhibitors, Corros. Sci. 48 (12) (2006)4053-4064

Doi:10.1016/j.corsci.2006.05.036

[50] H. Ju, Z.-P. Kai, Y. Li, Aminic nitrogen-bearing polydentateschiff basecompounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: a quantum chemicalcalculation, Corros. Sci. 50 (3) (2008) 865-871

DOI:10.1016/j.corsci.2007.10.009

[51] K.F. Khaled, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidinederivative on corrosion of copper in 0.5 M H2SO4, Appl. Surf. Sci. 255 (5, Part 1)(2008) 1811–1818.

DOI:10.1016/j.apsusc.2008.06.030

[52] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acidsolution by pheniramine drug: experimental and theoretical study, Corros. Sci. 52(9) (2010) 3033–3041.

DOI:10.1016/j.corsci.2010.05.022

[53] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steelcorrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental andtheoretical investigation, Corros. Sci. 52 (1) (2010) 198–204.*http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.002*

[54] N.A. Al-Mobarak, K.F. Khaled, M.N.H. Hamed, K.M. Abdel-Azim, N.S. Abdelshaf, Corrosion inhibition of copper in chloride media by 2-mercapto-4-(p-methoxyphenyl)-6-oxo-1,6-dihydropyrimidine-5-carbonitrile: electrochemical andtheoretical study, Arab. J. Chem. 3 (4) (2010) 233–242.

DOI:10.1016/j.arabjc.2010.06.007

[55] R.M. Issa, M.K. Awad, F.M. Atlam, Quantum chemical studies on the inhibition ofcorrosion of copper surface by substituted uracils, Appl. Surf. Sci. 255 (5, Part 1)(2008) 2433–2441.

DOI:10.1016/j.apsusc.2008.07.155

[56] S. El Issami, L. Bazzi, M. Mihit, B. Hammouti, S. Kertit, E.A. Addi, R. Salghi, Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, Pigm. Resin Technol. 36 (3) (2007) 161–168

DOI:10.1108/03699420710749027

[57] M. Finsgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milo˘sev, *A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution*, Electrochim. Acta 53 (28) (2008) 8287–8297.

DOI:10.1016/j.electacta.2008.06.061

[58] A. Lesar, I. Milo˘sev, Density functional study of the corrosion inhibition properties of 1,2,4-triazole and its amino derivatives, Chem. Phys. Lett. 483 (2009) 198–203

DOI:10.1016/j.cplett.2009.10.082

[59] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates andmetal surfaces, Chem. Phys. 393 (2012) 1-12.

DOI:10.1016/j.chemphys.2011.10.021

[60] A. Kokalj, N. Kovacevic, *On the consistent use of electrophilicity index and HSAB based electron transfer and its associated change of energy parameters*, Chem. Phys. Lett. 507 (2011) 181–184.

https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.03.045

[61] P. Crawford, P. Hu, Importance of electronegativity differences and surfacestructure in molecular dissociation reactions at transition metal surfaces, J. Phys.Chem. B 110 (49) (2006) 24929-24935

DOI: *10.1021/jp063472u*

[62] N. Kova˘cevi´c, A. Kokalj, *DFT study of interaction of azoles with Cu(111) and Al (111) surfaces: role of azole nitrogen atoms and dipole-dipole interactions*, J. Phys. Chem. C 115 (49) (2011) 24189–24197

DOI:10.1021/jp207076w

[63] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the fukui function in the electronictheory of metals and catalysis, Proc. Natl. Acad. Sc. U.S.A. 82 (20) (1985)6723-6726.

DOI: 10.1073/pnas.82.20.6723

[64] C.J. Fall, N. Binggeli, A. Baldereschi, Deriving accurate work functions from thinslab calculations, J. Phys.: Condens. Matter 11 (13) (1999) 2689-2696.

DOI:10.1088/0953-8984/11/13/006

[65] K.F. Khaled, M.A. Amin, Computational and electrochemical investigation forcorrosion inhibition of nickel in molar nitric acid by piperidines, J. Appl.Electrochem. 38 (11) (2008) 1609-1621

DOI:10.1007/s10800-008-9604-5

[66] Z. Zhang, N. Tian, L. Zhang, L. Wu, Inhibition of the corrosion of carbon steel inHCl solution by methionine and its derivatives, Corros. Sci. 98 (2015) 438-449

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.048

[67] A.Y. Musa, R.T.T. Jalgham, A.B. Mohamad, Molecular dynamic and quantumchemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mildsteel in 1 M HCl, Corros. Sci. 56 (2012) 176-183

DOI:10.1016/j.corsci.2011.12.005

[68] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Theoretical study of benzimidazole and its derivativesand their potential activity as corrosion inhibitors, Corros. Sci. 52 (2) (2010)657-660.

DOI:10.1016/j.corsci.2011.12.005

[69] I.B. Obot, E.E. Ebenso, N.O. Obi-Egbedi, A.S. Afolabi, Z.M. Gasem, Experimentaland theoretical investigations of adsorption characteristics of itraconazole asgreen corrosion inhibitor at a mild steel/hydrochloric acid interface, Res. Chem.Intermed. 38 (8) (2012) 1761-1779

DOI:10.1007/s11164-012-0501-5

[70] Z.E. Adnani, M. Mcharf, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M.E. Touhami, *DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (R = H; CH3; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid,* Corros. Sci. 68 (2013) 223–230.

DOI:10.1016/j.corsci.2012.11.020

[71] R.S. Oguike, A.M. Kolo, A.M. Shibdawa, H.A. Gyenna, Density functional theoryof mild steel corrosion in acidic media using dyes as inhibitor: adsorption onto Fe(110) from gas phase, ISRN Phys. Chem. 2013 (2013), 175910.

DOI:10.1155/2013/175910

[72] S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea ascorrosion inhibitors for steel in HCl solution, Corros. Sci. 80 (2014) 276-289

DOI:10.1016/j.corsci.2013.11.041

[73] I. Lukovits, E. Kalm ´ an, ´ F. Zucchi, *Corrosion inhibitors – correlation between electronic structure and effciency*, Corrosion 57 (1) (2001) 3–8

http://dx.doi.org/10.5006/1.3290328

[74] E.E. Ebenso, T. Arslan, F. Kandemirli, I. Love, C. Ogretir, ¨ M. Saracoglu, S. A. Umoren, *Theoretical studies of some sulphonamides as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium*, Int. J. Quant. Chem. 110 (14) (2010) 2614–2636

DOI:10.1002/qua.22430

[75] X.H. Zhang, Q.Q. Liao, K.B. Nie, L.L. Zhao, D. Yang, Z.W. Yue, H.H. Ge, Y.J. Li,Self-assembled monolayers formed by ammonium pyrrolidinedithiocarbamateon copper surfaces in sodium chloride solution, Corros. Sci. 93 (2015) 201-210.

DOI 10.1016/j.corsci.2015.01.023

[76] K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some aminoacids -a combined experimental and theoretical study, Corros. Sci. 52 (10)(2010) 3225-3234

DOI:10.1016/j.corsci.2010.05.039

[77] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, S.A. Umoren, Spondiasmombin L. as a greencorrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: correlation betweeninhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents usingdensity functional theory, Arab. J. Chem. 5 (3) (2012) 361-373

DOI:10.1016/j.corsci.2010.05.039

[78] A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, R. Touir, I. Warad, F. Bentiss,H. Abou El Makarim, N. Benchat, Quantum chemical study of some triazoles asinhibitors of corrosion of copper in acid media, Res. Chem. Intermediat. 39 (3)(2013) 1279-1289DOI:10.1007/s11164-012-0684-9

[79] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa,T. Mahmoud, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibitioneffciency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantumtheory methods, Egypt. J. Pet. 22 (1) (2013) 101-116.

DOI:10.1016/j.ejpe.2012.09.004

[80] M.S. Masoud, M.K. Awad, M.A. Shaker, M.M.T. El-Tahawy, The role of structuralchemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on thecorrosion of steel, Corros. Sci. 52 (7) (2010) 2387-2396

http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.011

[81] C. Feiler, D. Mei, B. Vaghefnazari, T. Würger, R.H. Meißner, B.J.C. LuthringerFeyerabend, D.A. Winkler, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, *In silicoscreening of modulators of magnesium dissolution*, Corros. Sci. 163 (2020), 108245

DOI:10.1016/j.corsci.2019.108245

[82] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Performance and theoreticalstudy on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel inhydrochloric acid, Corros. Sci. 1-961, 2012.

http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.04

[83] D. Costa, T. Ribeiro, P. Cornette, P. Marcus, DFT modeling of corrosion inhibitionby organic molecules: carboxylates as inhibitors of aluminum corrosion, J. Phys.Chem. C 120 (50) (2016) 28607-28616

DOI:10.1021/acs.jpcc.6b09578

[84] N. Kovacevic, A. Kokalj, *Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces*, Mater. Chem. Phys. 137 (1) (2012) 331–339

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.030

[85] D. Gustinˇciˇc, A. Kokalj, *A DFT study of adsorption of imidazole, triazole, and tetrazole on oxidized copper surfaces: Cu2O(111) and Cu2O(111)-w/o-CuCUS*, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 28602–28615

https://doi.org/10.1039/C5CP03647J

M. Poberˇznik, A. Kokalj, *Implausibility of bidentate bonding of the silanolheadgroup to oxidized aluminum surfaces*, Appl. Surf. Sci. 492 (2019) 909–918

DOI:10.1016/j.apsusc.2019.04.032

[86] M. Poberˇznik, A. Kokalj, *Implausibility of bidentate bonding of the silanolheadgroup to oxidized aluminum surfaces*, Appl. Surf. Sci. 492 (2019) 909–918

DOI:10.1016/j.apsusc.2019.04.032

[87] A. Motta, O. Cannelli, A. Boccia, R. Zanoni, M. Raimondo, A. Caldarelli,F. Veronesi, A mechanistic explanation of the peculiar amphiphobic properties ofhybrid organic-inorganic coatings by combining XPS characterization and DFT modeling, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (36) (2015) 19941-19947

DOI: 10.1021/acsami.5b04376

[88] J. Torras, D.S. Azambuja, J.M. Wolf, C. Alem´ an, E. Armelin, *How organophosphonic acid promotes silane deposition onto aluminum surface: a detailed investigation on adsorption mechanism*, J. Phys. Chem. C 118 (31) (2014) 17724–17736.

DOI:10.1021/jp5046707

[89] A. Kokalj, *Molecular modeling of organic corrosion inhibitors: why bare metal cations are not appropriate models of oxidized metal surfaces and solvated metal cations,* ActaChim. Slov. 61 (2) (2014) 340–349.

Doi: 10.1039/c4fd00257a.

[90] S. Irrera, D. Costa, K. Ogle, P. Marcus, *Molecular modelling by DFT of 1,2-diaminoethane adsorbed on the Zn-terminated and O-terminated, anhydrous and hydroxylatedZnO(0001) surface*, Superlatt. Microstruct. 46 (1) (2009) 19–24, nanoSEA2008

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109650

[91] S. Irrera, D. Costa, P. Marcus, DFT periodic study of adsorption of glycine on the(0001) surface of zinc terminated ZnO, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 903 (1)(2009) 49-58

DOI:10.1016/j.theochem.2009.01.023

[92] M.M. Islam, B. Diawara, P. Marcus, D. Costa, Synergy between iono-covalentbonds and van der Waals interactions in SAMs formation: a frst-principles studyof adsorption of carboxylic acids on the Zn ZnO(0001) surface, Catal. Today 177(1) (2011) 39-49.

Doi:10.1016/j.cattod.2011.06.007

[93] O. Blajiev, A. Hubin, Inhibition of copper corrosion in chloride solutions byamino-mercaptothiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedancespectroscopy and a quantum-chemical investigation, Electrochim. Acta 49 (17-18) (2004) 2761-2770

DOI:10.1016/S0013-4686(04)00243-9

[94] A. Kokalj, H. Behzadi, R. Farahati, DFT study of aqueous-phase adsorption ofcysteine and penicillamineon Fe(110): role of bond-breaking upon adsorption,Appl. Surf. Sci. 514 (2020), 145896.

DOI:10.1016/j.apsusc.2020.145896

[95] H. Wang, Y. Hao, S. Chen, M. Cheng, C. Li, S. Sun, S. Hu, DFT study of imidazolesadsorption on the grain boundary of Cu(100) surface, Corros. Sci. 137 (2018)33-42. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.009

[96] E. Vernack, D. Costa, P. Tingaut, P. Marcus, DFT studies of 2-mercaptobenzothiazole and 2 mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitors for copper, Corros.Sci. 174 (2020), 108840 DOI:10.1016/j.corsci.2020.108840

[97] K.F. Khaled, A. El-Maghraby, Experimental, Monte Carlo and molecular dynamicssimulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acidsolutions, Arabian J. Chem. 7 (3) (2014) 319-326. DOI10.1016/j.arabjc.2010.11.005

[98] S. John, A. Joseph, T. Sajini, A. James Jose, Corrosion inhibition properties of1,2,4-hetrocyclic systems: electrochemical, theoretical and Monte Carlosimulation studies, Egypt. J. Pet. 26 (3) (2017) 721-732. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.005

[99] S. Kaya, B. Tüzün, C. Kaya, I.B. Obot, Determination of corrosion inhibitioneffects of amino acids: quantum chemical and molecular dynamic simulation study, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 58 (2016) 528-535. DOI:10.1016/j.jtice.2015.06.009

[100] D.W. Heermann, P. Nielaba, M. Rovere, Hybrid molecular dynamics, Comput.Phys. Commun. 60 (3) (1990) 311-318

[101] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, A.O. Eseola, Anticorrosion potential of 2-mesityl-1Himidazo[4,5 f][1,10]phenanthroline on mild steel in sulfuric acid solution:experimental and theoretical study, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (4) (2011)2098-2110. https://doi.org/10.1021/ie102034c

[102] N. Obi-Egbedi, I. Obot, Adsorption behavior and corrosion inhibitive potential ofxanthene on mild steel/sulphuric acid interface, Arab. J. Chem. 5 (1) (2012)121-133 https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.004

[103] M.K. Pavithra, T.V. Venkatesha, M.K.P. Kumar, H.C. Tondan, Inhibition of mildsteel corrosion by rabe prazole sulfde, Corros. Sci. 60 (2012) 104-111 DOI:10.1016/j.corsci.2012.04.003

[104] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Experimental and quantum chemicalcharacterization of the adsorption of some schiff base compounds of phthaloylthiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions, Mater. Chem. Phys. 124(2-3) (2010) 1155-1165

DOI:10.1016/j.matchemphys.2010.08.051

[105] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Experimental and theoretical investigation of theadsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steelcorrosion in acid media, Electrochim. Acta 52 (22) (2007) 6386-6394. DOI:10.1016/j.electacta.2007.04.077

[106] F.M. Donahue, K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors, J. Electrochem.Soc. 112 (9) (1965) 886. http://dx.doi.org/10.1149/1.2423723

[107] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, Acid corrosion inhibitionof nickel by 2 (triphenosphoranylidene) succinic anhydride, Corrosion 47 (9)(1991) 677-686

Doi:10.5006/1.3585307

[108] S. Ghareba, S. Omanovic, Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbonsteel surface: towards the development of 'green' corrosion inhibitors, Corros. Sci.52 (6) (2010) 2104-2113.

DOI:10.1016/j.corsci.2010.02.019

[109] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, Prog. Surf. Sci.65 (5) (2000) 151-257. *ISSN : 0079-6816*

[110] X. Shi, R.Q. Zhang, C. Minot, K. Hermann, M.A. Van Hove, W. Wang, N. Lin, Complex molecules on a flat metal surface: large distortions induced bychemisorption can make physisorption energetically more favorable, J. Phys.Chem. Lett. 1 (19) (2010) 2974-2979

DOI:10.1021/jz1011753

[111] A.D. McNaught, A. Wilkinson (Eds.), IUPAC. Compendium of ChemicalTerminology (The 'Gold Book'), 2nd ed., Blackwell Scientifc Publications,Oxford, 1997.

[112] S.J. Chalk, Physisorption (Physical Adsorption), IUPAC Gold Book, 2019

Doi:10.1351/goldbook.P04667

[113]] S.J. Chalk, Chemisorption (Chemical Adsorption), IUPAC Gold Book, 2019.

https://doi.org/10.1351/goldbook.C01048

[114] A. Kokalj, S. Peljhan, *Density functional theory study of ATA, BTAH, and BTAOH as copper corrosion inhibitors: adsorption onto Cu (111) from gas phase*, Langmuir 26 (18) (2010) 14582–14593.

DOI: 10.1021/la1019789

[115] A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finsgar, I. Milo˘sev, *What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH corrosion inhibitors on copper?*, J. Am. Chem. Soc. 132 (46) (2010) 16657–16668

DOI: 10.1021/ja107704y

Chapitre III : Stratégie clé de développement d'un CEE pour une modélisation appropriée des interfaces électrochimiques XC38/HCl 1 M

I. INTRODUCTION

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente un intérêt indéniable pour les électrochimistes en raison de sa capacité à fournir des informations précieuses sur les processus régissant les systèmes électrochimiques qui seraient difficiles voire impossibles à déchiffrer autrement [1–29]. La SIE est donc très efficace pour démêler les différentes étapes élémentaires du processus global, y compris la charge et la décharge de la double couche, le transfert de charges électrochimique, le transport de masse et l'adsorption, impliquées dans l'interface électrochimique sur la base de leurs fréquences de relaxation et pour déterminer les paramètres électrochimiques qui les caractérisent avec une grande pertinence et une grande précision [1–9,12–14,20–26]. Les prouesses de la SIE en tant que technique non destructive et non invasive dépendent impérativement de la prise en compte de ses propres exigences de base, en termes de linéarité, de causalité, de stabilité et de finitude [7–9, 11, 14,16–22, 25–42].

Cependant, l'interface électrochimique est *de facto* un système non linéaire et non stationnaire, et la mesure de la fonction de transfert n'est valable qu'avec une très bonne conception de la manipulation (choix d'équipements {potentiostat, câbles de connexion, électrode de référence, etc.} en plus d'un excellent de paramétrage setting) [19–22,27–31].

En fait, dans la pratique, ces conditions ne peuvent pas toujours être remplies, en particulier la stationnarité du système. En effet, des phénomènes physico-chimiques interfaciaux peuvent se poursuivre pendant l'expérience et modifier l'impédance mesurée [17, 22, 25, 26]. En outre, les artefacts instrumentaux, souvent attribués aux types d'appareils, aux câbles coaxiaux et à la nature de l'électrode de référence, peuvent influencer l'impédance mesurée [19–21].

Les progrès en matière d'instrumentation électronique, de validation et d'analyse des données ont considérablement amélioré la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique depuis les années 1980. Ces progrès ont permis des mesures plus précises et plus fiables, ainsi

qu'une interprétation plus approfondie des résultats obtenus, ouvrant la voie à de nombreuses applications dans les domaines de l'électrochimie, des batteries, des matériaux et de la corrosion, entre autres. Cependant, au cours des deux dernières décennies, le nombre de travaux utilisant la SIE, principalement dans le domaine de l'inhibition de la corrosion [23,25,26], a augmenté de façon exponentielle, sans pour autant suivre le rythme des grands progrès réalisés par la technique. En fait, le traitement commun et récurrent est celui de l'analyse des données, souvent limitée à la régression directe à l'aide d'un modèle CEE, sans prêter attention à la validation des données et aux diverses ambiguïtés impliquées dans le développement d'un CEE qui reflète la réalité physique du système. En outre, un CEE est principalement sélectionné sur la base de l'évaluation de la qualité de l'ajustement, à la fois qualitatif – par inspection visuelle de la qualité de régression, dans les plans de représentation conventionnels (Nyquist et Bode), des données expérimentales avec celles du modèle – et quantitatif, dicté par la faible valeur de χ^2.

Cette utilisation systématique de l'approche informatique peut facilement conduire à un choix inapproprié du CEE, à une estimation erronée des paramètres et, par conséquent, à une interprétation significativement ambiguë des propriétés physiques du système électrochimique étudié, comme le montrent un certain nombre de travaux rapportés dans la littérature par les pionner de SIE [18–26]. En effet, les erreurs résiduelles susceptibles d'apparaître lors de la régression d'un modèle sur des données expérimentales sont décrites par la contribution des erreurs systématiques liées aux artefacts instrumentaux et aux phénomènes dépendant du temps et celles relatives au choix du modèle) et des erreurs aléatoires (appelées stochastiques) [34–42]. Ensemble, elles constituent la structure d'erreur décrite par Agrawal *et al.* [36,38,40,42]. Par conséquent, l'échec de l'ajustement d'un spectre d'impédance ne peut pas nécessairement être attribué à une défaillance du modèle, mais plutôt à l'inclusion de données bruitées ou biaisées dans la procédure d'ajustement.

En gardant à l'esprit toutes les considérations susmentionnées et en se référant à la littérature spécialisée, nous constatons que les principaux chercheurs dans le domaine des SIE ont toujours critiqué la manière dont les données des SIE sont souvent analysées et/ou interprétées. En effet, Lasia [11,20] a déclaré que la SIE n'est toujours pas bien comprise par les chercheurs non spécialisés et qu'il s'agit d'une technique très sensible qui doit être utilisée avec beaucoup de précautions. Orazem *et al.* [7, 8, 17, 21, 23, 25, 26] affirment que les chercheurs n'utilisent pas souvent une analyse sophistiquée des données SIE pour bénéficier de la richesse des informations que la technique peut fournir, et se limitent essentiellement à une régression directe des données par une CEE. Selon Orazem et Tribollet [17, 21, 24], la SIE représente la confluence d'un certain nombre de disciplines : instrumentation, mathématiques (y compris le calcul intégral, les variables complexes et les équations différentielles, la modélisation et la simulation), statistiques, physique (circuits électriques), électrochimie (phénomènes interfaciaux de transfert de charge et de transport de matière, adsorption, ...), ce qui fait de l'interprétation de ses données une tâche ardue.

D'autre part, il a été largement rapporté qu'un chercheur ignorant la variation temporelle d'un système électrochimique peut, par inadvertance ou par erreur, essayer d'adapter des données expérimentales à une CEE plus compliquée que nécessaire [28].

En outre, Vivier et Orazem [26] ont souligné l'importance de la connaissance de la structure d'erreur, qui joue un rôle essentiel dans l'interprétation des mesures spectroscopiques. En effet, son évaluation permet d'affiner les stratégies de régression et de guider la conception des expériences afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Macdonald [3] et Wang *et al.* [25] ont déclaré que les diagrammes d'impédance obtenus sur des systèmes qui ne répondent pas aux exigences du SIE peuvent souvent conduire à des erreurs.

À la lumière de ce qui précède, pour le développement d'un modèle mathématique qui décrit, aussi fidèlement que possible, la réalité physique des processus interfaciaux pour une

meilleure estimation des paramètres électrochimiques associés, évitant ainsi toute interprétation ambiguë des données SIE, il devient impératif de procéder à l'identification des données qui répondent excellemment aux exigences SIE [3,6-9,11,12,17-24, 26,34-42]. En d'autres termes, les données qui sont exemptes d'erreurs systématiques *et* aléatoires (biais et erreurs stochastiques).

À cette fin, motivés par le désir d'extraire des informations physiques significatives d'une mesure SIE, nous nous sommes fixés pour tâche de fournir les outils nécessaires à une analyse plus poussée des données SIE. Pour ce faire, nous devons partir d'une conception appropriée qui prend en compte la minimisation des erreurs stochastiques sans affecter grandement les erreurs de biais, avant de procéder à la validation puis à l'interprétation des données via une analyse graphique et une modélisation des données par des CEEs.

II. PRINCIPE ET EXIGENCES DE BASE POUR L'OBTENTION DE DONNEES SIE VALIDES

L'essence de la technique SIE consiste à perturber les processus physicochimiques qui se déroulent dans le système électrochimique étudié autour de ce point de fonctionnement (E_{corr}, i_{corr}) par une tension alternative sinusoïdale donnée par :

$$E(t) = E_{corr} + \Delta E \sin(\omega t) \qquad \{1\}$$

ΔE est de faible amplitude (typiquement $\leq$ 5-10 mV). En faisant varier la fréquence de HF au BF, la réponse en courant qui en résulte est donnée par :

$$i(t) = i_{corr} + \Delta i \sin(\omega t + \phi) \qquad \{2\}$$

Le rapport $E(t)/i(t)$ représente une fonction de transfert variable dans le temps, communément appelée "impédance".L'analyse de ces données, dans le domaine temporel, permet d'étudier la cinétique globale des processus interfaciaux par identification et quantification des différentes étapes élémentaires ; i.e., {capacitif (double couche, film adsorbé, ...), résistif (transfert de charges, résistance de la solution, ...), inductif (blocage partiel de la matrice métallique par un intermédiaire adsorbé) et diffusionnel (transport de la

matière)}. Il s'agit d'une tâche très complexe et ardue car elle nécessite la résolution d'un système d'équations différentielles. En effet, il est important de noter que les courants générés par les phénomènes capacitifs et inductifs sont des fonctions temporelles, respectivement données par :

$$i_C(t) = C \times \frac{dE_C(t)}{dt} \qquad \{3\}$$

$$i_L(t) = \frac{1}{L}\int E_L(t)dt \qquad \{4\}$$

Ainsi, la dépendance temporelle à laquelle s'ajoute la possibilité d'avoir ledéroulement d'une multitude de ces phénomènes (interconnexion) génère un système délicat d'équations différentielles dont la résolution constitue un problème complexe et laborieux. Le chercheur est contraint de consulter la littérature spécialisée pour avoir amples informations sur cet approfondissement mathématique.

Heureusement, le recours à la transformée de Laplace ou bien à celle de Fourier ; communément utilisée en électrochimie, permet de transformer la tension de perturbation $E(t)$et sa réponse en courant $i(t)$ et ainsi la fonction de transfert $Z(t) = E(t)/i(t)$ qui en découle, de l'échelle temps en échelle fréquence [11,19,21,22,26]. Cela réduit considérablement la complexité des calculs mathématiques nécessaires à la résolution des équations intégrales et différentielles. Cette transformation présente aussi l'avantage de pouvoir décortiquer, dans nombre de systèmes, les étapes présidant l'interface.

Dans le domaine fréquentiel, les équations différentielles peuvent être simplifiées en une forme similaire à la loi d'Ohm pour le courant continu. Une telle transformation n'est valide que si l'amplitude de la perturbation est suffisamment faible pour que la réponse du système soit linéaire, que la condition de causalité soit remplie et que le système soit stable pendant toute la durée de la mesure. De ce fait, l'impédance électrochimique donnée par $Z(j\omega) = E(j\omega)/i(j\omega)$n'est correctement définie que pour les systèmes qui répondent aux exigences susmentionnées.

III. TECHNIQUES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

III.1. Matériels et préparations

Les essais de corrosion ont été effectués sur des échantillons de l'acier XC38 dont la composition chimique est donnée dans la réf. [43],. Les techniques électrochimiques et essentiellement les mesures de la SIE sont très sensibles à la préparation des échantillons et aux conditions auxquelles l'électrode est exposée. De ce fait, une préparation soignée de la surface des échantillons d'acier doit être effectuée, selon les procédures suggérées par la norme (ASTM G1) [43], permettant d'obtenir des surfaces quasi-identiques, aussi propres que possible, homogènes et parfaitement lisses. Cette conduite à tenir est d'une importance capitale pour réduire considérablement les erreurs inhérentes à la variabilité des échantillons. Autrement dit, les éventuelles différences observées entre les mesures d'impédance électrochimique enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur, aux différentes concentrations, seront liées à l'inhibiteur et ne peuvent aucunement être imputées à des variations aléatoires de préparation des échantillons.

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire {HCl 1.0 M} préparée par dilution d'une solution commerciale de HCl (d = 1.19 et à 37% en masse), de marque *Riedel-de-Haën,* dans de l'eau bi-distillée. La température de l'interface électrode/électrolyte est maintenue constante à T= 25°C en utilisant un bain thermostaté.

L'inhibiteur étudié dans le présent travail est le 6-chloro-2-phenylimidazo [1,2-*b*]pyridazine préparé selon la procédure décrite dans la référence [44].

Les investigations électrochimiques menées dans le cadre de ce travail, ont été réalisées moyennant l'appareil électrochimique Bio-Logic SP-150, piloté par le logiciel EC-Lab V11.12®, connectée par des câbles blindés courts à une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes. Une électrode en acier doux XC38, prise comme électrode de travail, d'une surface, exposée à l'agressivité du milieu, de 1 cm^2, une électrode de platine

comme contre électrode ou électrode auxiliaire et une électrode de deuxième espèce de type SIE R-XR820 {Ag/AgCl, 3M KCl} comme électrode de référence [27,31]. Cette dernière électrode a été judicieusement choisie pour minimiser l'impact des artefacts souvent enregistrés aux hautes fréquences dans une mesure de la SIE. En outre, la cellule est placée dans une cage de Faraday mise à la terre afin de réduire considérablement les artefacts électriques provenant des champs externes, tels que les interférences électromagnétiques et les bruits parasites [21]. Cela permet d'obtenir des mesures plus précises et fiables.

III.2. Structure de l'erreur

Outre les sources d'erreurs liées à la préparation de la matrice métallique aussi bien qu'à la préparation de la solution corrosive, d'autres types d'erreurs peuvent grandement affecter la qualité de la réponse SIE étant donné le recours à la modélisation de l'interface moyennant des circuits électriques équivalents CEE pour ajuster les données expérimentales. En effet, ce sont les erreurs, souvent ignorées ou mal comprises, affectent la qualité d'ajustement et qu'il faut impérativement prendre en considération pour une interprétation fiable des données de la SIE. Il s'agit de la structure d'erreur formulée par Orazem et Agarwal [36] en termes d'erreurs résiduelles ; soient systématiques *et* aléatoires.

La structure de l'erreur se réfère aux différentes sources d'incertitudes qui impactent la mesure et l'analyse des données de la SIE, telles que les erreurs stochastiques, les erreurs de biais expérimentales (bruits instrumentaux, calibrage, montage, paramétrage setting des mesures, erreurs de la dérive (non-stationnarité), etc.) et aussi les erreurs liées aux choix du modèle de CEE.De ce fait,si la structure d'erreurs n'est pas correctement prise en compte dans l'analyse de la SIE alors les interprétations des données peuvent être biaisées ou incorrectes. A titre d'exemple, à défaut de bien repérer la structure de l'erreur peut aisément conduire à écarter un CEE susceptible de reproduire fidèlement la réalité physique des processus interfaciaux et ainsi se leurrer inutilement à la quête d'un circuit plus compliqué générant

ainsi des paramètres dépourvus de sens physique. Autrement dit, l'écart entre les données expérimentales et calculées peut parfois prendre origine non pas à cause du choix du modèle appliqué mais plutôt à la présence de données biaisées non identifiées. Il est donc essentiel de comprendre la structure de l'erreur de la SIE et de l'inclure dans l'analyse des données pour garantir des résultats fiables et précis. Cela nécessite une connaissance approfondie des sources d'incertitudes possibles, ainsi que des méthodes statistiques appropriées pour quantifier et traiter ces incertitudes.

Les erreurs résiduelles $\varepsilon_{résiduelle}$ traduisent l'écart entre l'impédance mesurée $Z_{mesurée}$ et l'impédance issue du calcul via un modèle $Z_{modèle}$. Ces erreurs qui apparaissent lorsqu'un modèle est régressé sur des données expérimentales peuvent être décrites comme étant soient systématiques ou stochastiques.

$$\varepsilon_{résiduelle} = Z_{mesurée} - Z_{modèle} = \varepsilon_{systématiques} + \varepsilon_{stochastiques} \quad \{5\}$$

Les erreurs systématiques $\varepsilon_{systématique}$ peuvent résulter d'un manque d'adéquation du modèle aux données expérimentales $\varepsilon_{modèle}$ ou d'un biais ε_{biais} dans l'expérience.

$$\varepsilon_{systématiques} = \varepsilon_{biais} + \varepsilon_{modèle} \quad \{6\}$$

La présence d'erreurs stochastiques $\varepsilon_{stochastiques}$ dans toutes les données expérimentales est inévitable. En spectroscopie d'impédance électrochimique, le comportement non stationnaire et les artefacts instrumentaux contribuent souvent aux erreurs systématiques.

$$\varepsilon_{biais} = \varepsilon_{non\ stationnaire} + \varepsilon_{instrumentale} \quad \{7\}$$

Plusieurs chercheurs ont souligné l'importance de la prise en compte de la structure d'erreurs dans l'analyse de la SIE et ont proposé des méthodes pour quantifier et traiter ces incertitudes afin d'améliorer la fiabilité et la précision des résultats obtenus. Ainsi, Orazem *et al.* ont souligné dans leurs travaux [21,26,36,42] que l'ignorance de la structure de l'erreur dans la procédure d'ajustement peut conduire à des résultats significativement ambigus dans l'analyse de la SIE. Ils ont mis en évidence que l'ajustement des données expérimentales de la SIE à des

modèles sans tenir compte de la structure d'erreur peut donner des paramètres ajustés incorrects et conduire à des interprétations erronées. Ces chercheurs ont procédé par une réplication des mesures PEIS et se sont servis des relations de Kramers-Kronig et le modèle de mesure afin d'identifier la plage fréquentielle corrompue par les erreurs de biais pour une meilleure interprétation des données la SIE.

III.3. Conception de la mesure

Une analyse et par la suite une interprétation rationnelle des diagrammes de la SIE, doivent impérativement être devancées, primo par une bonne conception de la mesure se conformant excellemment aux exigences de la technique SIE (stationnarité-linéarité-causalité et finitude) et secundo par la conduite à tenir pour réduire les erreurs de biais et les erreurs stochastiques. A cette fin, Il est essentiel de concevoir une planification expérimentale rigoureuse pour une meilleure détermination des paramètres du système électrochimique.

III.4. Paramétrage des mesures

Un agencement de manipulations séquentielles a été établi tenant compte du caractère destructif et non destructif de la technique utilisée. Il s'agit de (9)neuf expériences liées et successives dans le temps dont seulement les trois premières (EVT, 02-PEIS, 03-PEIS) seront reportées dans ce mémoire tandis que les données des techniques CASP « *Constant Amplitude Sinusoidal µPolarization* », VASP « *Variable Amplitude Sinusoidal µPolarization* », LPR « *Linear Polarization Resistance* » et TP « *TAFEL Plot* » ou courbes de polarisation (i-*E*) sont préconisées dans les perspectives afin d'examiner de manière exhaustive et critique leurs avantages et leurs limites.

L'évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps EVT et les diagrammes d'impédance PEIS (*Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy*) sont enregistrés en tenant compte du réglage décrit dans les Tableaux (1 & 2).

Tableau 1. Paramétrage setting de la manipulation E_{ocp} vs. Temps

t_E (h:m:s)	0:30:0,0000
dE_R (mV)	5
dt_R (s)	30
E range min (V)	-2,500
E range max (V)	2,500

L'expérience EVT a été enregistrée pendant 30min de maintien, au potentiel en circuit ouvert c'est dire en absence de tout passage de courant électrique, avec une faible vitesse de balayage donnée par $|dE_R/dt_R| = 0.166mV\,s^{-1}$ allouant au système l'atteinte de son régime stationnaire.

Tableau 2. Paramétrage setting des mesures (PEIS)

Mode	Single sine
E (V) vs. E_{ocp}	0,0000
t_E (h:m:s)	0:00:0,0000
f_i	100,000 kHz
f_f	100,000 mHz
Nd : Points per decade	10
Spacing	Logarithmic
Va (mV)	10,0
p_w	0,1
N_A	2
Corr	1
E range min (V)	-2,500
E range max (V)	2,500
Bandwidth	5

Le contenu informatif du spectre d'impédance peut être amélioré en élargissant la plage de fréquences explorée, en augmentantle nombre de fréquences mesurées par décade, et surtouten réduisant l'ampleur des erreurs biais et des erreurs stochastiques. De ce fait, les expériences PEIS sont enregistrées, au point de fonctionnement (E_{corr}, $i = 0$) obtenu à la stationnarité du système $dE_{ocp}/dt \rightarrow 0$, à la suite d'une perturbation potentiodynamique sinusoïdale du système étudié en utilisant un mode d'excitation singulier et en faisant un balayage de fréquence allant de *100 kHz* à *100 mHz* avec 10 points par décade dans une échelle logarithmique.

Il est important de souligner que l'utilisation d'une large gamme de fréquences, susceptible de générer l'entièreté de la réponse de l'interface, améliore considérablement la capacité d'identifier les différents processus se déroulant à l'interface par analyse graphique des différents plans de représentation et aussi par régression des données de la SIE moyennant des CEE. Or, le choix d'une large gamme de fréquences est conditionné, aux hautes fréquences, par les limites d'origine instrumentale, et aux basses fréquences par les phénomènes de non-stationnarité liés au temps. En outre, l'utilisation d'un nombre important de fréquences mesurées augmente le degré de liberté de la régression, améliorant ainsi sa qualité. De plus, il est communément reconnu que l'espacement logarithmique des fréquences maximise la capacité à discriminer les modèles de CEE et à extraire les paramètres du modèle avec beaucoup de fiabilité et d'exactitude.

Par ailleurs, l'amplitude de la perturbation sinusoïdale choisie vaut *10 mV*$_{rms}$ dans le but d'assimiler le comportement du système étudié à celui d'un système linéaire sans pour autant entrainer des erreurs stochastiques excessives. En effet, il faut garder à l'esprit qu'un choix de très faibles amplitudes, certes garantit une excellente linéarité, et engendre désormais un niveau élevé d'erreurs stochastiques dans les données. Le compromis est donc *de facto* de mise.

La pertinence de la mesure pour chaque fréquence a été prise en considération en tenant compte respectivement de la période introduite avant la mesure pour chaque fréquence p_w= *0.1 s*, le nombre de mesure par fréquence N_A = 2 et une correction assurée de la dérive du système. Cette dernière fonction a été prise en compte pour minimiser le problème éventuel de la non-stationnarité du système essentiellement observée aux basses fréquences où l'enregistrement des données d'impédance prend un temps suffisamment important.

IV- EVALUATION DE LA CONSISTANCE DES DONNEES EXPERIMENTALES

Dans le présent travail, nous avons œuvré pour une conception appropriée de la mesure avec un paramétrage setting optimisé afin d'obtenir des données de l'impédance valides répondant aux exigences de la SIE et aussi de maximiser leur contenu en informations en minimisant davantage les erreurs stochastiques au profit des erreurs de biais contrôlables à postériori.

IV.1. Vérification de la stationnarité du système par le suivi de l'évolution de EVT = f(t)

Les systèmes électrochimiques étant *de facto* non-stationnaires, de par l'évolution du système dans le temps. Il est donc important de minimiser les effets transitoires afin d'obtenir des mesures d'impédance fiables et représentatives du comportement d'inhibition de la corrosion de l'acier. Pour ce faire, avant de lancer les mesures PEIS, il faut accorder au système le temps nécessaire pour atteindre un état quasi-stationnaire, où les réactions de corrosion et d'adsorption de l'inhibiteur ralentissent et où le potentiel en circuit ouvert se stabilise.

La Figure 17{a,b,c,d,e} illustre l'évolution du potentiel E_{we}, pris par l'électrode de travail, en fonction du temps, en absence de toute perturbation du système étudié communément appelé potentiel en circuit ouvert E_{ocp} *(à i=0)* dénoté dans le présent travail (01-EVT) et en présence de la perturbation au cours des mesures 02-PEIS & 03-PEIS. La Figure 17{f} affiche la variation du module de l'impédance, relatif aux mesures PEIS, en fonction du temps, en absence et en présence de l'inhibiteur CP-IPZ à différentes concentrations.

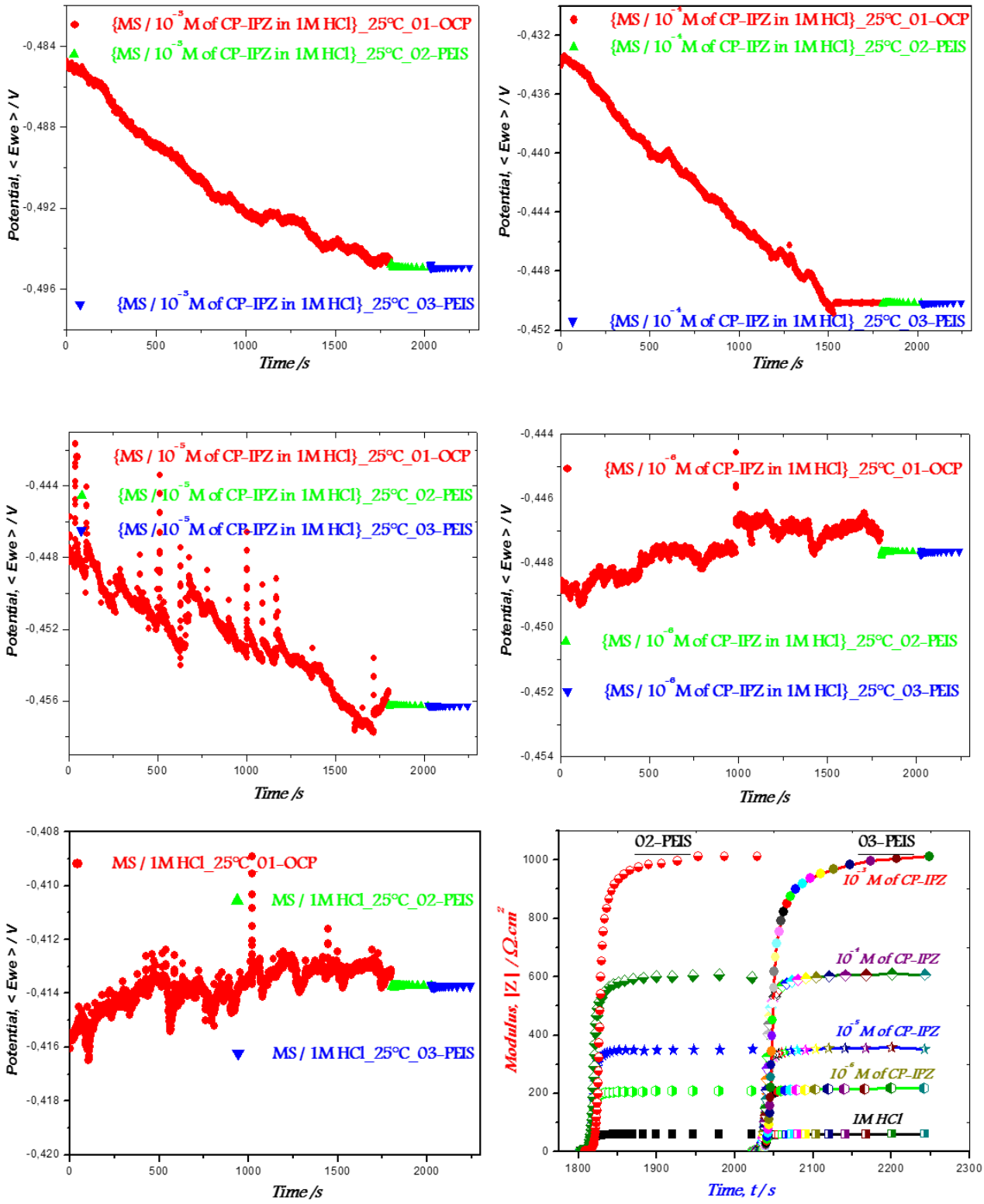


Figure 17. {a,b,c,d,e} : Evolution de E_{WE} vs. Temps et {f} : |Z| des mesures 02-PEIS et 03-PEIS en fonction du temps

Le potentiel de circuit ouvert enregistré directement après immersion de l'acier C38 dans la solution corrosive en l'absence de CP-IPZ est de l'ordre de -416 $mV_{Ag/AgCl}$, alors que des potentiels de l'ordre de -449 ; -447 ; -434 ; -485 $mV_{Ag/AgCl}$ sont enregistrés respectivement à des concentrations allant de 10^{-6}M à 10^{-3}M en CP-IPZ. Il ressort des Figures 17{d,e} que le potentiel de circuit ouvert relatif aux interfaces {XC38/1M HCl} et {XC38/10^{-6}M de CP-IPZ +1M HCl} demeure pratiquement constant voire une légère augmentation dans le temps, atteignant un état quasi-stationnaire, après 1800s d'immersion, où les différents processus interfaciaux ont rapidement évoluéet ainsi le potentiel en circuit ouvert se stabilise respectivement à -414 et -448 $mV_{Ag/AgCl}$.

En revanche, les Figures 17{a,b,c} montrent que le potentiel E_{ocp} des interfaces {XC38/10^{-3}M CP-IPZ + 1M HCl}, {XC38/10^{-4}M CP-IPZ +1M HCl} et {XC38/10^{-3}M CP-IPZ +1M HCl} diminueassez rapidement en fonction du temps, puis il tend à se stabiliser pour atteindre un potentiel relativement constant après 1800s, respectivement aux potentiels de -456 ; -450 ; -494 $mV_{Ag/AgCl}$. Les variations conséquentes du potentiel en circuit ouvert sont enregistrées aux concentrations plus élevées de l'inhibiteur CP-IPZ par comparaison à celles enregistrées à la concentration 10^{-6}M de CP-IPZ et dans la solution corrosive exempte d'inhibiteur. Cela peut être imputé à la modification de l'environnement corrosif en raison de l'ajout de fortes concentrations de CP-IPZ. Le déplacement de E_{ocp} vers des valeurs plus cathodiques aux fortes concentrations d'inhibiteur peut être un indicateur de la progression de la corrosion. Un tel résultat, contre intuitif, nous a conduits à garder de vigilance quant à l'interprétation des résultats de l'évolution de (E_{ocp} *vs. Temps*). Par conséquent, il ne faut pas avancer des conclusions hâtives quant à l'évolution de (E_{ocp} *vs. Temps*) de par les controverses et les débats toujours ouverts entre les chercheurs du domaine.

Un survol de la littérature montre que nombreuses sont les études et critiques portant sur l'interprétation de l'évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps dans le

contexte de la corrosion [45,46]. En effet, certaines études ont remis en question le comportement de l'interface basée uniquement sur l'évolutionde (E_{ocp} *vs. Temps*) de par la complexité des processus cinétique interfaciaux qui peuvent impliquer différentes étapes, telles que la formation de films passifs, la dissolution des produits de corrosion, etc. Ainsi, les variations du potentiel en circuit ouvert peuvent être influencées par ces différentes étapes, ce qui rend l'interprétation basée uniquement sur l'échelle temps plus douteuse. En outre, les hétérogénéités de surface telles que les inclusions, les défauts de surface et les variations locales de composition peuvent aussi influencer les variations du potentiel en circuit ouvert au fil du temps. Certains chercheurs soulignent que ces hétérogénéités peuvent entraîner des variations importantes du potentiel en circuit ouvert, même en l'absence de processus de corrosion significatif [45,46].

Par ailleurs, dans certains systèmes, des gradients de concentration ou de potentiel peuvent exister à l'interface entre le métal et la solution corrosive influençant les variations du potentiel en circuit ouvert au fil du temps. Par conséquent, l'interprétation des données de potentiel en circuit ouvert doit prendre en compte ces gradients et les processus de diffusion qui peuvent être à l'origine des variations observées. Ces critiques soulignent, de nouveau, les limitations et les défis potentiels de l'interprétation issue exclusivement de l'évolution de (E_{ocp} vs. Temps). Cependant, la mesure du potentiel en circuit ouvert reste une méthode courante pour évaluer la corrosion et peut fournir des informations utiles sur la quasi-stationnarité des systèmes.

IV.2. Identification des données exemptes d'erreurs de biais (ε_{ns} et ε_{ins})

Un examen exhaustif de la littérature contemporaine montre que de nombreux travaux abordent l'analyse et l'interprétation des données de l'impédance électrochimique, après 30 min de maintien à E_{ocp}, sans pour autant accorder un intérêt à la vérification des exigences de base de la SIE en termes de stabilité, linéarité, causalité et finitude. A cela s'ajoutent, les erreurs

stochastiques et les erreurs de biais qui peuvent prendre part à la suite de problèmes liés au temps ou à des artefacts instrumentaux [11, 21,25-29,31].

Dans cette optique, l'enregistrement successif des deux manipulations 02-PEIS et 03-PEIS a été envisagé et comparé afin de s'assurer de la stationnarité du système étudié et donc de la validité des données de la 02-PEIS et de relever la plage fréquentielle corrompue par les erreurs de biais. La Figure 17{f} montre que le module de l'impédance des différentes interfaces susmentionnées augmente de manière vertigineuse au début de la mesure pour se stabiliser après moins de 50s pour chaque mesure PEIS. Comme ces mesures sont développées depuis les HF aux BF, la constance des modules de l'impédance enregistrée à la fin de chaque mesure peut témoigner du caractère entier des deux mesures 02-PEIS et 03-PEIS. Ainsi ces valeurs correspondent aux différentes résistances de polarisation R_p sachant que la résistance d'électrolyte R_s au début de la mesure est extrêmement faible.

Ce constat peut aussi être considéré comme un deuxième indice étayant la quasi-stationnarité des interfaces et ainsi attestant de la validité des mesures PEIS qui répond au critère de stabilité de la technique SIE. Par ailleurs, la résistance de polarisation passe de *ca.* 60 Ω cm^2 dans HCl 1M à *ca.* 1000 Ω cm^2 à la concentration de 10^{-3} mol L^{-1} en inhibiteur CP-IPZ. Ce résultat affirme la nette amélioration du pouvoir protecteur de la molécule inhibitrice utilisée. Il importe aussi d'insister sur la gradation de protection de cet inhibiteur qui se voit multipliée par 4, 7, 12 voire 20 respectivement pour les concentrations en CP-IPZ allant de 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} à 10^{-3} mol L^{-1}.

Par ailleurs, dans un souci majeur de s'assurer davantage de la stationnarité du système électrochimique à travers la bonne reproductibilité des deux mesures PEIS effectuées successivement à chaque fréquence, nous avons eu recours au tracé fréquentiel outre celui temporel. En effet, il est important de remarquer l'empilement des points dans le tracé du $|Z| = f(t)$ au début de chaque mesure PEIS et la difficulté de pouvoir confronter les données de

la 02-PEIS à celles de la 03-PEIS du fait que les deux mesures sont liées et enregistrées successivement dans le temps. Ainsi, la Figure 18 relate les diagrammes d'impédance, donnés dans la représentation de Nyquist, en absence et en présence des différentes concentrations de CP-IPZ. D'apparence les données de la 02-PEIS et celles de la 03-PEIS manifestent une bonne superposition. Toutefois, en opérant à la fois un agrandissement aux BF et aux HF, on s'aperçoit rapidement de l'existence d'une dispersion des données aux BF et une réactance négative aux HF. Ces phénomènes sont liés, selon la littérature, à la présence d'un artefact de mesure des suites de l'effet des fils de connexion aux HF et à des phénomènes dépendant du temps enregistré aux BF [21, 25,27-29,31].

En fait, la Fig. 18{f} (*Freq vs. Temps*) renvoie à des phénomènes liés aux temps, observés aux BF, prenant les trois quarts du temps de la mesure bien qu'ils ne s'étalent que sur une décade de fréquence tandis que les phénomènes rapides, enregistrés aux HF, durent juste le quart du temps en occupant désormais cinq décades de toute la plage fréquentielle explorée (six décades). A l'issue de ce qui précède, il apparait la possibilité d'apparition de déviations entre deux mesures successives, aux fréquences les plus basses, en raison de l'évolution du système et de sa réponse au cours de la perturbation [28,29]. En conséquence, les données BF seront, pour la plus part, biaisées par la dérive de par le temps alloué à leur enregistrement. Autrement dit, plus la fréquence de perturbation est basse, plus la période qui lui correspond est grande. Ainsi, le système peut évoluer au cours de la perturbation ce qui impactera les données enregistrées aux BF par des erreurs de non-stationnarité. De tels problèmes sont observés quoique le système soit des plus stationnaires [36,40].

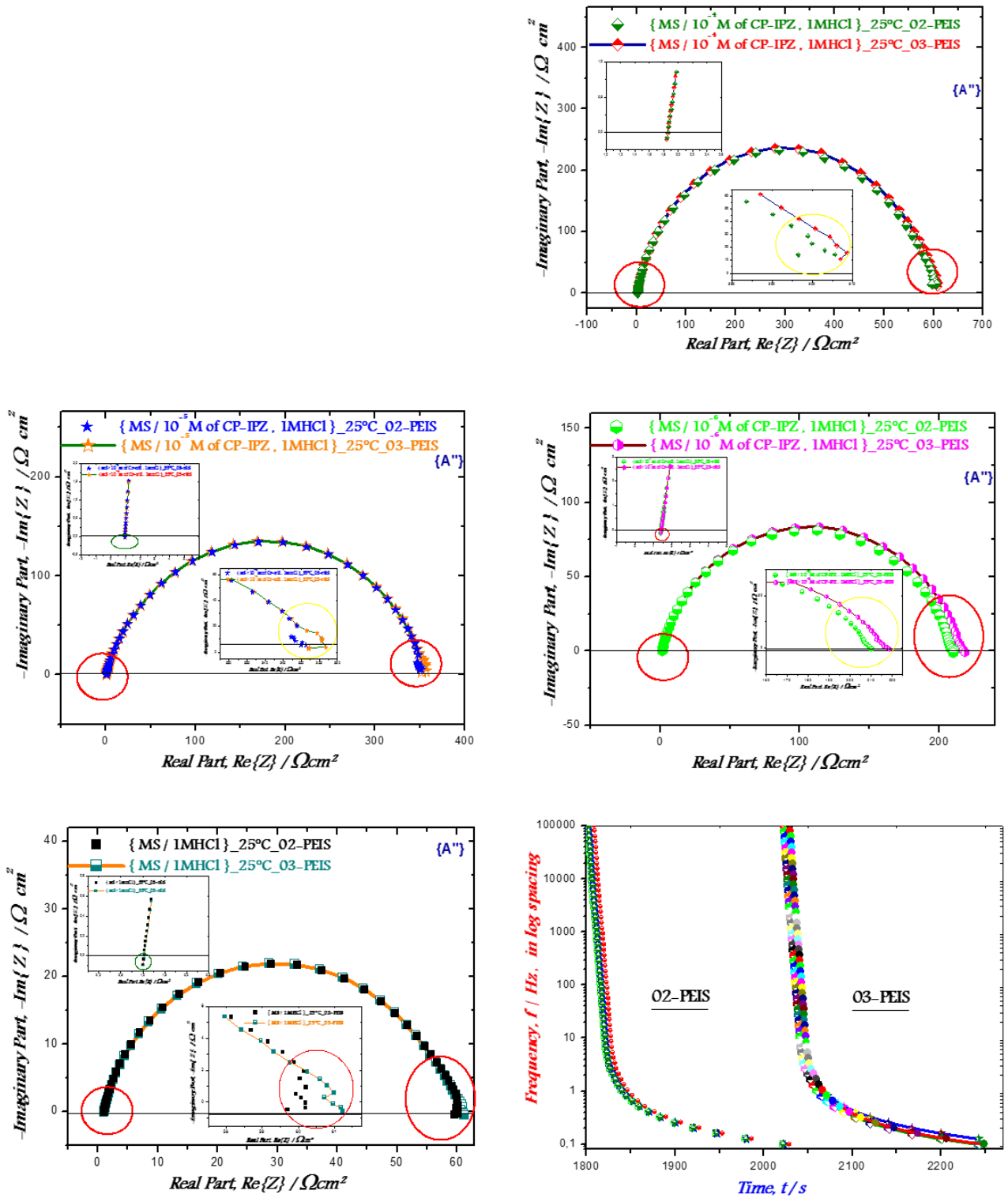


Figure 18 : Evaluation de la stationnarité par comparaison des mesures successives 02-PEIS et 03-PEIS dans le plan complexe et dans le tracées de Freq vs. Temps pour les interfaces XC38/HCl 1M + Ci en mol L^{-1} de CP-IPZ

Après être rassuré de la stationnarité du système et à bon escient du double effet de l'artefact de mesure aux HF et des phénomènes liés aux temps aux BF, nous nous sommes permis de nous élancer dans l'analyse des données de la mesure 02-PEIS. La confrontation des différents plans de représentation constitue une démarche de choix pour de plus amples informations se rapportant aux grandeurs qui gouvernent les différents processus physicochimiques prenant part aux interfaces étudiées.

V. IDENTIFICATION DES PROCESSUS DES INTERFACES XC38/HCl 1M + C_i {*mol L⁻1*} EN CP-IPZ

La SIE est une technique précieuse de par sa finesse pour l'identification et l'interprétation des différents processus électrochimiques fondamentaux régissant l'interface électrochimique. Cependant, l'ambiguïté de l'interprétation des données de l'impédance et l'établissement de relations directes entre les paramètres physicochimiques relatifs aux différents processus, prenant part à l'interface, et les grandeurs électriques constituent la tâche la plus délicate de cette technique, qui nécessite une compréhension approfondie du système étudié. Dans le présent travail, nous nous sommes servis de la technique SIE pour étudier l'effet inhibiteur du CP-IPZ contre la corrosion de l'acier doux XC38 dans la solution agressive HCl 1M.

V.1. Analyse qualitative et quantitative par inspection visuelle des plans de représentations

V.1.1 Analyse qualitative – Dénombrement et nature des étapes du processus interfacial

Pour l'interprétation des résultats de l'impédance électrochimique, les données expérimentales ont été reportées dans trois types de représentations graphiques de par leur complémentarité [47-49]. En effet, le plan de Nyquist consiste à porter en abscisses la partie réelle de l'impédance et en ordonnées l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance mesurée, comme se veut la convention des électrochimistes, soit *–Im(Z) vs. Re(Z)*. En outre, le plan de Bode reporte à la fois le logarithme du module de l'impédance et de sa phase en fonction de la fréquence en échelle logarithmique ; soient *log|Z| vs. log f et –Φ(Z) vs. log f*. Quant au 3ème

plan de Betova, il se réfère à porter l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en échelle logarithmique ; soient *-Im(Z) vs. log f* et log|*Im(Z)*| *vs. log f*.

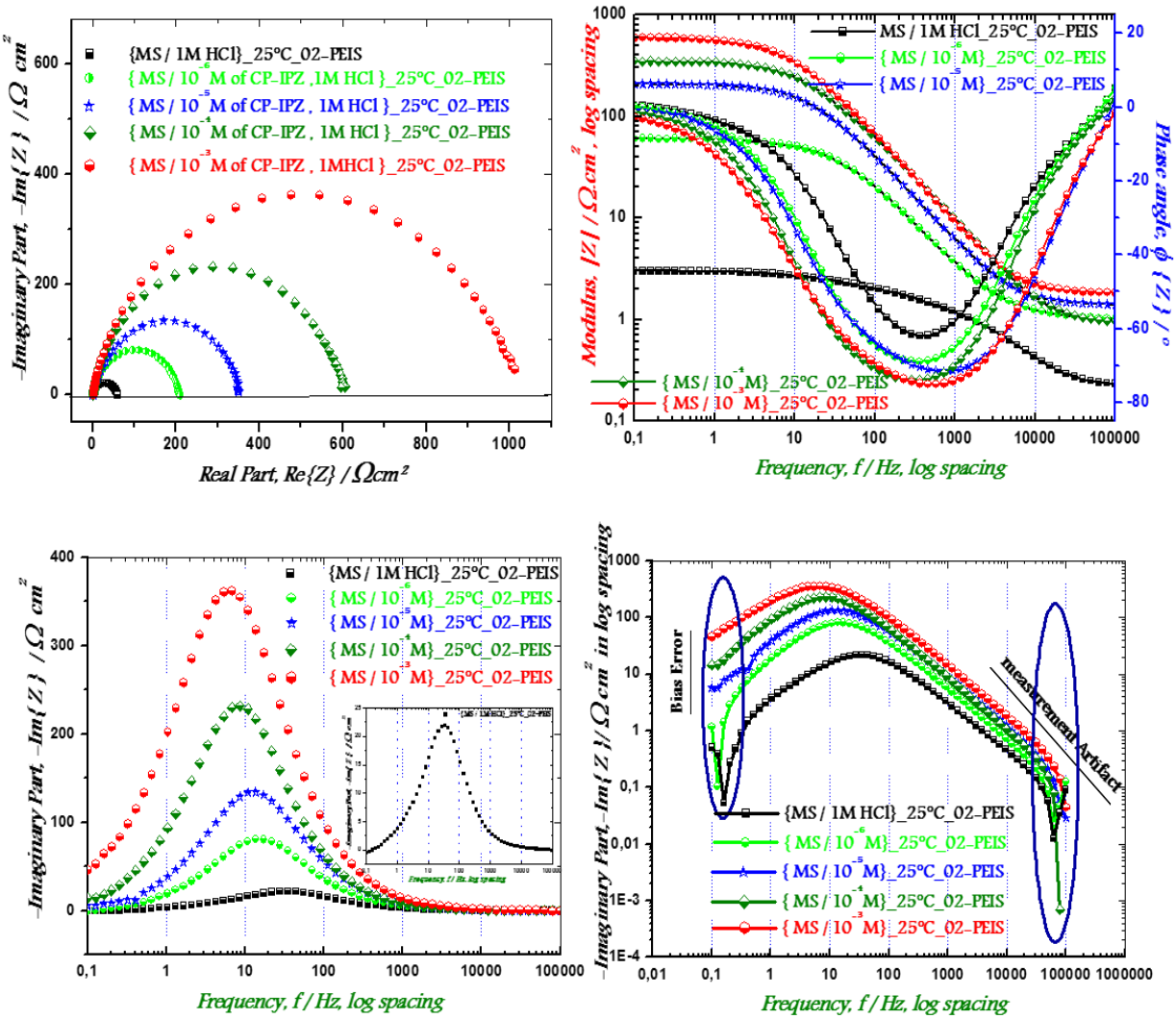


Figure 19. Les données de la mesure 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1M + Ci en mol L-1 de CP-IPZ avec (Ci= 0 ; 10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ;10^{-3} M), représentées dans les plans Nyquist, Bode, Betova et dans le tracé de |-Im{Z}| vs. fréquence avec un espacement logarithmique.

L'analyse graphique de la réponse constitue une étape première vers une identification de la nature des processus interfaciaux. Les résultats issus de la représentation de Nyquist de la Figure 19 se présentent sous la forme d'une seule boucle, en absence comme en présence d'inhibiteur, à caractère capacitif-résistif dont l'ampleur est proportionnelle à la

concentration de l'inhibiteur CP-IPZ. Ce constat rejoint les résultats de la Fig 17{f} relative à l'évolution de $|Z|=f(t)$ acquiesçant de nouveau l'amélioration continuelle du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec sa concentration. Par ailleurs, dans la représentation de Bode, il est important de remarquer, pour toute concentration en CP-IPZ, qu'une seule pente est perceptible sur l'évolution de $log|Z|$ *vs. log f* entre les deux asymptotes, à caractère résistif, aux HF et BF et qu'une seule gaussienne est enregistrée quant à la variation de l'angle de phase $-\Phi(Z)$ *vs. log f*. Aussi, dans la représentation de Bétova, une gaussienne unique (un seul maximum) est manifeste en portant $-Im(Z)$ *vs. log f*.

De telles formes plaident favorablement, selon la littérature, pour des réactions de l'interface métal/solution contrôlées par une cinétique d'activation pure [50-59] et de surcroit imputéeà une seule constante de temps relative à la relaxation de la double couche qui se tient parallèlement au processus faradique de transfert de charges électroniques à l'interface électrochimique.

Néanmoins, il est important de souligner que l'impédance d'un processus global, contrôlé par plus d'une constante de temps, voisines en valeurs, peut désormais générer la même allure sinon similaire qu'un processus simple caractérisé par une constante de temps unique [50-57]. En effet, l'augmentation de la taille des diagrammes, avec la concentration en CP-IPZ, est le résultat de l'accumulation de plus en plus de molécules inhibitrices à la surface de l'acier doux bloquant ainsi les sites actifs en jouant le rôle de barrière contre l'infiltration des espèces corrosives électroactives à l'interface métallique [50-61]. Un tel processus, n'est pas à être nié, et peut être caractérisé, à son tour, par sa propre constante de temps comparable à celle de la relaxation de la double couche et du processus faradique (transfert de charges) qui se tiennent simultanément. En d'autres termes, la maitrise des processus interfaciaux du système électrochimique étudié, au travers la formation d'un film protecteur à la surface, suggère que rien n'empêche l'éventualité d'existence d'une seconde constante de temps dont la valeur est

voisine de la première [8,60,61]. En conséquence, la seule boucle, observée dans le plan de Nyquist, et l'unique maximum, enregistré dans les tracés de la phase de l'impédance et de l'opposé de la partie imaginaire, pourraient être le reflet de l'enchevêtrement voire de l'indiscernabilité de ces deux constantes de temps [7, 8, 12, 20, 21,57-61]. D'ailleurs, selon la littérature spécialisée [7, 21, 58, 59], l'adsorption de l'inhibiteur est une étape qui ne peut aucunement être écartée du processus global et par voie de conséquence une seconde constante de temps est donc à prendre rigoureusement en considération.

V.1.2. Analyse quantitative - Estimation de R_p et du pouvoir inhibiteur de CP-IPZ

A l'instar de ce qui précède, il apparait clairement que si la visée de l'expérimentateur réside uniquement dans l'évaluation du caractère protecteur de l'inhibiteur, l'examen visuel des deux plans de représentation (Nyquist et Bode) peut, à lui seul, fournir une donnée précieuse en termes de résistance à la polarisation R_p de l'interface et qu'il faut différencier de la résistance de transfert de charges, R_{ct} pour un processus global à plus d'une constante de temps. En effet, R_p est une mesure de la faculté d'un métal à résister à la réaction électrochimique qui entraine sa corrosion et à maintenir son intégrité structurelle.

Ainsi, dans le plan de Nyquist, quand $-Im(Z)$ tend vers 0, l'impédance électrochimique est réduite à sa partie réelle $Re(Z)$, et la résistance de polarisation R_p est donnée par la différence des parties réelles ($R_s + R_p$) et la résistance d'électrolyte R_s obtenues respectivement aux BF et aux HF. Autrement dit, les interceptes de la boucle aux HF et BF sont à caractère purement résistif donnés par {Eqs. 9, 10, 11} :

$$R_s = Re\{Z_{HF}\}_{-Im\{Z\}\to 0} \qquad \{8\}$$

$$R_s + R_p = Re\{Z_{BF}\}_{-Im\{Z\}\to 0} \qquad \{9\}$$

$$R_p = \left[Re\{Z_{BF}\} - Re\{Z_{HF}\}\right]_{-Im\{Z\}\to 0} \qquad \{10\}$$

En outre, R_p peut aisément être relevée, comme la différence de résistances entre HF et BF, dans le plan de Bode relatif au module de l'impédance $|Z|$, pris en l'échelle log-log, qui s'apparente aussi à l'évolution de la partie réelle $Re(Z)$ en fonction de la fréquence (Eq. 11, 12, 13) :

$$R_s = |Z_{HF}|_{\phi\{Z\}\to 0} \quad \{11\}$$

$$R_s + R_p = |Z_{BF}|_{\phi\{Z\}\to 0} \quad \{12\}$$

$$R_p = \left[|Z_{BF}| - |Z_{HF}|\right]_{\phi\{Z\}\to 0} \quad \{13\}$$

Un tel comportement résistif manifesté par la constance des branches asymptotiques aux HF et BF du module de l'impédance $|Z|$ est aussi attesté par une phase nulle $(\phi(Z)\approx 0)$ dans les mêmes domaines fréquentiels témoignant d'un régime DC de l'interface ; i.e., le potentiel et le courant sont donc en phase.

En fait, la résistance de polarisation R_p raduit la somme (Eq. {14}), à la fois, de la résistance de transfert de charges R_{ct} et de la résistance liée au recouvrement des sites actifs de la surface métallique par l'inhibiteur CP-IPZ, R_θ :

$$R_p = R_{ct} + R_\theta \quad \{14\}$$

Ainsi, l'efficacité inhibitrice du CP-IPZ peut être estimée au travers l'Eq. {15} :

$$\eta_{SIE}\% = (1-\frac{1}{x})\times 100 \quad with \quad x = \frac{R_p^{inh}}{R_p^0} > 1 \quad \{15\}$$

R_p^{inh} et R_p^0 désignent respectivement les résistances de polarisation en présence et en absence de l'inhibiteur CP-IPZ.

Le Tableau 3 collecte les différentes résistances issues de la lecture directe des deux plans de représentation.

Tableau 3. Données quantitatives obtenues par inspection visuelle des plans de Nyquist et de Bode relatives aux interfaces électrochimiques XC38 / HCl 1 M + C_i (mol L^{-1}) de CP-IPZ

XC38 / HCl 1M + {C_i mol L^{-1} de CP-IPZ}	0	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
R_Ω {Ω cm^2}	~1	~1	~0.5	~0.5	~1.5

R_p {Ω cm^2}	~59	~208	~356	~600	~1018
X	-	3.5	6.0	10.1	17.2
η_{SIE}%	-	~71	~83	~90	~94

L'examen du Tableau 3 montre globalement que tout ajout supplémentaire de CP-IPZ est accompagné d'une augmentation de la résistance de polarisation qui relate un signe positif de l'amélioration de l'efficacité inhibitrice de protectionde l'acier XC38 contre la corrosion en milieu HCl 1 M. En effet, le pouvoir inhibiteur, exprimé par la variable *x*, traduisant le rapport de la résistance de polarisation en présence d'inhibiteur à celle en son absence, dépasse la valeur de 10 à partir de la concentration de 10^{-4} mol L^{-1} de CP-IPZ à plus de 17 à 10^{-3} mol L^{-1}. Cela implique un renforcement de la protection de la surface de l'acier XC38 en présence de CP-IPZ manifestée par des efficacités inhibitrices dépassant le seuil de 90 %. Néanmoins, il est important de souligner que bien à de très faibles concentrations en CP-IPZ, le pouvoir protecteur a plus que triplé voire sextuplé aux concentrations respectives de 10^{-6} et 10^{-5} mol L^{-1}de CP-IPZ. Il est aussi à noter qu'entre 10^{-4} et 10^{-3} mol L^{-1} en CP-IPZ, l'efficacité inhibitrice passe juste de 90 à 94 % pour une solution 10 fois plus concentrée en inhibiteur alors que le pouvoir protecteur se voit presque doublé. Cette constatation remet en cause le raisonnement en termes d'efficacité inhibitrice à caractère asymptotique et limité de celui en termes de pouvoir protecteur à caractère plutôt ouvert.

Dans une tentative de donner une explication probante à l'effet de la concentration de CP-IPZ sur l'augmentation de R_p, le processus d'adsorption constitue le modèle ou le concept imagé de choix reconnu et affirmé par une majorité de chercheurs du domaine [57-61], bien qu'il soit contesté par d'autres auteurs [62,63]. En fait, l'adsorption est le processus par lequel l'inhibiteur se lie à la surface du métal formant un film protecteur offrant une meilleure barrière contre les agents corrosifs et ralentissant ainsi la réaction de corrosion. En effet, il s'agit d'interactions ou de collisions entre les molécules d'inhibiteur et les sites actifs éparpillés

sur toute la surface métallique. Ainsi, le nombre de sites couverts par l'inhibiteur est d'autant plus réduit que la concentration en inhibiteur est faible, et vice-versa.

A la faible concentration de CP-IPZ de 10^{-6} mol L^{-1}, la compétition pour les sites d'adsorption peut être plus forte entre l'inhibiteur CP-IPZ et les protons H^+ et aussi les ions chlorure Cl^- omniprésents en solution et tout à fait susceptibles de s'adsorber également sur la surface métallique. Cependant, à mesure que la concentration de CP-IPZ augmente, i.e., au-delà de la concentration de 10^{-4} mol L^{-1}, les sites actifs sont davantage occupés par CP-IPZ en raison que ce dernier dispose de plus de chance de l'emporter sur le reste des espèces, initialement présentes, plaidant ainsi à son adsorption préférentielle.

En résumé, l'effet d'inhibition, aux plus fortes concentrations en inhibiteur, est donc conséquent et plus significatif de par l'augmentation de la probabilité de chocs efficaces des molécules de CP-IPZ avec les sites actifs conduisant ainsi à leur adsorption sur les sites inoccupés restés vacants ou occupés par des molécules d'eau aux faibles concentrations de CP-IPZ. Certes, le blocage des sites actifs n'est pas intégral à la surface du métal et le facteur déterminant semble vraisemblablement être lié à la difficulté d'accès des molécules de CP-IPZ aux sites actifs ou au caractère poreux du film adsorbé quoique la couverture de la surface soit complète.

Jusqu'à lors les performances de l'inhibiteur CP-IPZ sont tout à fait mises en exergue rien qu'avec une simple inspection visuelle basée sur l'exploitation graphique des plans de représentation de l'impédance électrochimique à partir desquels les résistances d'électrolyte et de polarisation ont facilement été relevées suivies d'un simple calcul de l'efficacité inhibitrice. Cependant, il faut garder de vigilance et il est capital de signaler qu'afin d'épargner toute valeur significativement irréaliste de R_p, la validité de sa détermination reste tributaire de l'atteinte du régime DC aux deux limites HF et BF. En effet, dans certains cas où le diagramme n'est pas entier, l'ignorance du comportement de l'impédance en dehors de la

plage de fréquences expérimentale explorée rend douteuse l'extrapolation aux queux du spectre de l'impédance électrochimique.

A l'issue de ce qui précède, il apparait clairement qu'un industriel est amplement comblé et satisfait par les premiers résultats que le corrosioniste va lui confier à l'instar de la détermination de la résistance à la polarisation et ainsi à l'estimation de la durée de vie du matériau dans l'environnement utilisé sans pour autant songer ou être engagé à tenter de modéliser l'interface électrochimique.

V.2. Modélisation de l'interface par des CEEs – Avantages et ambiguïtés

Hormis l'évaluation du pouvoir inhibiteur de CP-IPZ, moyennant les résistances, il est possible d'accéder à d'autres paramètres physiques relatifs aux différentes étapes présidant le processus interfacial. En effet, il y a moyen de peaufiner davantage le comportement entier de l'interface électrochimique, par la prouesse de la technique SIE, au travers le dénombrement des étapes régissant le processus interfacial tout en identifiant leur nature et ainsi la proposition de circuits électriques équivalents CEE appropriés à l'instar de la maîtrise des processus prenant part au niveau de l'interface en question.

V.2.1. Ambiguïtés liées au développement et l'adaptation d'un CEE aux données

La modélisation des mesures SIE par des CEE consiste à la quête du circuit qui fournit une bonne adéquation entre les impédances calculées et celles expérimentales, générant ainsi des paramètres qui caractérisent la réalité physique des processus mis en jeu au niveaude l'interface électrochimique ; soit donc un modèle à la fois mathématique et physique. Cependant, le principal écueil de la modélisation par des CEE est lié au fait que les mêmes données peuvent exactement être représentées par différents modèles équivalents ; c'est-à-dire l'absence d'unicité du CEE. De ce fait, les paramètres obtenus, au moyen d'un CEE, bien qu'offrant une bonne qualité d'ajustement, ne peuvent être le gage d'une signification physicochimique claire. Il faut donc reconnaitre qu'une modélisation correcte est la partie la

plus difficile de l'analyse et qu'elle est souvent mal comprise et mal interprétée comme soulignent nombre de chercheurs qui ont débattu de l'ambiguïté inhérente à la sélection d'un modèle supposé approprié pour les spectres d'impédance. Macdonald et ses collaborateurs [3] ont exploré la question de l'ambiguïté du choix du modèle en faisant régresser des modèles composés de différentes combinaisons d'éléments passifs (R, C et L) sur des données synthétiques, auxquelles un bruit a été rajouté pour illustrer l'influence des erreurs d'ordre expérimental. Orazem [12,21] a constaté que ces modèles fournissent une réponse enimpédance identique sur toute la plage de fréquence explorée.

Ainsi, pour éviter l'ambiguïté liée au choix du modèle, il est indispensable de procéder par une analyse graphique minutieuse afin de dénombrer les éléments de circuit et leur nature, et aussi procéder à la détermination d'un certain nombre de paramètres aisément accessibles. Des analyses complémentaires (AFM, SEM, XRD, etc.) sont également nécessaires pour guider le développement de modèle CEE et aussi pour recueillir des informations supplémentaires sur les caractéristiques des phénomènes qui demeurent encore mal compris.

Le problème de l'adaptation d'un CEE aux données expérimentales, censé reproduire fidèlement les processus physicochimiques pertinents, est une des tâches épineuses qui doit être réalisée avec beaucoup de soins afin d'éviter toute ambiguïté d'interprétation. Ce problème découle du fait que l'ajustement de l'impédance est non linéaire tout en étant itératif et en conséquence l'ajustement d'un tel circuit aux données expérimentales exige l'utilisation de la méthode des moindres carrés non linéaire complexes (CNLS). Dans cette méthode, une somme pondérée des carrés, des différences entre les impédances expérimentales, $Im\{Z\}$ et $Re\{Z\}$, et les impédances du modèle, $Im\{Z\}_{calc}$ et $Re\{Z\}_{calc}$ est minimisée afin d'obtenir les meilleures valeurs des paramètres ajustables. Cette minimisation est généralement effectuée à l'aide de l'algorithme itératif de Marquardt–Levenberg [19–21,26].

En revanche, c*et* algorithme est très sensible aux conditions initiales, ce qui fait souvent de l'ajustement une opération fastidieuse et chronophage, notamment lorsque les paramètres d'ajustement sont mal initialisés et que de surcroît la cohérence des données d'impédance en termes de causalité, de linéarité, de stabilité et de la finitude des valeurs d'impédance aux fréquence limites, nulle et infinie, est douteuse. De ce fait, l'initialisation des ajustements avec des valeurs de certains paramètres aussi proches soient-elles des valeurs expérimentales doit impérativement être effectuée. Dans le cas échéant, une divergence de l'algorithme est imminente et un message s'affiche, par exemple " *singular matrix* ", signalant des erreurs des paramètres dépassant de loin les propres valeurs. Ainsi, l'estimation de certains paramètres avec beaucoup de fiabilité et d'exactitude, sans avoir recours au circuit, est de mise et tout à fait indispensable avant de lancer la compilation.

En synthèse de ce qui précède, la réunion des trois facteurs suivants impacte significativement le processus d'ajustement. (i) : la qualité des données expérimentales exempte des erreurs de biais et stochastique et répondant excellemment aux exigences de la SIE. (ii) : le développement d'un modèle approprié CEE basé sur une bonne compréhension du système étudié avec une identification rigoureuse de ses éléments, correspondant aux étapes des processus physicochimiques sous-jacents, des suites d'une inspection visuelle des données de l'impédance dans les différents plans de représentation. Et (iii) l'estimation de certains paramètres d'initialisation. En effet, ignorer la nécessité de la validité des données expérimentales, proposer un modèle CEE sans une bonne compréhension du système étudié et sans identification précise de ses éléments, ainsi qu'une initialisation arbitraire des paramètres d'ajustement impactera inéluctablement le processus d'ajustement et conduira de manière infaillible à des résultats erronés. Autrement dit, cela peut entraîner une convergence lente de l'algorithme, de même, l'algorithme peut également converger vers une solution localement optimale qui n'est nécessairement pas la meilleure solution pour générer des

paramètres ayant une signification physique claire, voire une divergence de l'algorithme. Une attention particulière doit donc être portée à cette étape pour améliorer l'efficacité et la fiabilité du processus d'ajustement.

V.2.2. Développement d'un CEE des interfaces XC38/ HCl 1M+ Ci {mol L^{-1}} de CP-IPZ

Dans une dynamique de recherche d'un circuit électrique équivalent (CEE) approprié pour modéliser le système étudié voire même le système mesuré, il est impératif d'endiguer l'attribution physique des différentes étapes à travers le croisement des différents plans de représentation de l'impédance électrochimique.

Les figures {18 & 19} montrent qu'aux très hautes fréquences, pour les des différentes interfaces étudiées (XC38/ HCl 1M+ Ci {0, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} mol L^{-1}} de CP-IPZ, l'empreinte de l'artefact instrumental de mesure se manifeste dans le plan complexe sous la forme d'une droite imaginaire positive perpendiculaire à l'axe des réels. En outre, il se traduit dans le plan de Bode par un angle de phase qui change de signe du négatif au positif, franchissant la valeur $\Phi(Z)= 0$ pour s'approcher de 90°, ainsi qu'il se caractérise dans le tracé de $\log|-\mathrm{Im}\{Z\}|$ en fonction de log f par la rupture de linéarité.

En effet, la variation de l'intensité du courant alternatif qui circule entre la contre-électrode et l'électrode de travail, à travers des fils de connexion, génère un champ magnétique entourant les fils. Ce champ magnétique, variable dans le temps, induit une tension première au niveau des fils des électrodes de référence et de travail. Il s'agit d'un comportement inductif dont l'effet magnétique n'est pas nécessairement éliminé à même d'utiliser des fils blindés ou coaxiaux [19-22,25,26,31,32]. En fait, l'inductance physique visualisée est celle mesurée et, de surcroit, avec de long fils de connexion droits non embobinés, quoiqu'optimisés à une longueur de 1.5 mètres [27,31] par le constructeur de l'appareil Biologic SP150, rattachant la cellule électrochimique au potentiostat.

Par ailleurs, plus faible est l'impédance de l'interface électrode/électrolyte plus important est le caractère inductif manifesté aux HF. A contrario, pour de fortes valeurs de l'impédance, l'artefact de mesure demeurera dissimulé et ne peut se manifester qu'avec un choix judicieux, non conventionnel, selon la nature de la mesure, de la limite fréquentielle supérieure (f >> 100 kHz). Toutefois, l'apparition de cet artefact de mesure présente l'avantage d'attester de l'entièreté de la réponse de l'interface au moins aux HF. En outre, cette inductance, dite "parasite", est souvent comprise entre 50 et 500 nH. L'exemple le plus répandu dans la littérature, présentant cette inductance est celui des matériaux supraconducteurs, des piles à combustible et des batteries [19,21]. De plus, l'artefact de mesure peut aussi prendre part, aux HF, à la suite d'un choix inapproprié de l'électrode de référence [25,26,31-33]. Certes, nous avons soigneusement suivi toutes les recommandations du constructeur du Potentiostat "Biologic" par l'utilisation d'un modèle spécial d'électrode de référence SIE R-XR820, bien conçue pour minimiser cet artefact de mesure [21]. En conséquence, cet artefact ne peut être imputé qu'aux fils et connecteurs.

La communauté des électrochimistes rappelle que l'ignorance du comportement inductif lié aux artefacts peut inévitablement remettre en cause la pertinence de grandeurs physiques issues de l'ajustement des paramètres et ainsi se leurrer dans une interprétation erronée des processus électrochimiques présidant la réponse de l'interface électrochimique. De tel comportement peut être modélisé en utilisant une bobine d'inductance L et de résistance r interne négligeable devant la résistance de solution ($R_\Omega = R_s + r \simeq R_s$). Son impédance peut être exprimée selon l'équation {16} :

$$Z_{\{L\}} = jL\omega. \qquad \{16\}$$

Par ailleurs, en tenant compte des résultats de l'inspection visuelle des différents plans de représentation considérés, aussi bien de notre compréhension approfondie du processus d'inhibition, nous avons proposé comme première hypothèse de travail que la cinétique

globale du processus interfacial est contrôlée par deux étapes. La première, attribuée à un processus capacitif-résistif, est cinétiquement rapide dans le système étudié, attribuée comme susmentionnée, a priori, à la redistribution des charges ionique au niveau de double couche et au phénomène de transfert de charge électronique à l'interface électrochimique. Tandis que la seconde est attribuée à un processus cinétiquement lent, d'apparence similaire à la première puisqu'elles sont enchevêtrées, c'est-à-dire capacitif-résistif. Un tel processus est attribué, de manière hâtive, à un phénomène d'adsorption/désorption d'espèces régissant l'interface métallique, ou à un phénomène de diffusion d'hydrogène moléculaire de l'interface vers la solution. Cependant, une attribution plus précise et réfléchie reste tributaire de la maîtrise de l'ensemble de la réponse associée à la détermination des paramètres physiques caractéristiques de ces deux étapes.

Par ailleurs, la nature idéale ou non idéale du comportement capacitif relatif à la 1ere étape peut être relevée à partir de l'allure des diagrammes de Nyquist. En effet, une simple inspection visuelle des diagrammes relatifs aux interfaces {XC38/HCl 1M + Ci en mol L^{-1} de CP-IPZ}, suggère que la forme d'une boucle non centrée sur l'axe des réelles. Il s'agit, en fait, d'un comportement capacitif qualifié de non idéal [16-22,50-61].

L'aplatissement des boucles est un phénomène trivial, abondamment répandu dans la littérature et bien décrit dans le cas des interfaces électrodes solides {acier doux} / électrolyte [17-19,50-56]. Il traduit un comportement non purement capacitif avec une dispersion de fréquences, des suites de la nature non idéalement polarisable de l'électrode de travail. En effet, quoique le polissage mécanique soit de la plus haute qualité avec un papier Emery 4000 ; de très fine granulométrie, voire même l'usage de la patte diamant, la nature parfaitement lisse de l'électrode ne peut jamais être atteinte, ce qui engendre inévitablement une rugosité microscopique permanente. A cela s'ajoutent, les ségrégations et les inclusions non métalliques des espèces adsorbées aussi bien que les défauts calamine de la matrice métallique.

Cela crée un état désordonné sinon chaotique avec une distribution des propriétés microscopiques au niveau de l'interface. On assiste donc à une diminution de la capacité de stockage de la charge accompagnée d'une dispersion de la constante de temps tout en s'éloignant perpendiculairement de l'électrode de travail. Cette idée a été subtilement modélisée et défendue par Mansfeld [1]. Par voie de conséquence, un condensateur plan idéal, à l'image de celui du modèle d'Helmholtz, est catégoriquement écarté car inapproprié pour représenter la distribution spatiale des charges électriques et ioniques au niveau de l'interface. A ce titre, la littérature spécialisée rejette le simple condensateur au profit d'un élément à phase constante, *CPE*. Il s'agit d'un élément électrique, non conventionnel pour les physiciens, mais d'usage courant pour les électrochimistes, qui reproduit au mieux les réponses des systèmes réels. En fait, l'avènement du *CPE* a suscité, auprès des chercheurs du domaine, de par sa complexité, un débat ouvert et d'ailleurs toujours d'actualité sur la conception d'un modèle infaillible avec un sens physique clair. Fricke [64] fut le pionnier à avoir mentionné l'utilisation du CPE pour des systèmes réels, comme une dispersion ou évolution de la capacité en fonction de la fréquence. Schiller et Strunz [65] ont attribué la dispersion du CPE à la rugosité microscopique de la surface par la conductivité ionique en vrac. En outre, Kerner et Pajkossy [66], ont aussi préconisé l'origine de la dispersion de la capacité à des hétérogénéités de surface à l'échelle atomique plutôt qu'à la rugosité macroscopique de l'électrode. Kim *et al.*[67] ont, à leur tour, consolidé la thèse de l'impact de l'hétérogénéité microscopique de la surface dans la dispersion de la capacité par comparaison à celle de la rugosité grossière. Plusieurs autres origines ont été mentionnées par Orazem *et al.*[17,18,21], étayant la distribution des constantes de vitesse de réaction, les distributions non uniformes de courant et les réactions couplées, etc.

Aux vues des différentes interprétations physiques du *CPE*, et afin de mettre en équation un tel comportement, une des formules des plus répandues, dans la littérature, de l'impédance du *CPE* est donnée par Lazia [11] selon l'équation {17}

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \{17\}$$

En tenant compte des propriétés des nombres complexes et selon la relation de Moivre

$$(j)^{-n} = \cos(n\pi/2) - j\sin(n\pi/2) \quad \{18\}$$

L'impédance de CPE {17} peut être exprimée selon l'équation {19}

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(\omega)^{-n}\{\cos(n\pi/2) - j\sin(n\pi/2)\} = Q^{-1}(\omega)^{-n}\cos(n\pi/2) - jQ^{-1}(\omega)^{-n}\sin(n\pi/2)\} \quad \{19\}$$

La partie réelle $Re\{Z_{CPE}\}$, la partie imaginaire $Im\{Z_{CPE}\}$, le module $|Z_{CPE}|$ et la phase $\Phi\{Z_{CPE}\}$ d'impédance sont données par les équations suivantes {20-24}

$$Re\{Z_{CPE}\} = Q^{-1}(\omega)^{-n}\cos(n\pi/2) \Rightarrow \log[Re\{Z_{CPE}\}] = \log[Q^{-1}(2\pi)^{-n}\cos(n\pi/2)] - n\log f \quad \{20\}$$

$$-Im\{Z_{CPE}\} = Q^{-1}(\omega)^{-n}\sin(n\pi/2)\} \Rightarrow \log|-Im\{Z_{CPE}\}| = \log[Q^{-1}(2\pi)^{-n}\sin(n\pi/2)] - n\log f \quad \{21\}$$

$$|Z_{CPE}| = Q^{-1}(\omega)^{-n} \Rightarrow \log|Z_{CPE}| = \log[Q^{-1}(2\pi)^{-n}] - n\log f \quad \{22\}$$

$$\Phi\{Z_{CPE}\} = \arctan\{-Im\{Z_{CPE}\}/Re\{Z_{CPE}\}\} = Arctan\{-\tan(n\pi/2)\} = n\pi/2 = cste \quad \{23\}$$

où :

- ☞ j est l'unité imaginaire ($\sqrt{(-1)}$),
- ☞ ω est la fréquence angulaire en radians avec $\omega = 2\pi f$
- ☞ Q est le paramètre lié à la capacité de l'électrode. Son unité est exprimée en ($F\ s^{n-1}\ cm^{-2}$), qui peut également être réarrangée en $\Omega^{-1}s^n\ cm^{-2}$.
- ☞ n est l'exposant de l'élément à phase constante avec ($-1 \leq n \leq 1$) intimement lié à la déviation de la droite qui représente le tracé de Z_{CPE}, dans le plan complexe {$-Im\{Z\}$ *vs.* $Re\{Z\}$}, par rapport à la droite purement capacitive (axe des imaginaires) d'un angle $\alpha = 90°\ (1 - n)$,

☞ La phase $\Phi\{Z_{CPE}\}$ qui exprime le déphasage entre le courant et le potentiel. Elle correspond dans le plan complexe à l'angle formé par la droite représentant Z_{CPE} et l'axe réel. Au regard des différentes expressions des composantes de l'impédance Z_{CPE}, prise distinctement, il apparait que le paramètre Q et l'exposant n du *CPE* sont aisément accessibles à l'instar de l'exploitation de différents plans de représentations. En effet, l'opposé de n représente la pente des formules linéarisées du module, de la partie imaginaire et aussi de la partie réelle ($n < 1$), en fonction de la fréquence prise en échelle logarithmique (Eqs. {20-22}). Tandis que la phase, directement liée à n (Eq. {23}), demeure constante indépendamment de la fréquence. En fait, le nom de l'élément à phase constante *CPE* fait théoriquement référence à son comportement affiché sur le tracé de la phase dans le diagramme de Bode. En outre, Q peut être déduit à partir des ordonnées à l'origine des tracés correspondants (Eqs.{20-22}).

L'élément à phase constante CPE présente l'avantage de pouvoir modéliser plusieurs processus, en fonction de la valeur de son exposant.

Pour n=1, l'impédance du CPE et ses composantes en coordonnées cartésiennes {[Re{Z} & -Im{Z}] et polaire ($|Z|$ &$\Phi\{Z\}$)s'écrivent selon les équations {24-27} :

$$Z_{CPE\{n=1\}} = Q^{-1}(j\omega)^{-1} = (jQ\omega)^{-1} = (jC\omega)^{-1} = -j(C\omega)^{-1} = Z_C \text{ avec } C = Q \quad \{24\}$$

$$Re\{Z_{CPE\{n=1\}}\} = Re\{Z_C\} = 0 \quad \{25\}$$

$$-Im\{Z_{CPE\{n=1\}}\} = (Q\omega)^{-1} = (C\omega)^{-1} = -Im\{Z_C\} \quad \{26\}$$

$$|Z_{CPE\{n=-1\}}| = (Q\,\omega)^{-1} = (C\omega)^{-1} = |Z_C| \quad \{27\}$$

$$\Phi\{Z_{CPE\{n=1\}}\} = \pi/2 = \Phi\{Z_C\} \quad \{28\}$$

Il ressort des équations {24-28} que, dans le plan complexe, pour n=1, l'impédance Z_{CPE} se réduit à celle d'un condensateur idéal purement imaginaire (capacitif) Z_C, dont la manifestation est une demi-droite coïncidant avec l'axe imaginaire (-Im{Z}). De plus, nous pouvons facilement identifier son comportement idéal sur le plan de Bode par la constance

de la valeur de phase $\Phi\{Z\}$, fixée à 90°, et par l'opposé de la pente de la droite {log|Z|vs. Logf} qui égale à 1.

N.B : L'exposant n du CPE peut être utilisé pour déterminer si la nature d'une réponse capacitive est idéale ou non :

☞ *Pour n = 1, le CPE représente un processus à caractère capacitif idéal.*

☞ *Pour n = 1-ε, où 0 <ε≤ 0,2, c'est-à-dire {0.8 ≤ n < 1} l'impédance du CPE n'est plus purement imaginaire mais contient aussi une composante réelle non nulle. Par conséquent, le CPE représente un processus à caractère capacitif non idéal ou "fuyant" et provoque une dissipation d'énergie en raison de la présence de la partie réelle de l'impédance.*

☞ Pour n = 0,5, l'impédance du CPE et ses composantes en coordonnées cartésiennes {[Re{Z} & -Im{Z}] et polaire (|Z| &Φ{Z}) s'écrivent selon les équations {29-33} :

$$Z_{CPE\{n=0.5\}} = Q^{-1}(j\omega)^{-0.5} = Q^{-1}(j\omega)^{-0.5} \quad \{29\}$$

$$= Q^{-1}(\omega)^{-0.5}\{\cos(\pi/4)-j\sin(\pi/4)\}$$

$$= Q^{-1}(\omega)^{-0.5}\cos(\pi/4) - j\,Q^{-1}(\omega)^{-0.5}\sin(\pi/4)$$

$$Re\{Z_{CPE\{n=0.5\}}\} = (Q\sqrt{2})^{-1}(\omega)^{-0.5} = Re\{Z_W\} \quad \{30\}$$

$$-Im\{Z_{CPE\{n=0.5\}}\} = (Q\sqrt{2})^{-1}(\omega)^{-0.5} = -Im\{Z_W\} \quad \{31\}$$

$$|Z_{CPE\{n=0.5\}}| = Q^{-1}\omega^{-0.5} = |Z_W| \quad \{32\}$$

$$\Phi\{Z_{CPE\{n=0.5\}}\} = \pi/4 = \Phi\{Z_W\} \quad \{33\}$$

Dans le cas où n est égal à 0,5, l'impédance du CPE est similaire à celle de Warburg, qui se traduit dans le plan complexe par une droite faisant un angle de π/4 avec l'axe des réels et par des droites de pente -0.5 dans les tracés de Re{Z}, |-Im{Z}| & |Z| en fonction de la fréquence en échelle log-log. Dans de tel cas, le CPE caractérise un comportement diffusionnel obéissant à la seconde loi de Fick. Alors que pour n = 0,5±ε, où 0 <ε≤ 0,1, le CPE peut aussi modéliser effectivement les processus de diffusion des espèces chimiques à travers l'interface

électrode-électrolyte dans les systèmes électrochimiques, avec des écarts par rapport à la seconde loi de Fick [7,26].

En revanche, le *CPE* est inenvisageable seul dans la modélisation des systèmes réels de par la complexité de l'interface électrochimique. Il est, en fait, toujours en interconnexion avec d'autres composants électriques, en l'occurrence des résistances. Dans le cas d'une simple interconnexion $CPE_{\{Q,n\}}/R$, l'impédance correspondante $Z_{CPE/R}$ est systématiquement un demi-cercle ; centré sur l'axe des réels dans le cas d'un condensateur idéal ($n = 1$) et aplati d'un angle de dépression pour un condensateur non idéal ($0.8 < n < 1$). Quelle que soit la valeur de n, l'impédance Z_{CPE} seule est une demi-droite qui demeure constamment tangente, aux HF, à l'impédance $Z_{CPE/R}$ en conservant le même angle de déviation α isométrique à celui de la dépression. Ce constat reste valable même pour des interconnexions plus compliquées, en l'occurrence deux *CPE/R*, en série ou en cascade, à condition de se conférer au processus rapide correspondant à deux constantes de temps indiscernables. Il est à remarquer que nous avons esquivé la prise en considération de R_s qui engendre juste une simple translation ou décalage des différentes boucles dans le plan complexe. Cependant, son impact serait plus perceptible dans le reste des représentations, excepté celle de la partie imaginaire. En pratique, la détermination de n et de Q est ainsi rendue une tâche plus délicate. Cependant, l'application de règles, préconisées à cet effet, peut conduire à une assez bonne estimation de ces valeurs. De ce fait, le contrôle de l'interface électrochimique relatif à un système réel passe nécessairement par la compréhension et la maîtrise du comportement entier de l'interconnexion.

V.2.3. Estimation de certains paramètres sans avoir recours aux CEEs

L'inspection visuelle des données d'impédance nous a permis, d'estimer la résistance à la polarisation et la résistance de la solution et d'évaluer l'efficacité inhibitrice du CP-IPZ. En outre, elle nous a également permis d'émettre des hypothèses quant au mécanisme des

processus prenant part aux différentes interfaces étudiées. Cependant, elle reste insuffisante pour extraire ou quantifier l'exposant du CPE, ainsi que pour fournir des détails précieux sur les autres processus suggérés.

Dans cette optique, nous avons tenté d'estimer l'exposant du CPE aux HFs pour tire au clair la nature de son comportement, puis de recueillir des informations supplémentaires sur la nature des processus proposés (transfert de charge, adsorption-désorption / diffusion) mais qui ne sont pas encore confirmés. De surcroit, déterminer les paramètres qui les caractérisent afin de rejeter les hypothèses incorrectes permettant ainsi de guider le choix d'un modèle approprié et de remédier au problème d'une mauvaise initialisation des paramètres lors de l'ajustement dudit modèle aux données.

V.2.3.1. Apport de la régression circulaire – Avantages et limitations

La méthode de la régression circulaire "*Circular-fit*" est une technique d'ajustement souvent utilisée pour estimer l'exposant (n) d'un élément à phase constante (CPE), par la détermination de l'angle de dépression (α) du diagramme de Nyquist par rapport à l'axe des réels. Cette méthode est particulièrement utilisée lorsque le diagramme de Nyquist se présente sous la forme d'un demi-cercle parfait, ce qui n'est malencontreusement pas courant dans les analyses d'impédance électrochimique relatives à la corrosion de l'acier en milieu acide principalement en présence d'un inhibiteur. En effet, les valeurs estimées sont basées sur l'hypothèse selon laquelle les données entre les marqueurs de régression ; définissant la plage fréquentielle à régresser, correspondent à une simple interconnexion parallèle d'une résistance et d'un condensateur. De ce fait, en absence de tout moyen de valider cette hypothèse, les paramètres qui en résultent doivent être interprétés avec prudence. Dans la plupart des cas, ils sont utilisés comme point de départ pour un affinement ultérieur.

Nous avons ajusté ces données qui s'étalent sur la gamme fréquentielle exempte d'erreurs d'artefact de mesure et de phénomènes liés au temps moyennant la procédure de la régression

circulaire qui se fait avec un algorithme itératif basé sur la minimisation par la méthode simplexe. Bien entendu, cette méthode peut être appliquée pour déterminer la valeur de α et par voie de conséquence, développer une idée sur la nature du comportement capacitive aux HF de l'interface (idéal ou non idéal).

La Figure 20 illustre le résultat de la régression circulaire donné dans le plan de Nyquist et le Tableau 4 regroupe les différents paramètres qui en résultent. Il s'agit de :

☞ L'angle de dépression α {en degrés °} est l'angle formé entre l'axe des abscisses x et le diamètre défini entre *Low x. intercept*et le demi-cercle de régression.

☞ Les *intercepts* représentent l'intersection du demi-cercle de régression avec l'axe des x. La valeur du *High x-intercept* et celle de *Low x- intercept* correspondentrespectivement à la R_Ω et $R_\Omega + R^*$.

☞ R^* : est la différence entre le point *High x-intercept* et le point *Low x- intercept* du demi-cercle avec l'axe des réels.

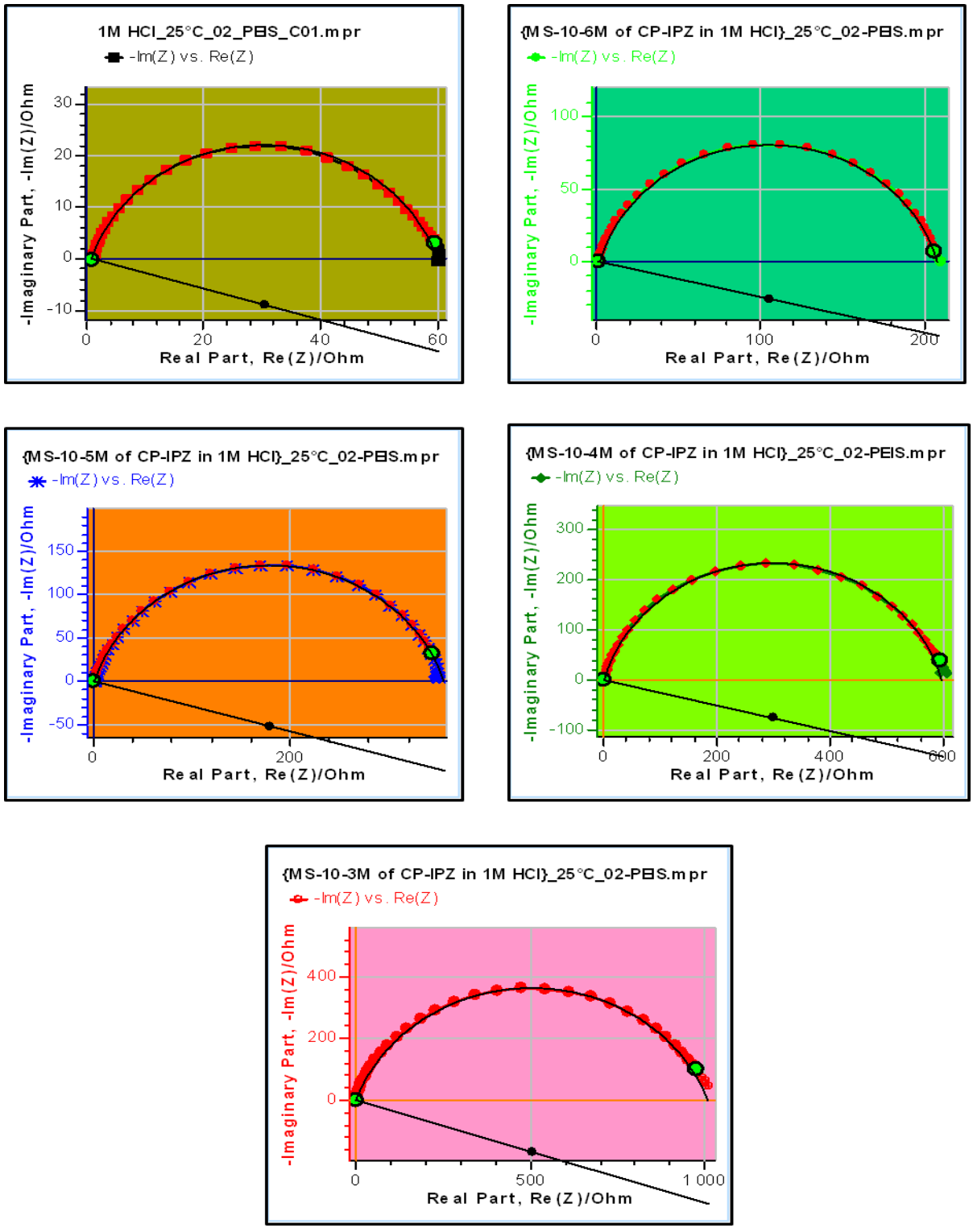


Figure 20. Illustrations des résultats de la régression circulaire aveugle appliquée aux données 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1,0 M + {Ci mol L^{-1} de CP-IPZ}, exemptes de données corrompues par les erreurs

L'examen de la Figure 20 montre qu'une excellente superposition apparente est observée entre le demi-cercle de régression et les données d'impédance 02-PEIS sur toute la gamme de fréquences explorée. En outre, le centre du demi-cercle est considérablement enfoncé sous l'axe des x, c'est-à-dire que tous les diagrammes d'impédance sont centrés sur un nouvel axe faisant un angle α avec l'axe réel. Ceci signifie que l'interconnexion RC parallèle n'est pas appropriée. Ce premier résultat suggère que le caractère capacitif de la double couche doit être modélisé comme un CPE au lieu d'un condensateur idéal.

Tableau 4. Paramètres électrochimiques évalués par ajustement circulaire de l'ensemble des données 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1,0 M + {Ci mol L^{-1} du CP-IPZ}, exemptes de données corrompues par des erreurs.

MS/ 1M HCl + {C_i mol L^{-1} de CP-IPZ}	0	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
Low x. intercept	0.8810	1.188	0.6545	0.5552	-1.363
High x. Intercept	59.97	208.8	357.3	600.2	1015
Depression angle, α(°)	-17	-14	-16	-14	-18
Standard deviation SD	0.2576	0.2087	0.3322	2.034	3.199
n_1-CPE_{HF} = n_{dl} {*dimensionless*}	~ 0.81	~ 0.84	~ 0.82	~ 0.84	~ 0.80
R_Ω {Ω cm^2}	0.8810	1.188	0.6545	0.5552	-1.363
R* {Ω cm^2}	58.78	207.6	356.6	599.6	1016.3

*R_Ω = Low x. intercept; * R^*= {High x. intercept – Low x. intercept} < diameter; *n_1 -CPE_{HF} = {1 –|α|/90°}

L'examen du Tableau 4 montre que les valeurs des Résistances R_Ω et R*, relatives aux différentes interfaces (XC38/ HCl 1M+ C_i {mol L^{-1}} de CP-IPZ) avec (C_i = 0 ; 10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3}M), issues de la régression circulaire s'apparentent à celles estimées juste par une simple analyse graphique (cf. Tableau 3). De plus, les angles de dépression α de leurs diagrammes sont respectivement {17°, 14°, 16°, 14° et 18°} correspondant aux valeurs de l'exposant *n* de *CPE* {0.81, 0.84, 0.82, 0,84 et 0,80}. De telles valeurs confirment que le *CPE* représente un comportement capacitif non-idéal.

Cependant, conscients de l'inconvénient majeur du plan complexe, qui dissimule des écarts, bien que flagrants dans la région HF, l'analyse dans ce plan peut ainsi conduire à fournir un

faux jugement de la qualité de régression. De ce fait, la prise en considération de cet inconvénient est essentielle pour des estimations fiables des paramètres physiques. En effet, l'examen de la Fig. 21, obtenue après avoir opéré un agrandissement aux HF où le comportement capacitif recherché de la double couche domine la réponse du processus capacitif-résistif, met en exergue l'existence des écarts flagrants dans ladite région fréquentielle révélant ainsi la mauvaise définition de l'angle de dépression et ainsi l'estimation erronée de l'exposant *n* du *CPE*.

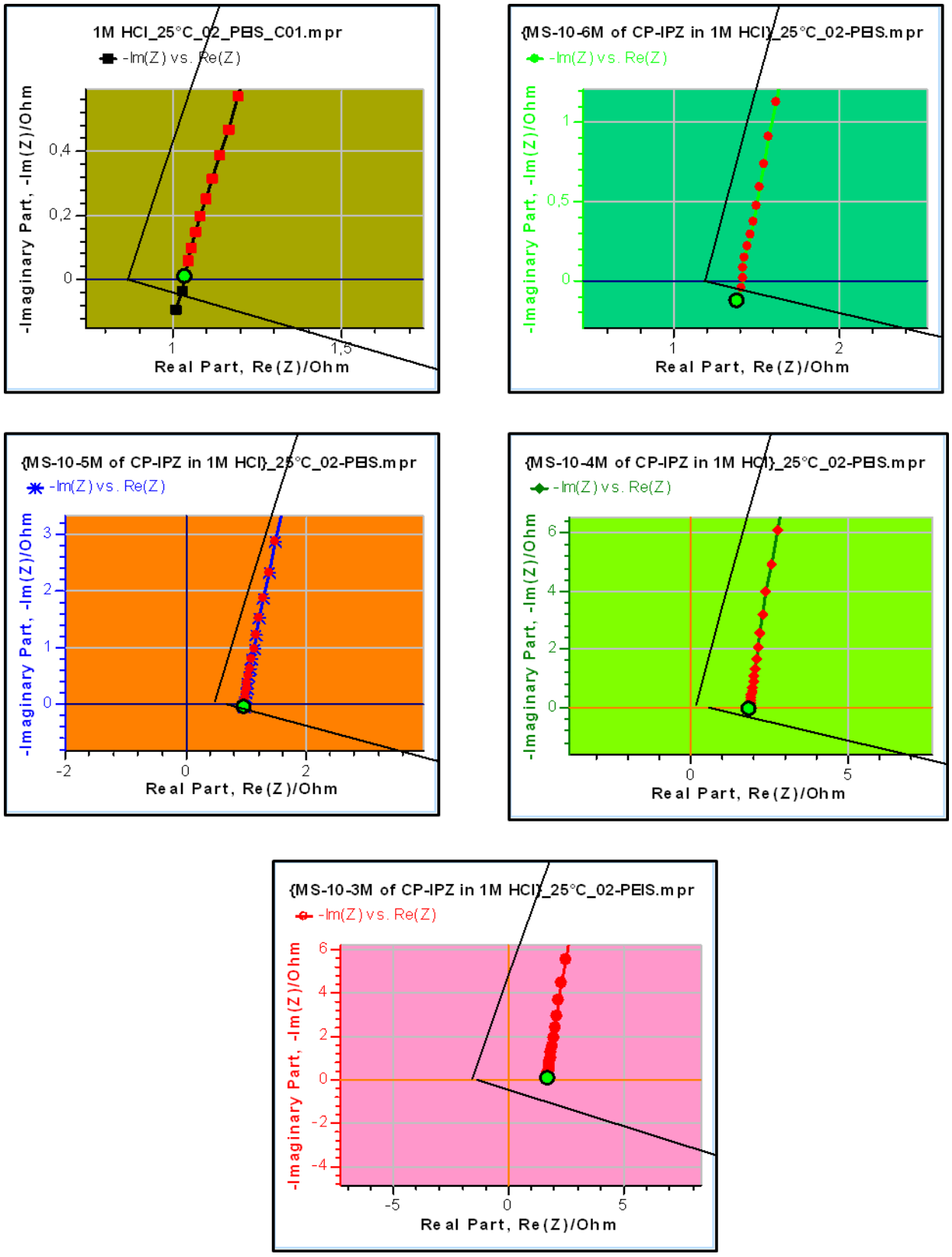


Figure 21. Les résultats de la Figure 20, avec un zoom sur les HF pour illustrer l'inconvénient majeur du plan de Nyquist et de la régression circulaire aveugle.

Ces écarts peuvent être dus à l'ajustement des données correspondant à la distribution des caractéristiques de la 1ère constante vers la seconde constante qui engendre *à fortiori*, comme précédemment discuté, une concomitance des cinétiques des deux processus élémentaires rapide (couplage de la résistance de transfert de charges et de la double couche) et lent (adsorption d'inhibiteur et diffusion des espèces) régissant le processus électrochimique global de l'interface aux alentours de 10 Hz. L'un des gardes fous dont on doit tenir compte, afin de faire un choix approprié de la gamme de fréquences des données à régresser et par voie de conséquence, avoir une estimation des paramètres du comportement capacitif avec beaucoup de pertinence et d'exactitude, c'est de réduire la gamme de fréquence du côté BF jusqu'à l'obtention d'un meilleur ajustement des données HF là où le comportement de CPE préside la réponse.

La Figure 22 illustre le résultat de la régression circulaire appliquée aux données de la 02-PEIS, relative aux différentes interfaces, pour ajuster correctement la région HF.

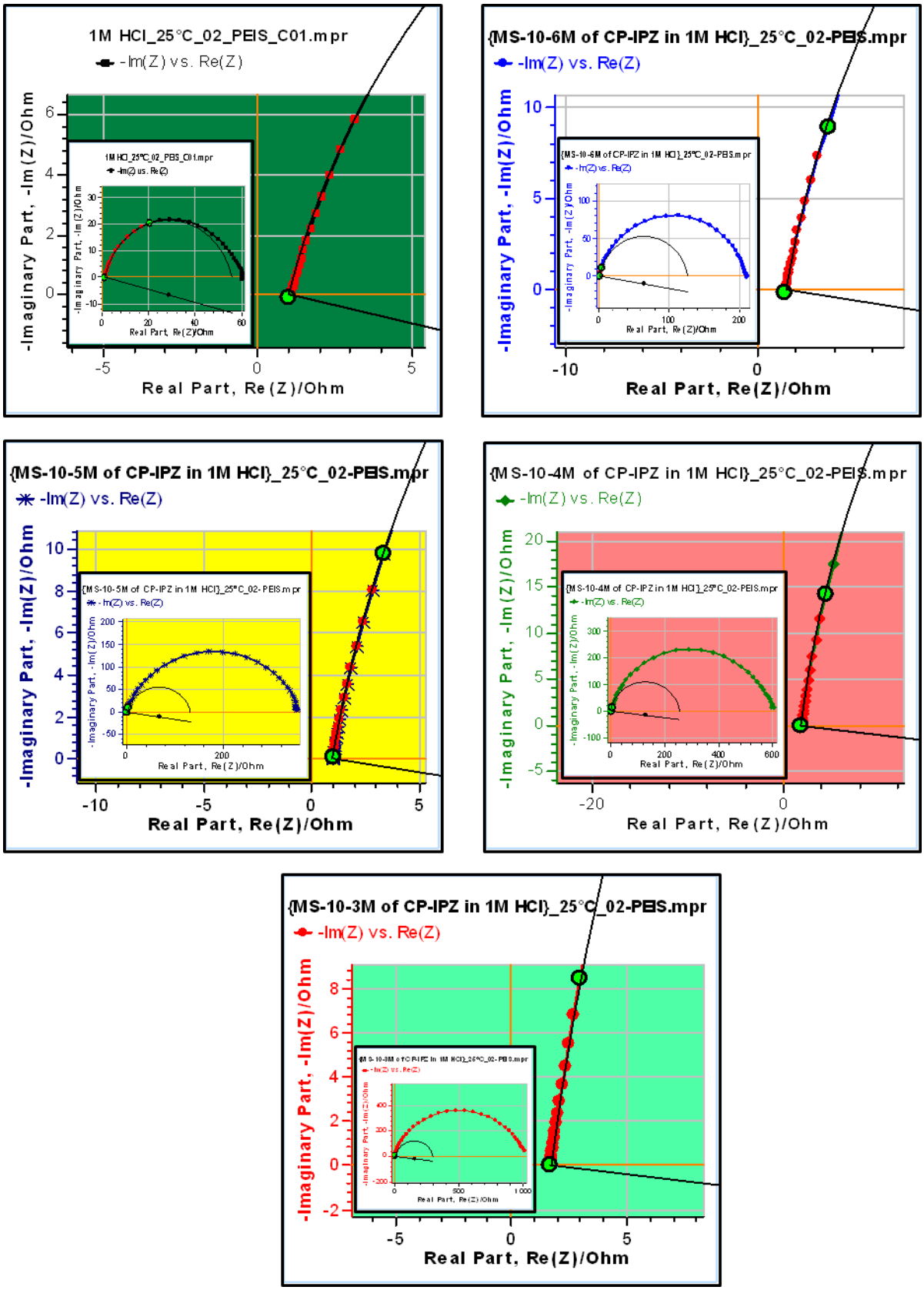


Figure 22. Illustrations des résultats de la régression circulaire appliquée aux données de la 02-PEIS, relative aux différentes interfaces, pour ajuster correctement la région HF.

Tableau 5. Paramètres électrochimiques évalués par une meilleure régression circulaire des données HF de la 02-PEIS, relatives aux interfaces électrochimiques XC38/HCl 1,0 M + {Ci mol L^{-1} du CP-IPZ}, exemptes d d'artefact de mesure.

MS/ 1M HCl + {C_i mol L^{-1} of CP-IPZ}	0	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
Low x. Intercept	1.031	1.415	0.9523	1.863	1.693
High x. Intercept	56.15	122.1	133.8	257.5	303.8
Depression angle, $\alpha(°)$	-14	-9.4	-9.3	-6.9	-7.8
Standard deviation SD	0.02089	4.04e-3	5.01e-3	5.12e-3	4.344e-3
n_1-CPE_{HF} = n_{dl} {*dimensionless*}	~ 0.84	~ 0.89	~0.89	~ 0.92	~ 0.91
R_Ω {Ω cm^2}	1.031	1.415	0.9523	1.863	1.693
R* {Ω cm^2}	55.11	119.68	132.84	255.63	302.10
R_θ = Rp-R*	~ 4	~ 88	~ 223	~ 345	~ 714
Errors of α	17%	32%	41%	50%	56%

L'inspection visuelle de la Figure 22 montre que à la suite de la réduction de la gamme de fréquences du côté BF afin d'assurer un meilleur ajustement des données HF, où le comportement de CPE préside la réponse d'impédance, le demi-cercle de régression s'ajuste parfaitement aux données HF, garantissant ainsi la bonne définition de l'angle de dépression α et par la suite de l'exposant du CPE.

L'analyse des données du Tableau 5 montre que les angles de dépression des diagrammes relatives aux différentes interfaces (XC38/ HCl 1M+ C_i {mol L^{-1}} de CP-IPZ) avec (C_i = 0 ; 10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3}M), sont respectivement, (14°, 9.4°, 9.3°, 6.9°, 7.8°) qui correspondent aux valeurs de l'exposant *n* de CPE (~ 0.84,~ 0.89, ~0.89,~ 0.92, ~ 0.91). Ces valeurs plaident en faveur une fois de plus à un comportement capacitif non-idéal de la double couche. Les erreurs commises sur les valeurs de α, estimées par régression circulaire aveugle, représentées dans le Tableau 4 sont respectivement (17%, 32%, 41%, 50%, 56%). Donc nous constatons que ces erreurs prennent de l'ampleur avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cela peut être dû au fait que les différents diagrammes ne sont pas le reflet d'une seule boucle mais plutôt deux boucles enchevêtrées, comme nous l'avons suggéré dans les sections

précédentes. Ainsi la seconde constante de temps, imputée précédemment au recouvrement de la surface d'acier par les produits de corrosion et les molécules de l'inhibiteur CP-IPZ, commence à se distinguer de la première constante du temps relative au processus capacitif de la double couche qui se tient parallèlement au processus de transfert de charges électronique (Réduction des protons H^+ et l'oxydation du fer métallique qui passe en solution sous forme de Fe^{2+}). Toutefois, en dépit de tout, les deux constantes demeurent difficiles à distinguer visuellement l'une de l'autre.

En outre, il se voit que le demi-cercle ne s'ajuste pas correctement aux données BF de la 02-PEIS et coupe l'axe des réels à $R_\Omega + R^*$ avec $R^* < R_p$. Un tel résultat acquiesçant de nouveau que les diagrammes d'impédance montrent deux arcs qui deviennent de plus en plus discernables avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur en raison de l'augmentation du taux de recouvrement. Dans ce cas, R^* représente la résistance de transfert de charges alors que la différence (R_p-R^*) correspond à la résistance liée au recouvrement de la surface de l'acier par les molécules d'inhibiteur CP-IPZ.

NB : Il est impératif d'interpréter les résultats de la procédure de régression avec une grande prudence, car plusieurs limites sont à prendre en compte lorsqu'on applique la régressionà des situations plus complexes que celle traitée dans la présente étude. Pour garantir la validité des paramètres estimés, il est également préférable d'utiliser la régression circulaire en conjonction avec d'autres méthodes.

V.2.3.2. Aperçu sur l'inconvénient d'utilisation du plan de Bode pour l'estimation de l'exposant du CPE

L'examen de la Figure 19 met clairement en exergue l'absence, aux HF, de l'asymptote théorique [$\phi_{\{HF\}} = n_{HF} * 90°$] et de la droite oblique (coupure de la linéarité) non identifiable sur les courbes d'évolutionde (ϕ vs log*f*) et de (*log*|Z| *vs. logf*). En effet, ce constat peut être attribué, respectivement à la présence d'une résistance d'électrolyte et aux artefacts

instrument aux. En fait, l'influence de la résistance de l'électrolyte masque le comportement CPE aux HF sur le diagramme de Bode et, par conséquent, l'utilisation du tracé de ($\log|Z|$ vs. $\log f$) et des diagrammes d'angle de phase en échelle linéaire en fonction de $\log f$ peuvent conduire à une estimation aberrante de l'exposant n du CPE. Cependant, une revue de la littérature [52-56] montre que nombre de chercheurs ont utilisé la pente de la transition ($\partial\log|Z|/\partial\log f$) entre l'asymptote HF-BF ainsi que de la valeur de la phase minimale pour estimer l'exposant du CPE. En fait, de telles procédures semblent être un compromis acceptable pour un système C/R, CPE/R, CPE/(R+CPE'/R'), etc., c'est-à-dire qu'elles ne sont fondamentalement pas correctes dans le cas de systèmes renfermant une résistance d'électrolyte additionnelle.

V.2.3.3 Apport de la régression linéaire à la détermination des exposants de CPE

Pour identifier plus facilement et mettre au clair la présence de CPE, Orazem et autres [17,26,47-49] ont proposé d'utiliser des diagrammes d'impédance dans le plan de Bode corrigéede la résistance de la solution, ($\log|Z|_{corr,Rs}$ vs. $\log f$) et ($\phi\{Z\}_{corr,Rs}$ vs. $\log f$). Les corrections de la résistance d'électrolyte à la fois sur le module de l'impédance et sur sa phase sont données selon les équations {8,9}.

$$|Z|_{corr,Rs} = ([Im\{Z\}] + [Re\{Z\} - R_s]^2)^{0.5} \quad \{34\}$$

$$\phi\{Z\}_{corr,Rs} = \arctan(Im\{Z\}/[Re\{Z\} - R_s]) \quad \{35\}$$

V.2.3.3.1 Exploitation des données de Bode corrigés de la résistance d'électrolyte

Hormis les valeurs des limites asymptotiques du module d'impédance, il est difficile d'extraire des informations significatives et fiables des diagrammes de Bode conventionnels lorsque la résistance ohmique n'est pas négligeable ($R_p > 10^4\ R_s$). En effet, le comportement résistif domine la réponse d'impédance et masque par conséquent le comportement capacitif qui n'est plus constant dans la région HF. Ainsi, le comportement CPE en question sera alors masqué en raison de la résistance de l'électrolyte qui préside la réponse de l'interface.

En revanche, les diagrammes de Bode en magnitude et en angle de phase corrigés de la résistance ohmique sont d'une grande utilité pour identifier le comportement CPE à des fréquences élevées. En effet, la pente de l'asymptote haute fréquence du module de l'impédance corrigée de la résistance de l'électrolyte détient exactement et rigoureusement la valeur de $-n$ pour un comportement exempte d'erreurs et aussi la phase demeure constante à la valeur de ($\phi\{Z\}_{HF} = -n*90°$).

La Figure 23 illustre les évolutions, à la fois, de l'angle de phase et du module de l'impédance, corrigés tous les deuxde la résistance ohmique. L'examen de la Figure 23 révèle bien une constance de la phase, correspondant aux différentes interfaces, dévoilant ainsi le comportement capacitif, qui, *a priori*, s'empare de la réponse aux HF, sur plus d'une décade en fréquences. Le Tableau 6 regroupe les valeurs de l'exposant n du CPE estimées à l'instar des diagrammes de Bode corrigés de la résistance d'électrolyte pour les différentes interfaces étudiées. L'absence d'une asymptote clairement identifiable, aux HF, peut être attribuée à des artefacts instrumentaux qui réduisent potentiellement la plage fréquentielle à être explorée. Les valeurs du coefficient CPE, issus de la phase corrigée, fournies dans le Tableau 6, représentent la moyenne des valeurs correspondant à plus de 10 fréquences. Le diagramme de l'angle de phase, corrigé de la résistance ohmique, confirme la conclusion, tirée de de la régression circulaire, quant au comportement CPE, aux HF, témoignant ainsi de la nature non idéale du caractère capacitif de la double couche.

Il est essentiel de remarquer que les valeurs de l'exposant de CPE issues de la régression, aux HF, du module de l'impédance corrigé de la résistance de l'électrolyte et celles émanant de la constance de la phase sont très en assez bonne concordance avec de légères différences. Cependant, le bruit dans les données expérimentales affecte l'estimation de l'exposant de CPE, aux HF, à partir des diagrammes de Bode corrigés dans ses deux composantes. De ce fait, les diagrammes de Bode corrigés de la résistance ohmique sont tributaires d'une estimation

précise de la résistance électrolytique, étant donné, qu'aux HF, la différence $(Z - R_s)$ est déterminée par le bruit stochastique.

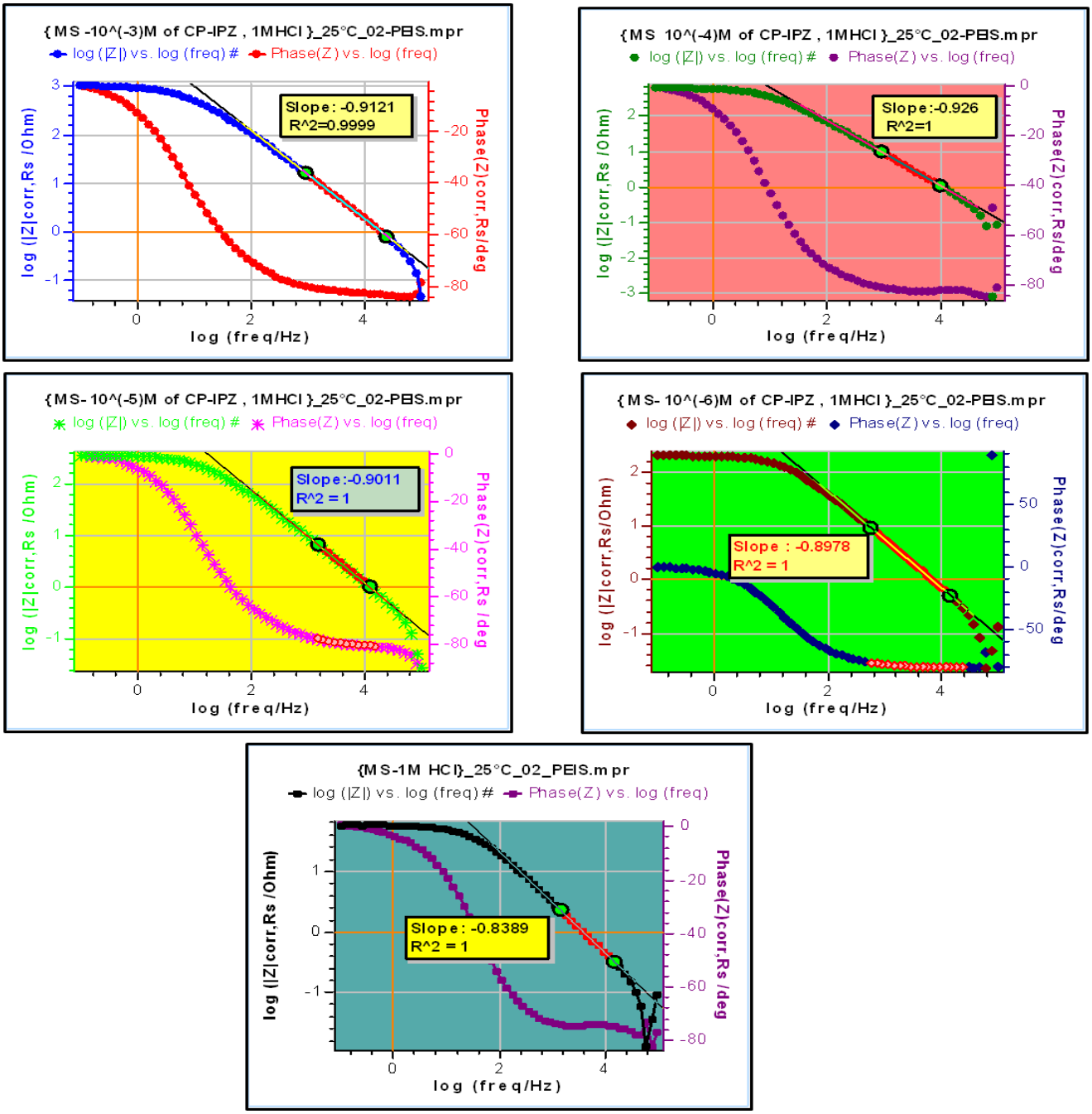


Figure 23. Illustration de l'estimation de l'exposant du CPE à partir du diagramme de Bode corrigé de la résistance de l'électrolyte aux HFs.

Tableau 6. Exposant n du CPE estimé au moyen des diagrammes de Bode corrigés de la résistance d'électrolyte

MS / 1M HCl + {C_i mol L^{-1} of CP-IPZ}	0	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
$n_{CPE} = -(\partial \log \lvert Z \rvert_{corr} / \partial \log f)_{HF}$	0.8389	0.8978	0.9011	0.9260	0.9121
$\Phi_{CPE} \approx \Phi_{min\ corr}\{Z\}_{HF} \approx$ cst	~-74	~-79.5	~-81	~-82.5	~-82
$n_{CPE} = -\Phi_{min\ corr}\{Z\}_{HF}/90°$	0.8222	≈0.88	≈0.90	≈0.91	≈0.91

V.2.3.3.2 Exploitation des données du tracé log | -Im{Z}| vs. log f

Les difficultés intimement liées à la résistance de l'électrolyte peuvent être épargnées en envisageant le tracé du logarithme de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. En effet, l'avantage ultime de ce type de tracé réside au fait qu'aucune estimation de la résistance électrolytique n'est désormais nécessaire.

La Figure 24 reporte le tracé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en échelle log-log relatives aux différentes interfaces. L'examen de la Figure 24 indique que le comportement, aux HF, manifeste distinctement des caractéristiques CPE confirmant ainsi les mêmes informations issues du module corrigé de la résistance ohmique, présentées dans la Figure 23. En effet, les pentes obtenues diffèrent de la valeur de -1 ce qui suggère que le comportement capacitif aux HF peut être modélisé en tant que CPE.

L'exposant n de CPE peut être obtenu directement à partir de la partie imaginaire de l'impédance en évaluant sa pente $[\partial \log |-\mathrm{Im}(Z)| / \partial \log f]_{f \to \infty}$ dans le domaine des fréquences associées au comportement CPE. Toute la difficulté réside dans la plage de fréquences à régresser qui s'étale d'une fréquence dix fois supérieure à la fréquence correspondant à l'opposé de la partie imaginaire maximale $f\{-\mathrm{Im}\{Z\}_{max}\}$ à une fréquence très élevée non affectée par l'artefact de mesure où l'erreur d'évaluation du n-CPE n'est que de 1 %. Autrement dit, pour que les erreurs introduites, par l'application de cette méthode, soient suffisamment faibles, il faut veiller à un choix judicieux des données exemptes d'artefacts et que la gamme de fréquences soit suffisamment large aux HF pour esquiver la troncature dans le domaine

capacitif. L'application de cette approche peut donc ne pas être prudente pour les systèmes très résistants à la corrosion, où les données mesurées du diagramme d'impédance se parachèvent généralement dans la région capacitive.

Les valeurs de l'exposant du CPE, issues du tracé (log|-Im{Z}| vs. logf), et regroupées dans le Tableau 7, sont très comparables aux celles déduites de la régression circulaire où l'on a veillez à la bonne définition du CPE, et aussi aux celles extraites des diagrammes de Bode corrigés de la résistance d'électrolyte. Cette bonne concordance justifie la minutie de la démarche entreprise, qui écarte toute régression opérée à l'aveuglette ignorant le comportement CPE, afin d'estimer aussi fidèlement que possible les exposants du CPE à l'issue d'un choix approprié du plan de représentation et à bon escient des avantages et des limitations de chacun.

En résumé, les différentes représentations graphiques ont pour objectif d'améliorer l'analyse de la réponse et de servir de guide pour orienter le développement de modèles physiques appropriés (CEE). En effet, les diagrammes de Bode corrigés de la résistance ohmique, les diagrammes logarithmiques de la composante imaginaire de l'impédance constituent donc des compléments nécessaires aux représentations, traditionnellement utilisées, de Nyquist dans le plan complexe et celle de Bode corrompue par l'influence de la résistance de l'électrolyte. Les tracés proposés ici constituent des guides utiles pour le développement de modèles pour les systèmes réels à l'instar de l'estimation d'autres paramètres, outres ceux à caractère résistif, pour une meilleure initialisation des données de la simulation avant leur compilation.

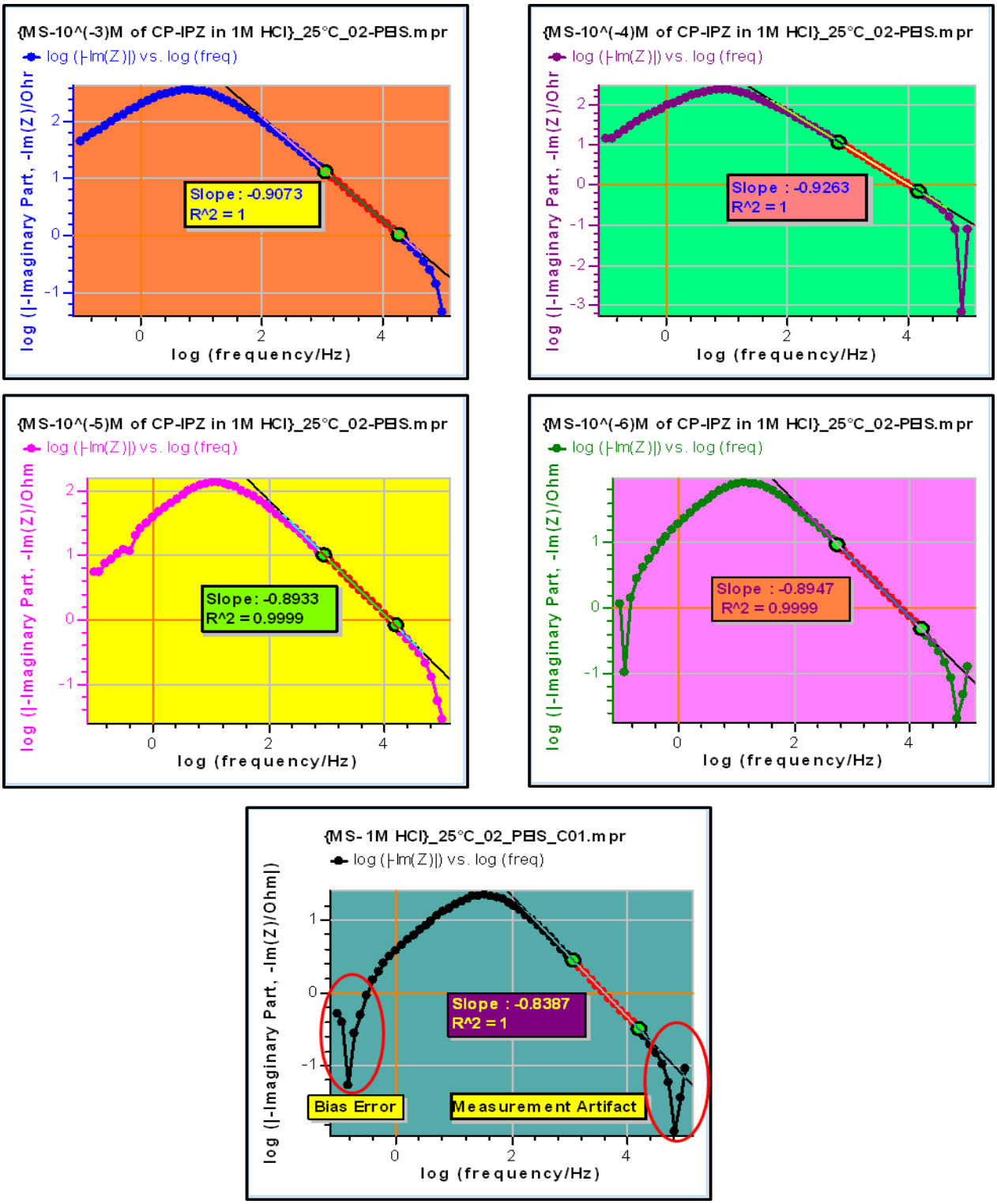


Figure 24. Illustration de l'estimation de l'exposant n du CPE par régression linéaire des données log|-Im {Z}| vs. log f aux HFs.

Tableau 7. Exposant n du CPE estimé au moyen des diagrammes log|-Im{Z}| vs. logf pour toutes les interfaces étudiées

MS / 1M HCl + {C_i mol L^{-1} of CP-IPZ}	0	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
$n_{CPE} = -[\partial \log\|-Im(Z)\|/\partial \log f]_{\to\infty}$	0.8387	0.8947	0.8933	0.9263	0.9073

V.2.4. Modélisation et ajustement des données par les CEE approprié – limitation des modèles simples

Jusqu'à lors, nous avons tiré le meilleur parti de la solide compréhension du comportement électrique des éléments du circuit pris seuls et interconnectés (résistance, capacitance, inductance, et CPE), en fonction de la fréquence, pour une meilleure estimation de la résistance de polarisation, de la résistance de transfert de charges, de la résistance de la solution ainsi que l'exposant CPE_{HF}, avec beaucoup de prudence et de précision. Cela a été rendu possible grâce à la confrontation d'une analyse par une inspection graphique minutieuse dans différents plans de représentation, une régression circulaire réfléchie, et une régression linéaire appropriée.

De ce fait, outre les processus triviaux tels que le comportement capacitif de la double couche (idéal ou non) et le processus de transfert de charges, notre attention s'est concentrée sur la détermination des paramètres inaccessibles relatifs à des phénomènes physicochimiques liés à l'adsorption des molécules de CP-IPZ et l'éventualité de la diffusion des produits de corrosion à travers la film d'inhibiteur pour les différentes interfaces étudiées. Ainsi, la modélisation par des CEE semble incontournable. Cependant, une telle démarche est limitée par les différentes ambiguïtés susmentionnées, et pour y remédier l'arsenal informatif issu de l'exploitation des données demeure d'une grande utilité pour guider le développement de CEE appropriés avec une bonne initialisation des ajustements avant de lancer la compilation.

A l'issue de ce qui précède, et à l'instar d'une assez bonne maitrise des processus interfaciaux, plusieurs manières d'interconnecter les éléments du circuit relatif aux deux étapes sont mises à disposition de l'analyste de la SIE. L'interconnexion la plus triviale, pour modéliser la

réponse de l'interface électrode/électrolyte, est le circuit électrique en cascade R_s+CPE-1/{R_1+CPE-2/R_2}, où *CPE-1 = CPE_{HF} et CPE-2 = CPE_{BF}*, dont l'impédance globale est donnée par l'équation {36} :

$$Z\{R_S+CPE-1/(R_1+CPE-2/R_2)\}=Rs+\frac{R1+R2+R1R2Q2\{j\omega\}^{n_2}}{(R1+R2)Q1\{j\omega\}^{n_1}+R1R2Q1Q2\{j\omega\}^{\{n_1+n_2\}}+R2Q2\{j\omega\}^{n_2}+1} \quad \{36\}$$

Il s'agit, en fait, d'une combinaison assez répandue dans la littérature décrivant un mécanisme de réaction comprenant deux étapes ou un système constitué d'une électrode revêtue ; i.e., celle impliquant un taux de recouvrement de la surface. En revanche, la réponse entière du système mesuré, non seulement celle de l'interface, englobe aussi l'empreinte de l'artefact de mesure aux HF et la signature des phénomènes dépendant du temps aux BF. Nous avons jugé, à bon escient de la nature de la réponse aux HF ; étroitement liée à celle des fils de connexion, fort intéressant de rajouter une inductance à l'interconnexion envisagée. L'impédance globale devient :

$$Z\{L+R_S+CPE-1/(R_1+CPE-2/R_2)\}=jL\omega+Rs+\frac{R1+R2+R1R2Q2(j\omega)^{n_2}}{(R1+R2)Q1(j\omega)^{n_1}+R1R2Q1Q2(j\omega)^{\{n_1+n_2\}}+R2Q2(j\omega)^{n_2}+1} \quad \{37\}$$

En outre, les données aux BF de la SIE, qui montrent des signes d'un comportement non stationnaire, sont tronquées afin d'épargner les aléas d'ajustement et ainsi tirer pleinement profit à même augmenter le contenu informatif dans le reste des données expérimentales. Nous avons désormais aussi traité le modèle simple L+R_s+CPE-1/R_1, très souvent utilisé dans la littérature, afin d'examiner et de discuter de manière critique ses limites et ses avantages.

Ces deux modèles de circuits, présentés dans la Figure 25, ont été ajustés aux données à l'aide d'une régression non linéaire complexe pondérée par le module d'impédance et avec initialisation des paramètres. Les résultats de la régression sont présentés sous forme de courbes avec des traits pleins.

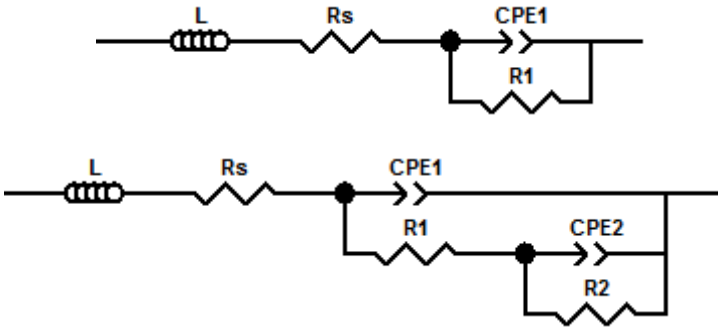
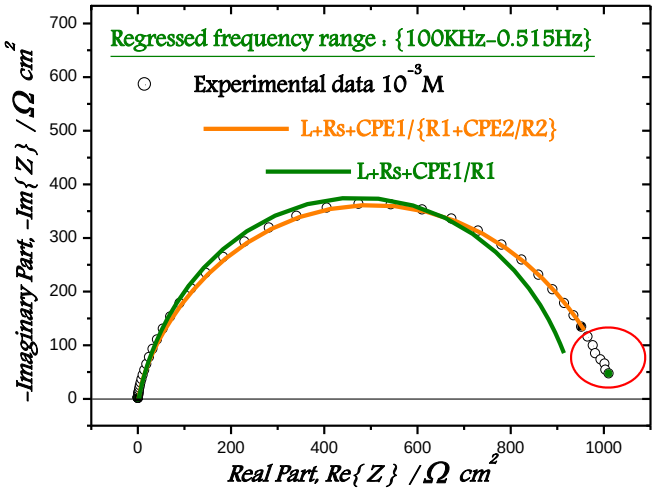
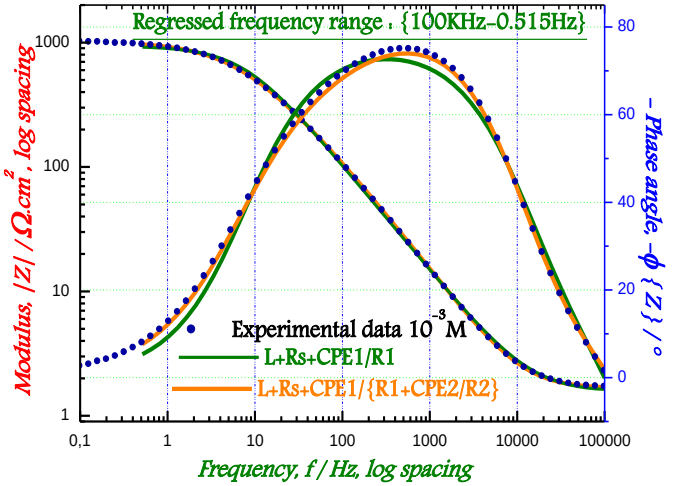
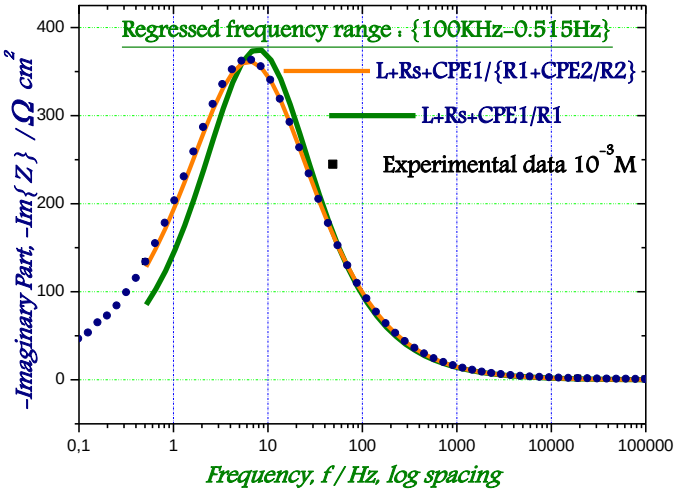
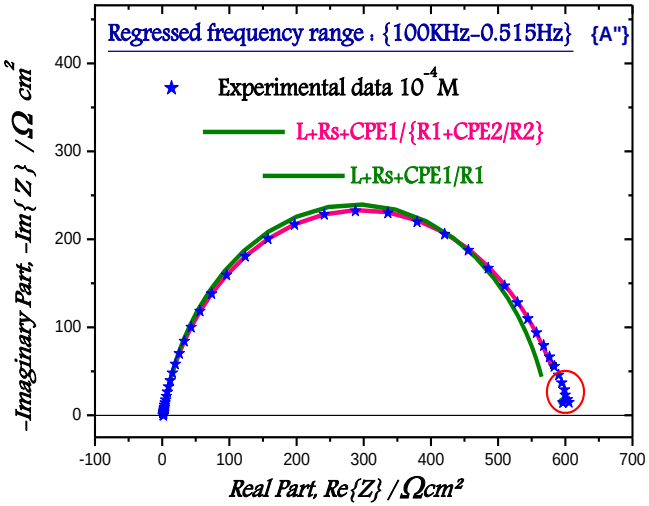


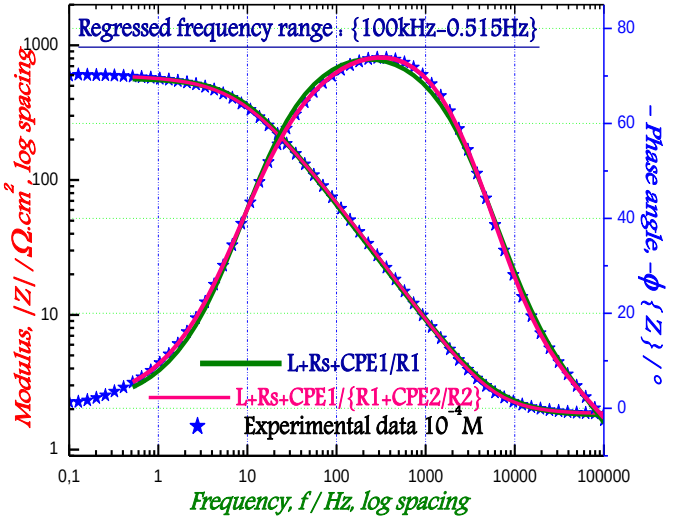
Figure 25. Schémas de circuits électriques équivalents proposés pour l'ajustement des données des différentes interfaces étudiées

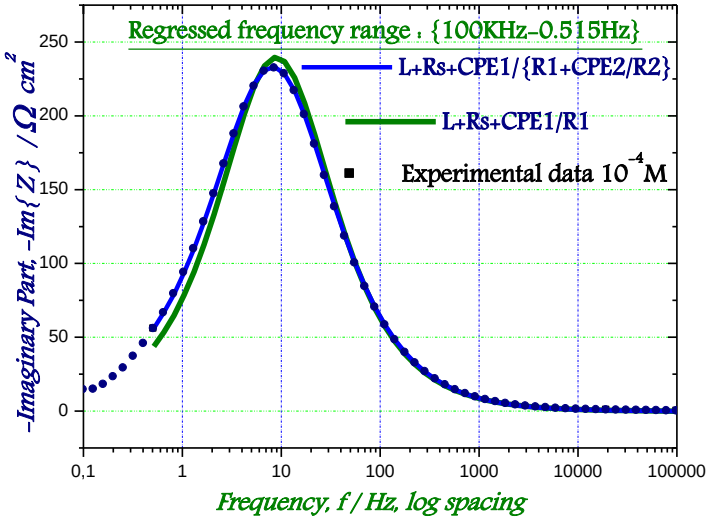

Regressed frequency range : {100KHz-0.515Hz}
Experimental data 10^-3 M
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
L+Rs+CPE1/R1
-Imaginary Part, -Im{Z} /Ω cm^2
Real Part, Re{Z} /Ω cm^2

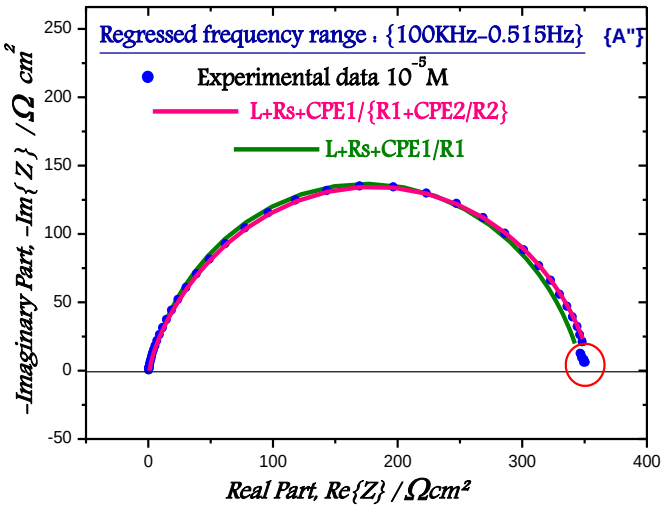

Regressed frequency range : {100KHz-0.515Hz}
Experimental data 10^-3 M
L+Rs+CPE1/R1
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
Modulus, |Z| /Ω.cm^2, log spacing
- Phase angle, -ϕ{Z} /°
Frequency, f / Hz, log spacing

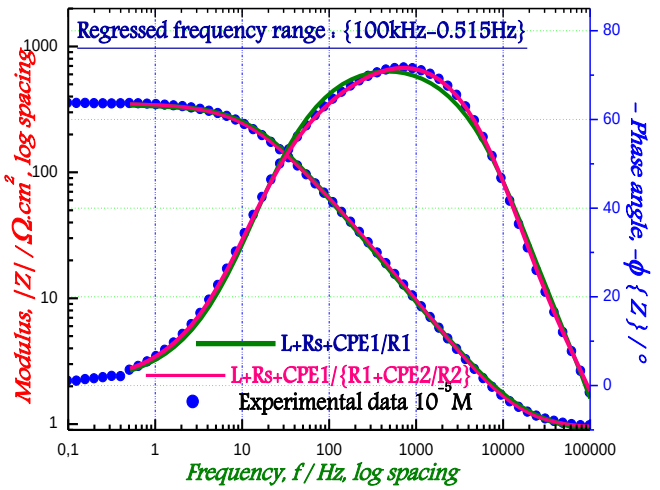

Regressed frequency range : {100KHz-0.515Hz}
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
L+Rs+CPE1/R1
Experimental data 10^-3 M
-Imaginary Part, -Im{Z} /Ω cm^2
Frequency, f / Hz, log spacing

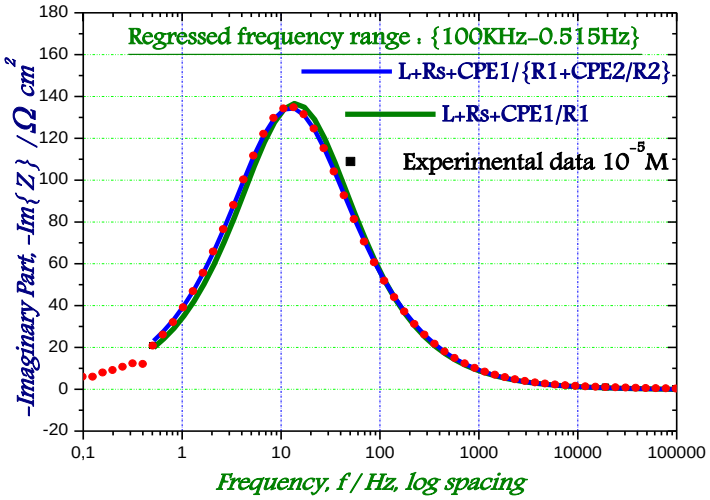

Regressed frequency range : {100KHz-0.515Hz} {A"}
Experimental data 10-4M
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
L+Rs+CPE1/R1
-Imaginary Part, -Im{Z} /Ω cm2
Real Part, Re{Z} /Ωcm2


Regressed frequency range : {100kHz-0.515Hz}
L+Rs+CPE1/R1
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
Experimental data 10-4M
Modulus, |Z| /Ω.cm2, log spacing
- Phase angle, -φ{Z} /°
Frequency, f / Hz, log spacing


Regressed frequency range : {100KHz-0.515Hz}
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
L+Rs+CPE1/R1
Experimental data 10-4M
-Imaginary Part, -Im{Z} /Ω cm2
Frequency, f / Hz, log spacing


Regressed frequency range : {100KHz-0.515Hz} {A"}
Experimental data 10^-5 M
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
L+Rs+CPE1/R1
-Imaginary Part, -Im{ Z } /Ω cm²
Real Part, Re{Z} /Ωcm²


Regressed frequency range : {100kHz-0.515Hz}
L+Rs+CPE1/R1
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
Experimental data 10^-5 M
Modulus, |Z| /Ω.cm², log spacing
- Phase angle, -ϕ { Z } / °
Frequency, f / Hz, log spacing


Regressed frequency range : {100KHz-0.515Hz}
L+Rs+CPE1/{R1+CPE2/R2}
L+Rs+CPE1/R1
Experimental data 10^-5 M
-Imaginary Part, -Im{ Z } /Ω cm²
Frequency, f / Hz, log spacing

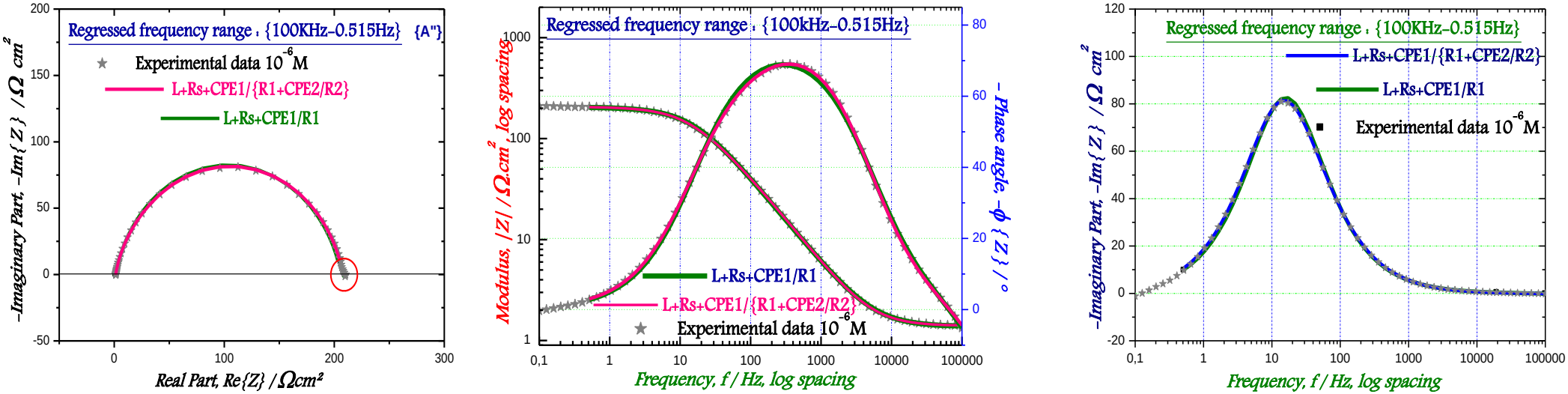
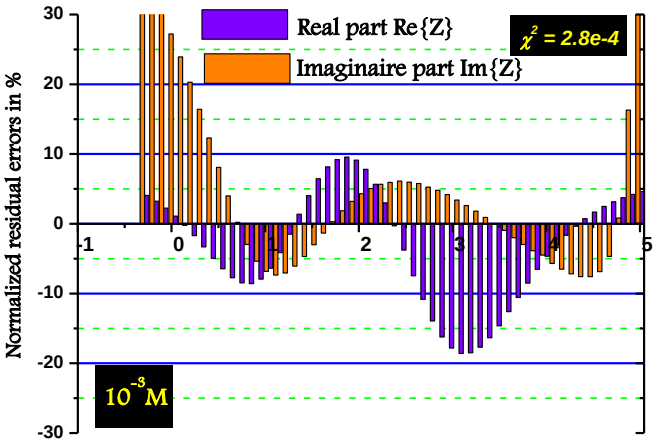
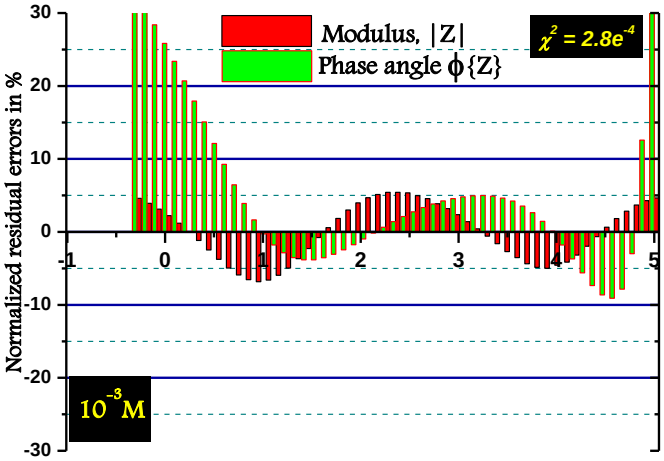
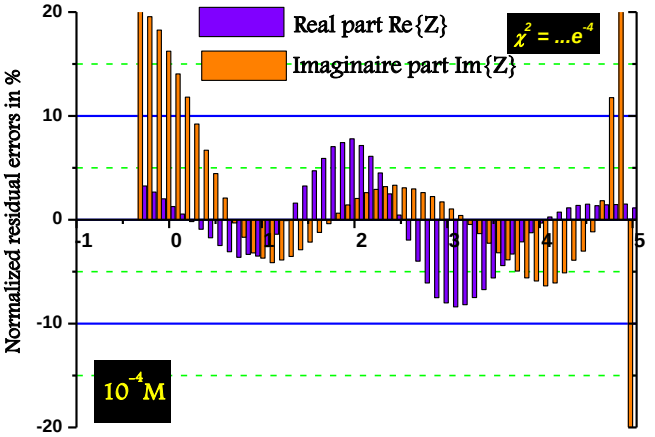
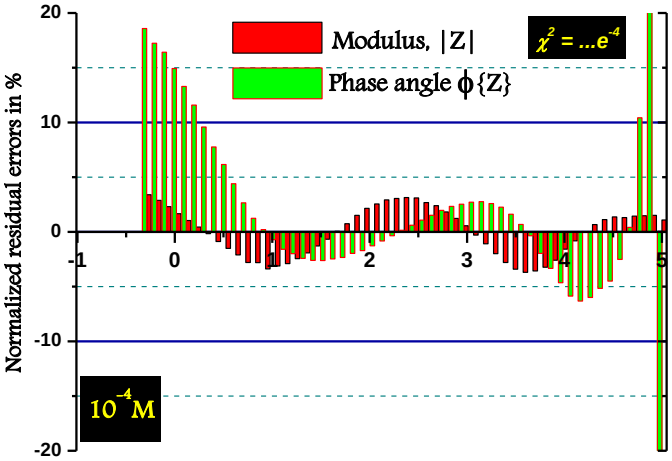


Figure 26 Ajustement des données de la mesure 02_PEIS relative aux interfaces XC38/HCl 1M + {Ci mol L^{-1} de CP-IPZ} moyennant les circuits $L+R_s+CPE-1/R_1$ et $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$


Real part Re{Z}
Imaginaire part Im{Z}
χ^2 = 2.8e-4
Normalized residual errors in %
10^{-3} M


Modulus, |Z|
Phase angle ϕ{Z}
χ^2 = 2.8e^{-4}
Normalized residual errors in %
10^{-3} M


Real part Re{Z}
Imaginaire part Im{Z}
χ^2 = ...e^{-4}
Normalized residual errors in %
10^{-4} M


Modulus, |Z|
Phase angle ϕ{Z}
χ^2 = ...e^{-4}
Normalized residual errors in %
10^{-4} M

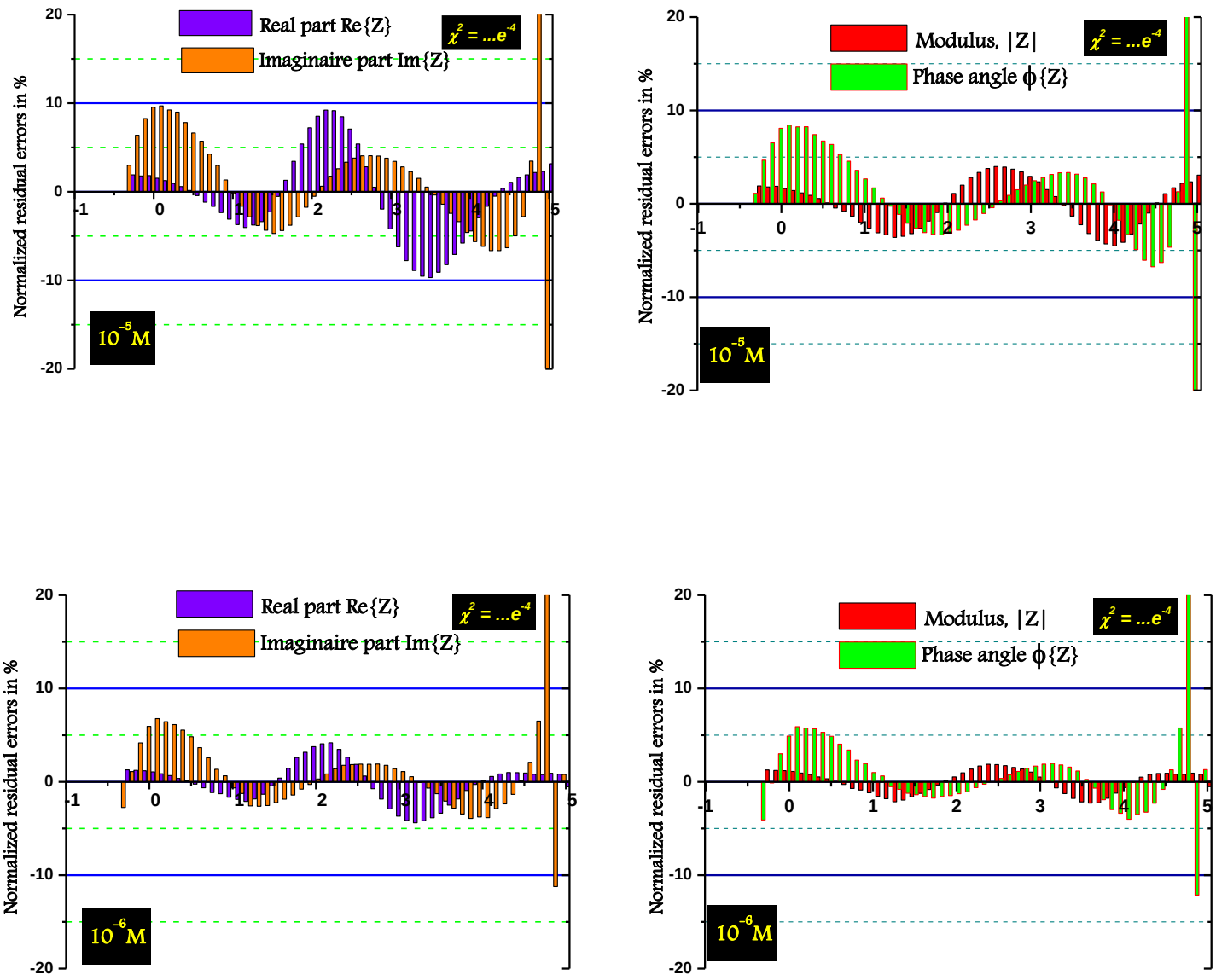
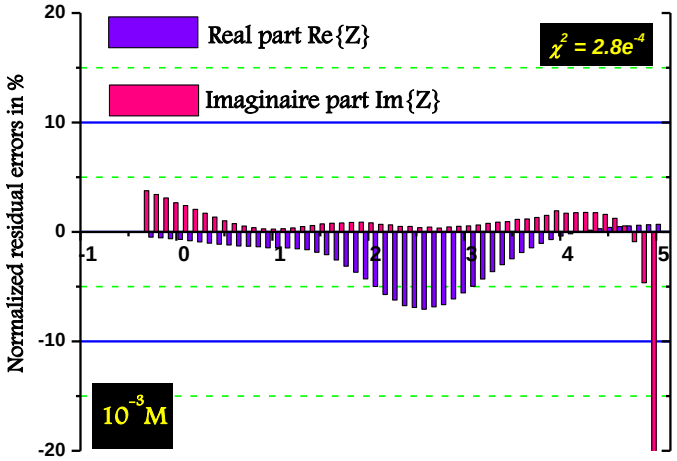
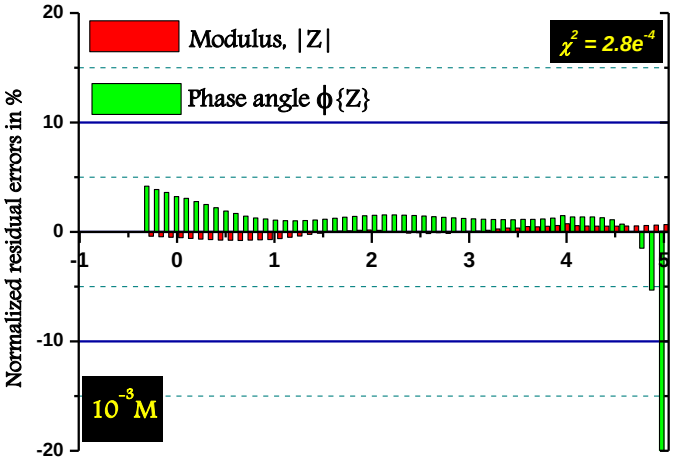
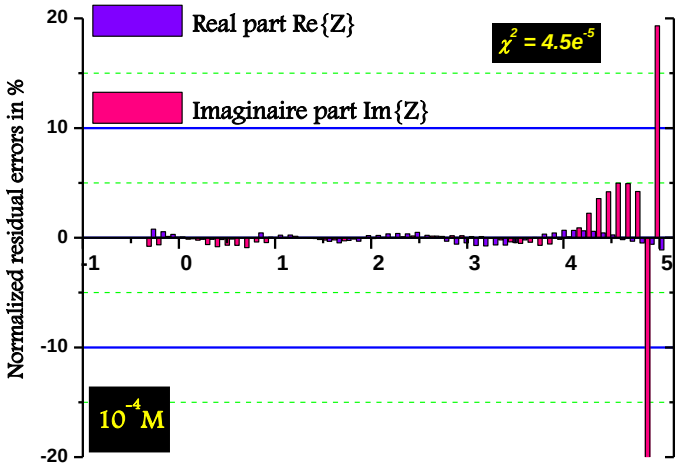
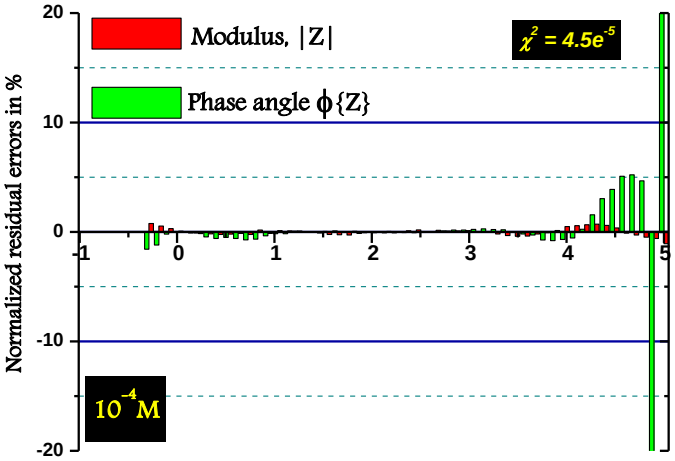


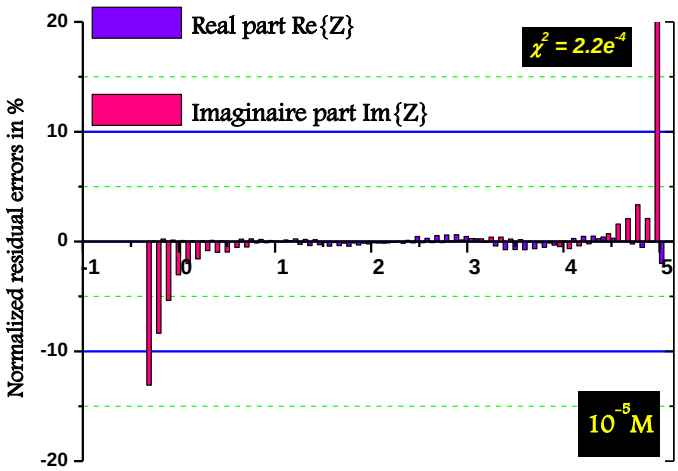
Figure 27. E.R.N.% des différentes composantes de l'impédance relatives à l'ajustement des données de la réponse 02-PEIS moyennant le circuit L+R_s+CPE-1/R_1 reporté dans la Figure 10.

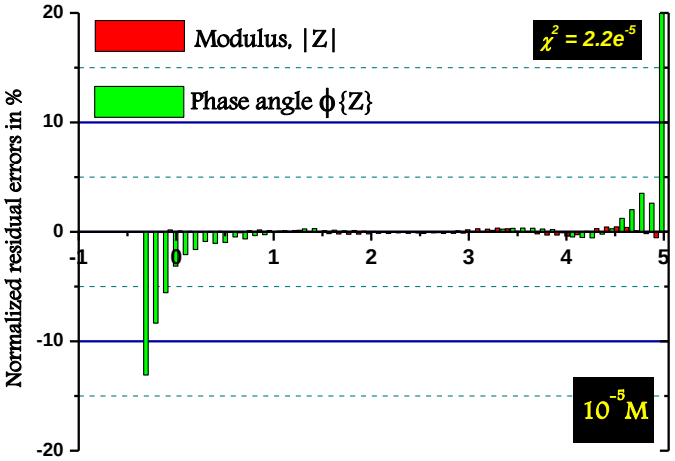

Real part Re{Z}
Imaginaire part Im{Z}
$\chi^2 = 2.8e^{-4}$
Normalized residual errors in %
10^{-3} M


Modulus, |Z|
Phase angle ϕ{Z}
$\chi^2 = 2.8e^{-4}$
Normalized residual errors in %
10^{-3} M


Real part Re{Z}
Imaginaire part Im{Z}
$\chi^2 = 4.5e^{-5}$
Normalized residual errors in %
10^{-4} M


Modulus, |Z|
Phase angle ϕ{Z}
$\chi^2 = 4.5e^{-5}$
Normalized residual errors in %
10^{-4} M


Real part Re{Z}
Imaginaire part Im{Z}
$\chi^2 = 2.2e^{-4}$
Normalized residual errors in %
10^{-5} M


Modulus, |Z|
Phase angle ϕ{Z}
$\chi^2 = 2.2e^{-5}$
Normalized residual errors in %
10^{-5} M

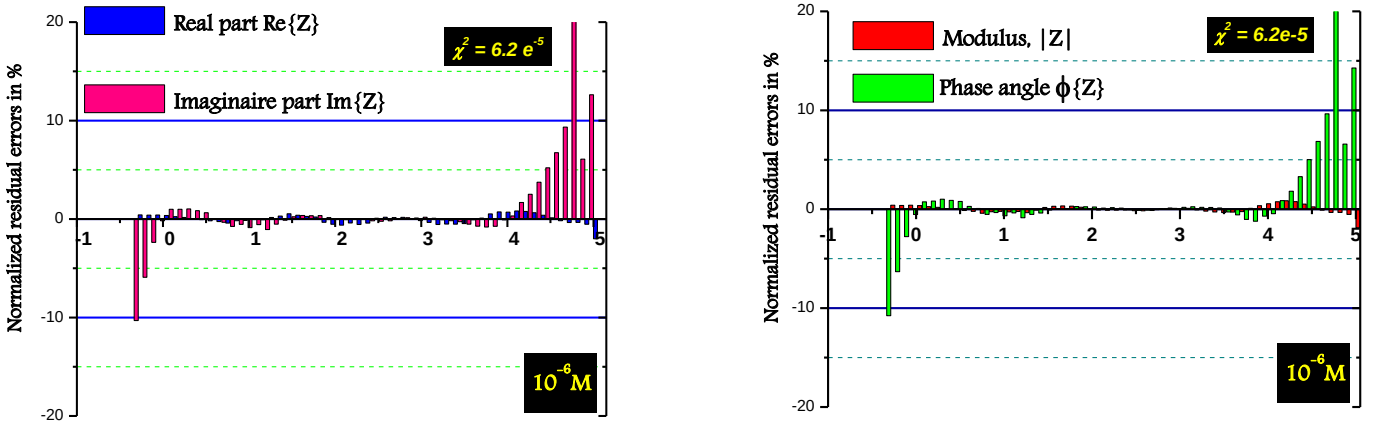


Figure 28. E.R.N.% des différentes composantes de l'impédance relatives à l'ajustement des données de la réponse 02-PEIS moyennant le circuit $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$ reporté dans la Figure 10.

Tableau 8. Paramètres physiques obtenus à partir de l'ajustement des données des interfaces XC38/HCl 1M + {C_i mol L^{-1} de CP-IPZ} par les circuits $L+R_s+CPE-1/R_1$ et $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$ à l'aide du logiciel Z-View.

CEE	MS/ 1M HCl + {C_i mol L^{-1} of CP-IPZ}	0	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
$L+R_\Omega,Q_{dl}/R_p$	L {nH}	231.57 ± 11.67	362.50 ± 16.68	361.67 ± 24.30	386.94 ± 39.12	438.87 ± 69.09
	R_Ω {Ω cm^2}	1.015 ± 0.003	1.372± 0.005	0.889 ± 0.008	1.799 ± 0.011	1.568 ± 0.023
	10^6 Q_{dl} {$s^n\Omega^{-1}$ cm^{-2}}	199.76 ± 2.18	91.00 ± 0.84	64.63± 1.08	49.31 ± 0.68	38.01 ± 0.93
	$n_{CPE1} = n_{dl}$	0.83662 ± 0.00138	0.86483 ± 0.00110	0.84883 ± 0.00206	0.88558 ± 0.00183	0.85735 ± 0.00314
	R_{ct} {Ω cm^2}	58.25 ± 0.17	204.50 ± 0.70	347.30 ± 2.50	574.40 ± 3.75	940.70 ± 11.97
	10^4 χ^2	5	5	20	17	56
	η_{SIE}	-	71 %	83 %	89 %	93 %
$L+R_\Omega,CPE_{dl}/\{R_{ct}+CPE_\theta/R_\theta\}$	L {nH}	222.35 ± 7.80	323.89 ± 5.69	283.04 ± 2.76	279.36 ± 3.74	272.81 ± 16.42
	R_Ω {Ω cm^2}	1.022 ± 0.002	1.398 ± 0.001	0.937 ± 0.001	1.851 ± 0.001	1.664 ± 0.005
	10^6 Q_{dl} {$s^n\Omega^{-1}$ cm^{-2}}	187.42 ± 2.24	702.4 ± 0.34	42.68 ± 0.30	35.51 ± 2.48	23.47 ± 0.06
	$n_{CPE1} = n_{dl}$	0.84406 ± 0.00140	0.88966 ± 0.00057	0.89158 ± 0.00071	0.92150 ± 0.00074	0.90869 ±0.00042
	R_{ct} {Ω cm^2}	55.87 ± 0.52	126.30 ±	137.00 ± 3.19	213.50 ± 8.29	277.90 ± 15.80
	10^3 Q_θ {$s^n\Omega^{-1}$ cm^{-2}}	16.327 ± 5.001	0.16961 ± 0.00383	0.08953 ±0.00124	0.08587 ±0.00091	0.07925 ±0.00974
	$n_{CPE2} = n_\theta$	0.84220 ± 0.13208	0.75006 ±0.00544	0.72535 ± 0.00468	0.64254 ± 0.00834	0.62251 ± 0.01178
	R_θ {Ω cm^2}	3.632 ± 0.734	80.3 ± 0.2	219.1 ± 3.4	388.2 ± 9.5	755.8 ± 19.7
	R_p {Ω cm^2}	59.5	206.6	356.1	601.5	1033.7
	10^4 χ^2	2.3	0.62	0.22	0.40	2.8
	η_{SIE}	-	71 %	83 %	90 %	94 %

La Figure 26, relative à la réponse des différentes interfaces, illustre une excellente superposition incontestée sur toute la plage de fréquences explorée, exempte des erreurs de biais non-stationnaire, et tout particulièrement les HF attestant d'une qualité d'ajustement exceptionnelle du spectre généré par le modèle électrique, $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$ dans les représentations de Nyquist, de Bode et de Betova. L'incorporation d'une bobine dans le circuit précédent, nous a épargné le recours à la fixation de certains paramètres physiques et a aussi permis de contrôler la région HF tout en facilitant la convergence de l'algorithme vers le minimum global. Ainsi, nous avons œuvré et réussi une estimation fiable de n_{CPE-1}, étroitement lié à l'angle de dépression, et en conséquence le reste des paramètres en rapport avec la première étape.

Conscients de la faible sensibilité des tracés, de Nyquist et du module d'impédance, aux écarts, et aussi à cause de l'échelle linéaire, ces différences peuvent également être facilement mises en relief en traçant les résidus relatifs, c'est-à-dire les différences entre les impédances expérimentales et celles du modèle. Si le modèle est correct, les résidus doivent être distribués de manière aléatoire autour de la ligne zéro au seuil de 5%. Donc pour plus d'illustrations, nous avons examiné, par le biais des E.R.N.%, les écarts perceptibles sur les différents plans de représentation et certainement aussi ceux qui y sont dissimulés.

Les erreurs résiduelles normalisées, en fonction de la fréquence, relatives aux régressions présentées dans la Figure 26 sont référées dans les Figures 27 & 28. Les E.R.N.%, correspondant à l'adoption du circuit $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$, reportées sur la Figure 28, sont observées à la baisse de moins de 5 % sur toute la plage fréquentielle examinée, exceptées quelques fréquences correspondant aux points caractérisés par $Im\{Z\}\rightarrow 0$ et $\varphi\{Z\}\rightarrow 0$, dont le problème est d'origine simplement mathématique. Les valeurs élevées des erreurs résiduelles normalisées pour la partie imaginaire de l'impédance aux hautes et basses fréquences, peuvent être attribuées aux petites magnitudes de la partie imaginaire et de la phase de

l'impédance. C'est-à-dire il faut faire attention aux cas où les impédances imaginaires passent par les axes des réels et deviennent nulles ou très proches de zéro car leur poids ira à l'infini, exagérant ainsi l'ampleur de ces points.

L'inspection visuelle des graphiques de la Figure 26 et la comparaison des erreurs résiduelles des Figures 27 & 28 suggèrent que les modèles $L+R_S+CPE-1/R_1$ et $L+R_s+(CPE-1/R_1+CPE-2/R_2)$ fournissent des ajustements très acceptables aux données à la concentration de 10^{-6} M en CP-IPZ. Cet examen visuel ne permet pas alors de distinguer les ajustements du modèle pour les deux circuits. Donc les phénomènes physiques qui gouvernent le processus interfacial global ne peuvent pas être identifiés sans ambiguïté par la sélection d'un modèle donnant le meilleur ajustement. Dans de tels cas, le rôle des statistiques est limité à la procédure de régression.

En d'autres termes, aux faibles concentrations de l'inhibiteur, les diagrammes simulés relatifs aux deux circuits sont indiscernables et produisent exactement les mêmes impédances dans les tracés de Bode, dans le plan complexe et dans celui de Betova pour les deux circuits. Il est évident que les circuits ont fourni des régressions tout à fait acceptables aux données expérimentales, sans pour autant donner un aperçu des phénomènes prenant part à l'interface étudiée. De ce fait, les informations issues des analyses précédentes constituent donc la pièce angulaire pour décider et trancher du circuit ayant une signification physique dans le cas donné.

Les écarts relatifs aux concentrations supérieures ou égales à 10^{-5} M dépassent les 5 % sur de bonnes plages fréquentielles, essentiellement par rapport à la phase et la partie imaginaire, ce qui montre que le circuit $L+R_s+CPE-1/R_1$ ne semble pas convenir pour un meilleur ajustement de l'entièreté de la réponse. Il aussi important de souligner que la phase et la partie imaginaire sont les grandeurs les plus sensibles aux écarts justifiant ainsi notre décision d'écarter toute interprétation moyennant le circuit conventionnel de premier choix $L+R_s+CPE-1/R_1$, de par l'allure des diagrammes se présentant sous la forme d'une seule boucle.

Par ailleurs, l'ordre de grandeur des différents paramètres physiques (R_s, R_1, n_{CPE-1}), évalués par la régression circulaire attentive ou par le modèle $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$ avec {Initialisation + Troncature aux BF} sont plus ou moins comparables. De plus, les valeurs statistiques χ^2 commises sur l'ensemble des grandeurs physiques, fournies dans le Tableau 8 sont, de l'ordre de 10^{-4}, sont aussi observées à la baisse, comparées aux résultats relatifs au circuit $L+R_s+CPE-1/R_1$.

L'analyse du jeu de paramètres ainsi obtenu, reporté dans le Tableau 8, relatif au circuit $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$, montre que les résistances sont dans de bonnes proportions compte-tenu des processus interfaciaux décryptés précédemment avec une possibilité d'estimation de l'exposant n_2 relatif à la seconde étape. En outre, tous les paramètres physiques relevés du modèle ont donc une signification physique précise.

Ainsi, le coefficient de l'inductance L compris entre les 200 et les 300 nH cm^2, est bien celui d'un fil conducteur dont la valeur s'étale de 50 à 500 nH cm^2. Les valeurs de la résistance d'électrolyte relative aux différentes interfaces (XC38/HCl 1M + C_i en mol L^{-1} de CP-IPZ avec C_i = 0 ; 10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3}M), R_s ne dépasse guère les 2 Ω cm^2, correspondant bien à un milieu fortement conducteur telle la solution HCl 1 M.

La valeur de la résistance de la première étape $R_1 = R_{ct}$ {Ω cm^2}, reflétant le processus faradique lié à la difficulté au transfert de charges à l'interface métallique, croit progressivement avec l'augmentation de la concentration en CP-IPZ et atteint sa valeur maximale de 277.90 Ω cm^2. L'exposant n_1 du CPE relatif à la première étape : $0.8 < n_{dl}\{CPE-1\}_{HF} < 1$ renvoie bien à un comportement capacitif non idéal de la double couche électrochimique.

Pour les fortes concentrations en inhibiteur, les valeurs de l'exposant n_2 du *CPE* relatif à la seconde étapen_θ $\{CPE-2\}_{HF}$ sont respectivement 0.62 et 0.65. Il a été rapporté dans la littérature que de telles valeurs sont souvent attribuées à la superposition du processus

d'adsorption d'inhibiteur à la surface de l'acier et le processus de transfert de masse ; i.e., d'un comportement diffusionnel du gaz dihydrogène formé à la surface de l'électrode à la suite de la réduction du proton H^+, à travers la structure poreuse de CP-IPZ adsorbé. D'autres auteurs ont imputé ce processus à la diffusion des espèces ioniques. Il s'agit, dans ce cas des ions ferreux Fe^{2+} formés à la suite de la dissolution de la matrice métallique et qui diffusent depuis la surface du métal vers la solution à travers le film d'inhibiteur et des produits de corrosion développés superficiellement sur le substrat métallique [25,26,58-61].

En outre, la valeur de la résistance R_2, liée aux propriétés de la couche de surface CP-IPZ (processus d'adsorption et donc formation de la couche de surface CP-IPZ), est très petite que R_{ct} en absence d'inhibiteur mais commence à prendre de l'ampleur avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre sa valeur maximale de 756 Ω cm^2 à la concentration de 10^{-3}M. Un tel constat est attribué à la difficulté de l'électrolyte et/ou des produits de réactions développés à l'interface acier doux XC38/HCl 1 M, à traverser le film d'inhibiteur CP-IPZ, à caractère poreux.

D'autre part, la valeur Q_2 la plus faible est enregistrée à la concentration de 10^{-3} M, ce qui implique qu'une couche superficielle plus compacte et plus épaisse d'inhibiteur a été formée par comparaison aux autres concentrations. Cela limitera efficacement la diffusion des espèces ioniques à travers cette couche que dans le cas des mesures aux concentrations plus faibles.

Les coefficients Q_1et Q_2 des deux *CPE*, $Q_{dl}\{CPE_{HF}\}$ et Q_d $\{CPE_{BF}\}$ sont ceux correspondant respectivement à la première et à la seconde étape du processus électrochimique global. A noter que le coefficient Q_d est 100 fois plus élevé que Q_{dl}.

Les proportions entre Q_1et Q_2 ainsi que l'ordre de grandeur du reste des paramètres justifient l'allure du diagramme expérimental relatif à un processus à deux étapes plus ou moins séparées avec des constantes de temps voisines. Enfin, la forte valeur de la résistance de

polarisation R_p relatif à la concentration 10^{-3} M atteste, de nouveau, de la forte protection de la surface et donc d'une très faible densité de courant de corrosion reflétant la faible cinétique de dégradation de la matrice métallique

Le CPE-2 décrit précisément le caractère double adsorption/diffusionnel, aux BF, de la réponse physique du système étudié. Néanmoins, bien que le CPE soit d'usage très fréquent par les chercheurs du domaine, de par la qualité remarquable et satisfaisante d'ajustement qu'elle génère, un problème clair demeure non résolu dans la littérature, lié à la susceptibilité du CPE à pouvoir violer certaines lois physiques fondamentales [17]. En perspective de ce travail, l'interconnexion $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$ nous servira de point de départ pour l'élaboration de modèles, basés sur des équations fondamentales de transport de matière afin de justifier la nature de la diffusion.

Finalement, Il convient de préciser que les valeurs de R_1 obtenues par l'ajustement des données des différentes interfaces étudiées à l'aide du circuit $L+R_S+CPE-1/R_1$ représentent des résistances de polarisation. Celles-ci sont plus ou moins comparables à celles estimées soit par l'ajustement avec le circuit $L+R_s+CPE-1/\{R_1+CPE-2/R_2\}$, soit même par simple inspection graphique et aussi par régressions circulaires aveugle et même réfléchie. Par conséquent, les efficacités inhibitrices sont également similaires. Cette constatation a conduit de nombreux chercheurs à analyser leurs données présentant une forme de demi-cercle en termes de régression circulaire aveugle ou par le simple circuit $L+R_S+CPE-1/R_1$ pour des raisons de facilité d'analyse, et donc à ignorer et mettre de côté la grande puissance de la SIE permettant de dériver des informations mécanistiques et cinétiques des processus se produisant aux interfaces électrochimiques. En fait, ces deux procédures ne suffisent pas à identifier les phénomènes physiques sous-jacents.

VI. CONCLUSION

Les modèles simples sont couramment utilisés dans la littérature pour ajuster les données d'impédance, qui se présentent dans le plan de Nyquist sous la forme d'une seule boucle et dans le plan de Bode avec une seule pente sur le tracé du modèle d'impédance en fonction de la fréquence, ainsi qu'un seul maximum sur la variation de la phase en fonction de la fréquence, en raison de la facilité d'analyse. Cependant, il est intéressant de reconnaître que ces modèles peuvent introduire des ambiguïtés, surtout si la complexité réelle du système n'est pas correctement représentée. En effet, ils peuvent poser d'importants défis lorsque la réponse en impédance du système étudié renferme plusieurs constantes de temps indiscernables. En effet, l'utilisation d'un modèle simple tel le circuit $L+R_s+CPE-1/R_1$ peut rendre difficile la séparation des contributions individuelles de différentes constantes de temps et donc les paramètres ajustés à partir de ce modèle peuvent ne pas refléter fidèlement les caractéristiques physiques réelles du système. Ce qui entraîne des erreurs dans la description du comportement dynamique du système et entrave la compréhension détaillée des mécanismes sous-jacents. De ce fait, la reconnaissance et la prise en compte de la possibilité d'avoir plusieurs constantes de temps indiscernables sont essentielles pour une interprétation précise des données d'impédance.

Pour surmonter les ambiguïtés associées aux modèles simplifiés, les chercheurs doivent être conscients des limites de leurs modèles et considérer d'autres approches, telles que l'utilisation de modèles plus complexes, la modélisation numérique avancée, ou encore l'approche expérimentale approfondie. Une validation de modèle proposé exige des informations supplémentaires issues de d'autres méthodes d'analyse afin de renforcer la fiabilité de l'interprétation des données d'impédance. En résumé, bien que les modèles simplifiés soient souvent nécessaires pour faciliter l'analyse, il est crucial de les utiliser avec prudence et de reconnaître leurs limites.

La répression circulaire et la modélisation de l'interface moyennant le circuit électrique $L+R_s+CPE-1/(R_1+CPE-2/R_2)$ accompagnée d'une bonne initialisation des paramètres nous a été de grande utilité pour faire la distinction entre un demi-cercle déprimé causé par une distribution continue des constantes de temps associées à un CPE et celui causé par les contributions de processus discrets avec des constantes de temps étroitement voisines mais discrètes.

REFERENCES – CHAPITRE III

[1] F. Mansfeld. *Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies*. Corrosion. (37), (1981), 301–307. 10.5006/1.3621688

[2] G.W. Walter. *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. Corrosion Science. (26), (1986), 681-703. 10.1016/0010-938X(86)90033-8

[3] J.R. Macdonald (cd.), *Impedance Spectroscopy Emphasiring Solid Materials and Analysis*. (John Wiley, New York (1987)).

[4] D. D. Macdonald, "*Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy,*" CORROSION 46 (3), (1990), 229–242. doi.org/10.5006/1.3585096

[5] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B.S. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, and B.B. Damaskin,Electrochemical Impedance, Nauka, Moscow, (1991) (in Russian)

[6] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *in Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation,* ASTM STP 1188, ed. by J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig (ASTM, Philadelphia), (1993), 140.

[7] M.E. Orazem, P. Agarwal, A.N. Jansen, P.T. Wojcik, and L.H. Garcia Rubio, "*Development of Physico-Chemical Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy,*" Electrochimica Acta, 38, (1993), 1903-1911.

[8] M.E. Orazem, P. Agarwal, L.H. Garcia Rubio, "*Critical Issues Associated with Interpretation of Impedance Spectra,*" Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 378, (1994), 51-62.

[9] M.E. Orazem, P. Agarwal, and L.H. Garcia-Rubio, "*Applications of Impedance Spectroscopy to Corrosion Research,*" Materials Science Forum, (1995), 192-194, 563-572.

[10] E. Walter and L. Pronzato. "*Identification of parametric models from experimental data, Communications and Control Engineering Series*", Springer, London (1997).

[11] A. Lasia, "*Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*," Modern Aspects of Electrochemistry, R.E. White, J.O'M. Bockris and B.E. Conway, editors, Plenum Press, New York, 32, (1999), 143-248.

10.1007/0-306-46916-2_2

[12] M.E. Orazem, "*Tutorial: Application of Mathematical Models for Interpretation of Impedance Spectra*," Tutorials in Electrochemical Engineering - Mathematical Modeling, PV 99-14, R.F. Savinell, A.C. West, J.M. Fenton and J. Weidner, editors, Electrochemical Society, Inc., Pennington, N.J., (1999), 68-99,

[13] A.J. Bard and L.R Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd edn.; John Wiley & Sons (2001).

[14] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (eds.), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2ndedn.; Wiley-Interscience, Hoboken, (2005).

ISBN : 0-471-64749-7

[15] D.D. Macdonald. "*Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*", Electrochim. Acta 511, (2006), 376-1388.

10.1016/j.electacta.2005.02.107

[16] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang. *A review of ac impedance modelling and validation in SOFC diagnosis*. Electrochim. Acta (2007), 8144.

10.1016/j.electacta.2007.05.071

[17] M.E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, (2008), 1-523.

doi: 10.1002/9780470381588

[18] M.E. Orazem and B. Tribollet, *An Integrated Approach to Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Electrochim. Acta 53, (2008), 7360–7366.

[19] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEMFuel Cells:* Fundamentals and Applications; *Springer*; New York, (2010).

ISBN : 978-1447157724

[20] A. Lasia, *in Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, New York, (2014),1-367.

[21] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2nd edn.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, (2017).
ISBN: 978-1-118-52739-9

[22] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, (eds.), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 3rdedn.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, (2018).

[23] M. E. Orazem, "*Electrochemical impedance spectroscopy: the journey to physical understanding*," Journal of Solid State Electrochemistry 24, (2020), 2151-2153. doi:10.1007/s10008-020-04725-9

[24] M.E Orazem, B. Tribollet, "*A Tutorial on Electrochemical Impedance Spectroscopy* ". ChemTexts, 6, (2020), 12.

[25] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, M.E. Orazem, "*Electrochemical Impedance Spectroscopy*." Nature Reviews Methods Primers, 1, (2021), 41
doi.org/10.1021/crv122i012_1590136

[26] V. Vivier and M.E. Orazem, *"Impedance Analysis of Electrochemical Systems,"* Chemical Reviews, 122, (2022), 11131-11168,
10.1021/acs.chemrev.1c00876

[27] EC-Lab® Application Note #5 *Precautions for good impedance measurements*. (2005).
http://www.biologic.info/potentiostat/notesan.html

[28] Ec-Lab® Application Note #55. "*Interpretation problems of impedance measurements made on time-variant systems*."
http://www.biologic.info/potentiostat/notesan.html

[29] Bio-Logic Application Note #17. Drift correction in electrochemical impedance measurements.
http://www.biologic.info/potentiostat/notesan.html

[30] EC-Lab® Application Note #9. "*Linear vs. non-linear systems in impedance measurements*".
www.bio-logic.info/potentiostat/notesan.html.

[31] EC-Lab® Application Note #44 "*Equivalent model of an electrochemical cell including the reference electrode impedance and the potentiostat parasitics*". (2013). http://www.biologic.info/potentiostat/notesan.html

[32] S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddam, H. Takenouti, H. Mazille. *A specific aspect of impedance measurements in low conductivity media. Artifacts and their interpretations.Electrochim. Acta*. 35, (1990), 1125-1131. 10.1016/0013-4686(90)80027-L

[33] R.L. Van Meirhaeghe, E.C. Dutoit, F. Cardon, W.P. Gomes. *On the application of the Kramers-Kronig relations to problems concerning the frequency dependenceof electrode impedance*. *Electrochim Acta*. 20, (1975), 995.

[34] J.M. Esteban and M.E. Orazem. *On the Application of the Kramers-Kronig Relations to Evaluate the Consistency of Electrochemical Impedance Data*. Journal of the Electrochemical Society. 138, (1991), 67-76.

[35] M.E. Orazem, J.M. Esteban, and O.C. Moghissi. *Practical Applications of the Kramers-Kronig Relations*. Corrosion. 47, (1991), 248-259. Doi. 10.5006/1.3585252

[36] P. Agarwal, M.E. Orazem, and L. Garcia-Rubio, "*The Influence of Error Structure on Interpretation of Impedance Spectra,"* Electrochimica Acta, 41, (1996), 1017-1022. Doi. 10.1016/0013-4686(95)00433-5

[37] B.J. Dougherty, S.I. Smedley, *Validation of Experimental-Data from High Impedance Systems Using the Kramers-Kronig Transforms*. Am. Soc. Test Mater. 1188, (1993),154–170.

[38] P.Agarwal, O.D.Crisalle, M. E.Orazem, L.H. García-Rubio, *Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: 2. Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure*. J. Electrochem. Soc. 142, (1995), 4149–4158.

[39] P.Agarwal, O.D.Crisalle, M.E.Orazem, L.H. García-Rubio *Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: 3. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations*. J. Electrochem. Soc. 142, (1995), 4159–4168.

[40] M. Durbha and M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio "*Spectroscopy Applications of the Kramers-Kronig Transforms: Implications for Error Structure Identification*" Journal of the Electrochemical Society, 144, 48-55, (1997)

[41] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, and D.D. Macdonald. *Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data, II, Transformations in the Complex Plane*. Journal of The Electrochemical Society. 133, (1986), 2018–2024.

[42] M.E. Orazem "*A Systematic Approach toward Error Structure Identification for Impedance Spectroscopy,*" Journal of Electroanalytical Chemistry, 572, (2004), 317-327.

[43] ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM International. (2011).

[44] F.Yoneda, T.Ohtaka, Nitta Y. Pyridazin-derivate. VI. Synthese der derivate des imidazo [1, 2-b] pyridazins. Chem. Pharm. Bull. 1964; 12:1351–1356.
Doi: 10.1248/cpb.12.1351

[45] S.Choudhary, A. Garg, & K. Mondal, Relation Between Open Circuit Potential and Polarization Resistance with Rust and Corrosion Monitoring of Mild Steel. *J. of Materi Eng and Perform* 25, (2016), 2969–2976.
Doi.org/10.1007/s11665-016-2112-6

[46] E.E. Oguzie, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, S.C. Okoro, A.A. Ayuk, E.N. Ejike. Adsorption and corrosion-inhibiting effect of Dacryodis edulis extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media. J Colloid Interface Sci. 349(1) (2010), 283-92.
Doi: 10.1016/j.jcis.2010.05.027

[47] M.E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. Journal of The Electrochemical Soc. 153, (2006), B129-B136.
10.1149/1.216837

[48] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. Electrochim. Acta. 51, (2006), 1473.
10.1016/j.electacta.2005.02.128

[49] Iv. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, K. Malela, P. Pohjanne, and T. Saario. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure. Corros. Sci. 44, (2002), 2675-2697.
10.1016/S0010-938X(02)00073-2

[50] C. Verma, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, I.B. Obot. Adsorption behavior of glucosamine-based, pyrimidine-fused heterocycles as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies.J. Phys. Chem. 120, (2016),11598–11611.
10.1021/acs. jpcc.6b04429

[51] A.S. Fouda, M.A. Ismail, G.Y. Elewady, A.S. Abousalem. Evaluation of 4-amidinophenyl-2,2 -bithiophene and its aza-analogue as novel corrosion inhibitors for CS in acidic media: Experimental and theoretical study. J Mol Liq. 240, (2017),372–88.
doi: 10.1016/j.molliq.2017.05.089

[52] H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, B. Hammouti. Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl medium. Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl medium. J Mol Liq. 225, (2017), 271–80.
doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.039

[53] H. Lgaz, K.S. Bhat, R. Salghi, S. Jodeh, M. Algarra, B. Hammouti, I.H. Ali, A. Essamri. Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution. J. Mol. Liq. 238, (2017),71–83.
doi: 10.1016/j.molliq.2017.04.124

[54] M. Beniken, M. Driouch, M. Sfaira, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, M.A. Mohsin. Anticorrosion Activity of a Polyacrylamide with High Molecular Weight on C-Steel in Acidic Media: Part 1. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. 4, (2018), 38.
10.1007/s40735-018-0155-y

[55] M. Beniken, M. Driouch, M. Sfaira, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, M.A. Mohsin. Kinetic–Thermodynamic Properties of a Polyacrylamide on Corrosion Inhibition for C-Steel in 1.0 M HCl Medium: Part 2". Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. 4, (2018), 34.
10.1007/s40735-018-0152-1

[56] H. Lgaz, S.Kr. Saha,A. Chaouiki*et al.*Exploring the potential role of pyrazoline derivatives in corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution: Insights from experimental and computational studies. Construction and Building Materials. 233, (2020), 117320.
https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117320

[57] S. Aourabi, M. Driouch, M. Kadiri, N. Achnine, M. Sfaira, B. Hammouti, K.M. Emran.Valorization of Zea mays hairs waste extracts for antioxidant and anticorrosive activity of mild steel in 1 M HCl environment.Arabian Journal of Chemistry. 13, (2020), 7183–7198

[58] A. Popova, and S. Raicheva.Frequency Dispersion of the Interfacial Impedance at Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives. Langmuir.12, (1996), 2083–2089.
10.1021/la950148+

[59] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev. Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part II: SIE results. Corrosion Science. 49, (2007), 3290-3302.
10.1016/j.corsci.2007.03.012

[60] S. Aourabi, M. Driouch, M. Sfaira, F. Mahjoubi, B. Hammouti, C. Verma, E. Ebenso, L. Guo.Phenolic fraction of *Ammi visnaga* extract as environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. Journal of Molecular Liquids. 323, (2021), 114950.
10.1016/j.molliq.2020.114950

[61] R. Solmaz. Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1, 3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. Corrosion Science. 52, (2010), 3321-3330.
10.1016/j.corsci.2010.06.001

[62] A. Kokalj, Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance, Electrochim. Acta , 56, (2010), 745–755.
10.1016/j.electacta.2010.09.065

[63] A. Kokalj, M. Lozinsek, B. Kapun, P. Taheri, S. Neupane, P. Losada-Peez, C. Xie, S. Stavber, D. Crespo, F. U.Renner, A. Mol, I. Milosev, Simplistic correlations between molecular electronic properties and inhibition efficiencies: Do they really exist?, Corros. Sci, 179, (2021), 108856.
org/10.1016/j.corsci.2020.108856

[64] H. Fricke. The theory of electrolytic polarization. Philos. Mag. 14, (1932), 310–318.
10.1080/14786443209462064

[65] C.A. Schiller et W. Strunz. The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. Electrochim. Acta. 46, (2001), 24-25.
10.1016/S0013-4686(01)00644-2

[66] Z. Kerner and T. Pajkossy. Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder. J. Electroanal. Chem. 448, (1998), 139–142.
10.1016/S0013-4686(00)00574-0

[67] C.-H. Kim, S.-I. Pyun et J.-H. Kim.An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. Electrochim. Acta. 48, (2003), 3455–3463.
10.1016/S0013-4686(03)00464-X

CHAPITRE IV : Vision critique des méthodes de la chimie computationnelle dans la compréhension du processus d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par CP-IPZ dans HCl 1M & 5M

CHAPITRE IV

I. INTRODUCTION

Au cours de la dernière décennie, de nombreux chercheurs ont fréquemment utilisé des approches de chimie quantique et/ou de dynamique moléculaire pour comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion des composés organiques. L'objectif de ces calculs est de mieux comprendre les détails à l'échelle atomique, d'interpréter les résultats expérimentaux et de prévoir de nouveaux inhibiteurs de corrosion [1-10]. Les approches susmentionnées nécessitent souvent des approximations pour rendre les calculs réalisables. Ces approximations peuvent introduire des erreurs systématiques qui limitent la précision des résultats obtenus [1, 2, 4].

L'approche conventionnelle MEPTIC (*Molecular Electronic Properties To Inhibition-efficiency Correlation*), toujours d'actualité, consiste à déterminer les paramètres structuraux, électroniques et énergétiques des molécules d'inhibiteurs à l'état isolé, en phases gazeuse et aqueuse, en traitant implicitement le solvant à l'aide de modèles de continuum polarisables afin de les corréler avec les efficacités des inhibiteurs obtenues expérimentalement à l'aide des méthodes électrochimiques. En effet, les propriétés structurales et électroniques des inhibiteurs, généralement dérivées de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont utilisées pour conjecturer les tendances des liaisons d'adsorption de diverses molécules d'inhibiteurs avec la surface de la matrice métallique [1-6].

Parmi les descripteurs calculés, selon la littérature, utilisant la théorie DFT, figurent les énergies des orbitales moléculaires frontières ou frontalières, la haute occupée (HO ou HOMO) et la basse vacante (BV ou LUMO), à partir desquelles l'écart énergétique HOMO-LUMO est déduit. A cela s'ajoutent des paramètres qui jouent un rôle crucial dans la théorie des acides et bases durs et mous (HSAB) tels que l'électronégativité, la dureté ou la mollesse chimique, et le taux de transfert d'électrons de la molécule inhibitrice à la surface [1, 7]. Outre ces paramètres globaux, d'autres propriétés locales telles que les indices de réactivité basés

sur les fonctions de Fukui, les charges atomiques, les cartes de potentiel électrostatique moléculaire et la distribution spatiale des orbitales HOMO et LUMO sont également considérées comme pertinentes [1, 3].

Cependant, il est important de rappeler qu'aucune attention n'est prêtée au substrat et à la stabilité des inhibiteurs dans la solution corrosive, c'est-à-dire aux éventuelles réactions acido-basiques, de complexation ou de précipitation, ou même aux réactions d'oxydoréduction pendant la polarisation de l'interface électrochimique. En conséquence, l'approche MEPTIC a été largement débattue et critiquée, tant sur le plan conceptuel que statistique, dans la littérature par Kokalj *et al.* [1, 3-5]. A titre d'exemple, Kokalj déclare ouvertement l'inexistence de liens directs entre les propriétés structurales et électroniques et l'efficacité de l'inhibition de la corrosion, et que la relation est beaucoup plus complexe. En outre, N. Kovacevic *et al.* [8] ont souligné qu'en général, certains composés organiques peuvent éventuellement subir des réactions avec les constituants du milieu, conduisant à la formation de nouveaux produits. Dans ce cas, les propriétés électroniques intrinsèques des inhibiteurs initialement introduits dans la solution corrosive ne devraient pas être directement corrélées à l'efficacité inhibitrice.

Par ailleurs, la corrélation entre les propriétés électroniques des molécules stables, en dehors de l'effet de solvatation ou d'interaction avec la matrice métallique, et leur pouvoir inhibiteur constitue une seconde mise en garde. Quel que soit le niveau de calcul théorique considéré, aussi important soit-il, l'étude de la liaison inhibiteur-surface reste insuffisante pour expliquer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion. Par conséquent, d'autres effets doivent également être pris en compte.

En outre, Lindsay *et al.* [9] ont fait valoir qu'en termes de caractère prédictif, une telle approche peut facilement être trompeuse en raison de la complexité du phénomène d'inhibition de la corrosion, où une panoplie de facteurs peut influencer l'efficacité de

l'inhibition. Il s'agit notamment de la nature de la solution corrosive et de ses caractéristiques chimiques, de la température, de la composition chimique des échantillons et de leur état de surface. Dans la pratique, il est communément admis que la surface des aciers est parfaitement lisse, avec une orientation cristallographique simple, mais il n'en est rien dans la réalité, elle est plutôt généralement déchiquetée et criblée de défauts structurels, etc. Ces différents facteurs n'interviennent pas individuellement, mais dans une relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. La confluence de ces différents facteurs ne permet pas d'envisager une corrélation aussi simple et systématique entre les résultats expérimentaux et le calcul quantique. Si l'un des facteurs déterminants n'est pas pris en compte, les résultats peuvent être mal interprétés et remis en cause et ainsi conduire à des conclusions erronées.

Pour y remédier, il conviendrait, si possible, de modéliser rigoureusement les interactions entre les différents composants du système de corrosion. Récemment, plusieurs efforts ont été déployés pour améliorer la fiabilité des calculs théoriques [1,3]. Par conséquent, l'étude théorique ne peut être utile et efficace que s'il existe une modélisation suffisamment convaincante tenant compte de la réalité des processus interfaciaux. Au contraire, ils visent à souligner que lorsque les facteurs sont soigneusement modélisés et les résultats intelligemment interprétés, la compréhension du processus de corrosion et de son inhibition peut être, par voie de conséquence, grandement améliorée.

Le but de ce travail est de mettre en évidence une comparaison entre les résultats théoriques et les données expérimentales correspondantes afin d'identifier les pièges pour une meilleure interprétation du calcul théorique. Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier la corrosion d'un acier doux C38 et de son inhibition par une molécule organique dérivée de l'imidazo-pyridazine ; la 6-chloro-2-phénylimidazo[1'2-b]pyridazine (CP-IPZ), dans deux milieux acides d'agressivité très différente. Les résistances de polarisation obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique, dans HCl 1 M et HCl 5 M, à la concentration optimale de 10^{-3}

mol L^{-1} de CP-IPZ, sont respectivement de 1016 et 94 Ω cm^2, avec des efficacités inhibitrices de 94 et 88%. Ces résultats expérimentaux ont fait l'objet d'une étude électrochimique exhaustive, soumise pour publication, comparant différentes techniques électrochimiques destructives et non destructives (EVT, PEIS, CASP, VASP, LPR et TAFEL Plot).

Dans le présent travail, l'étude théorique que nous avons réalisée concerne la prise en compte et la vérification de la stabilité, en fonction du pH, de la molécule d'inhibiteur étudiée au moyen d'une étude de Marvinsketch. Par ailleurs, trois approches théoriques (DFT), la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO) et la théorie quantique atomique dans les molécules (QTAIM) ont été utilisées pour comprendre et prédire le comportement de la molécule CP-IPZ, sa réactivité et ses propriétés chimiques. Chacune de ces approches présentent des avantages et des limitations spécifiques, et leur choix est souvent tributaire de la nature du problème étudié et des ressources informatiques disponibles.

En outre, des approches de simulation numérique (dynamique moléculaire (DM) et Monte Carlo (MC)) sont aussi utilisées pour simuler les interactions entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal, ainsi que les processus de corrosion qui se produisent à l'échelle atomique, et pour prédire les propriétés d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal.

II. DÉTAILS DU CALCUL

II.1. Calcul de la charge partielle à l'aide du logiciel Marvin sketch.

Le *Plugin Charge*, implémenté dans le logiciel Marvinsketch, est utilisé pour estimer la charge partielle, exprimée en unité atomique, de chaque atome du composé 6-chloro-2-phénylimidazo[1,2-b]pyridazine.

II.2. Procédure de calcul théorique

La NBO (théorie des orbitales de liaison naturelles), la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) et la théorie quantique de l'atome dans les molécules (QTAIM) sont trois approches théoriques cohérentes utilisées pour fournir des informations supplémentaires sur la

structure moléculaire de l'inhibiteur (CP-IPZH) et comprendre son comportement de réactivité vis-à-vis de la surface du fer [11]. L'optimisation de la structure de l'inhibiteur a été réalisée à l'aide de calculs en champ cohérent (SCF) incluant la théorie de Kohn-Sham (KS) (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP par l'ensemble de base 6-311 G+(d, p) pour les atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et de chlore, et l'ensemble de la base LanL2DZ pour les atomes de fer dans les états de transition (TS) [11]. Les sites actifs existants dans le composé CP-IPZH ont été analysés en fonction des indices de réactivité locale tels que les fonctions de Parr électrophiles EPF (pour l'attaque électrophile) et les fonctions de Parr nucléophiles NPF (pour l'attaque nucléophile) sur la base des calculs de densité de spin atomique de Mulliken (MASD) réalisés en termes de théorie des orbitales de liaison naturelles (NBO) et non en termes d'analyse de la population naturelle (NPA) que nous avons critiquée dans ce travail. La charge atomique partielle et la densité électronique non liante (NBED) pour les principaux atomes du CP-IPZH ont été calculées, respectivement au niveau des théories NBO et QTAIM. Ces calculs ont été effectués en phase aqueuse à l'aide d'un modèle de solvatation implicite (SMD) via Gaussian 09 Revision-D.01 [11,12]. Les TS des complexes correspondants "inhibiteur...Fe" ont été localisés en utilisant la théorie de l'état de transition sur la base de l'intégration de Gonzalez-Schlegel de second ordre, de l'approche quasi-Newton (QST2) en utilisant la fonctionnelle B3LYP à la méthode DFT. Le transfert global de la densité électronique (GEDT) au niveau des TS a été calculé comme la somme des charges atomiques naturelles, trouvées par une analyse NBO, des atomes appartenant aux fragments donneurs et accepteurs caractérisant les structures des TS [11]. La direction du flux de la densité électronique s'effectue du fragment donneur (valeur positive du GEDT) vers le fragment accepteur (valeur négative du GEDT).

II.3. Procédure de simulation MC et DM

La modélisation des interactions interfaciales entre la molécule d'inhibiteur et la surface métallique a été étudiée à l'aide de simulations de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (DM) en phase aqueuse [13–15]. Les calculs MC et DM ont été effectués dans une boîte de simulation de 24,823752 Å × 24,823752 Å × 53,241658 Å, composée de six couches de Fe(110) et d'une zone de vide de 35 Å. Pour imiter la phase de solution [16], la formulation suivante, avec une molécule d'inhibiteur, a été adoptée : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) à la surface du Fe(110). Dans ce travail, les simulations DM ont été réalisées avec l'ensemble canonique NVT pour un temps de simulation de 700 ps avec 1,0 fs comme pas de temps [17]. La température des systèmes étudiés a été fixée à 298 K au moyen du thermostat de Berendsen. COMPASS III (version 1.0) a été utilisé comme champ de force pour calculer les énergies d'interaction entre les molécules d'inhibiteurs et les surfaces métalliques, et pour estimer les propriétés thermodynamiques et cinétiques associées. Les méthodes de sommation d'Ewald e*t al.* basées sur les atomes sont utilisées pour évaluer de manière rationnelle et réaliste les interactions électrostatiques de Van der Waals et celles non liantes, contribuant ainsi à une modélisation plus précise des interactions entre les molécules d'inhibiteurs et les surfaces métalliques, respectivement [18]. Pour tenir compte de l'effet de la solution sur l'état de protonation de la molécule d'inhibiteur, les formes neutres et protonées ont été prises en compte lors des simulations MC et DM. L'énergie d'adsorption (E_{ads}) a été estimée à l'aide de l'équation (1) [19, 20].

$$E_{ads} = E_{(110)//inhibiteur} - E_{Fe(110)} - E_{inhibiteur} \quad \{1\}$$

Où $E_{(110)//inhibiteur}$, $E_{Fe(110)}$ et $E_{inhibiteur}$ sont respectivement les énergies potentielles du système inhibiteur/surface, de la surface nue et de l'inhibiteur isolé.

En général, le type d'interactions interfaciales entre l'adsorbat et l'adsorbant peut être prédit sur la base de la longueur de la liaison potentielle établie. Pour ce faire, la fonction de

corrélation de paires, actuellement connue sous le nom de fonction de distribution radiale (g(r)), a été analysée. Cette fonction (2) est définie comme la probabilité de trouver la particule B dans l'intervalle (r + dr) autour de la particule A [21].

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \times \frac{1}{N_A} \sum_{i\varepsilon A}^{N_A} \sum_{j\varepsilon B}^{N_B} \frac{\delta(r_{ij}-r)}{4\pi r^2} \quad \{2\}$$

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Étude de l'approche in silico

Les propriétés chimiques des inhibiteurs, ainsi que leur pouvoir protecteur, dépendent largement de leur capacité à être ionisés dans une solution aqueuse. La plupart des molécules contiennent des groupes fonctionnels spécifiques qui peuvent accepter ou libérer des protons dans des circonstances particulières. Chaque équilibre d'ionisation entre les formes protonées et dé-protonées de la molécule peut être décrit par une valeur constante appelée pKa [6]. Le rapport entre les formes protonées et neutres dépend étroitement du pH, de la température et de l'activité ionique. La constante d'ionisation Ka, à une température T, est obtenue à partir du rapport d'activité de la base et de son acide conjugué, multiplié par l'activité du proton. La distribution des charges partielles est un facteur clé dans la détermination de nombreuses propriétés physico-chimiques d'une molécule, telles que les constantes d'ionisation, la réactivité, etc.

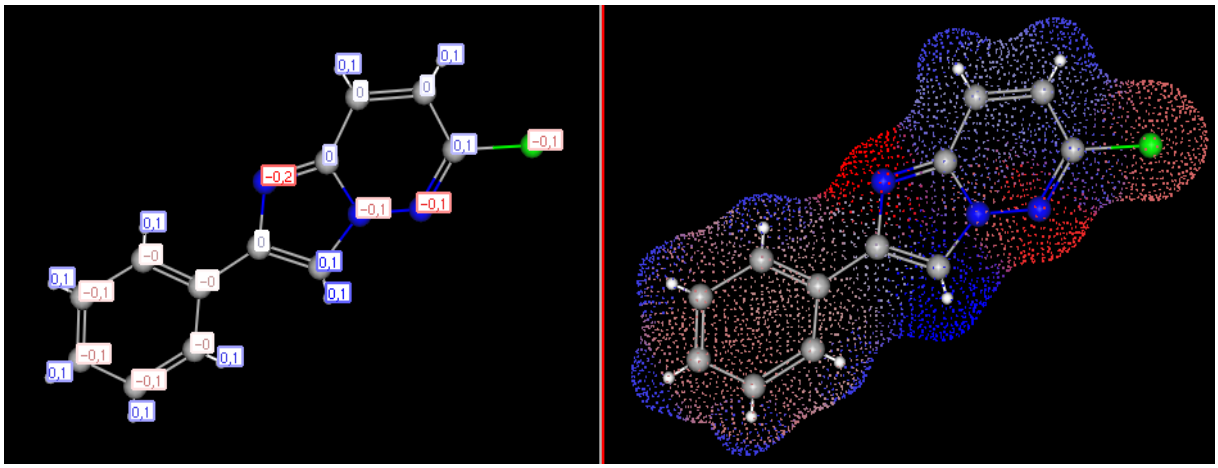


Figure 29. Valeurs de charges partielles de chaque atome de l'inhibiteur CP-IPZ.

L'analyse de la Figure 29 montre que les atomes N insaturés (-N=C) de l'imidazole et de la pyridazine ont une densité électronique élevée (en rouge). Ces deux sites semblent avoir tendance à être protonnés dans un environnement acide. En fait, leur paire d'électrons libres n'est pas impliquée dans l'aromaticité, puisque l'orbitale p est déjà engagée pour former une liaison π (sa paire est donc dans une orbitale moléculaire hybridée sp^2). En revanche, l'atome d'azote commun aux noyaux d'imidazole et de pyridazine n'est pas susceptible d'être protoné, malgré une densité de -0,1e ; en effet, il s'hybride sp^2 et place son doublet dans une orbitale p pure afin de participer à la conjugaison.

Comme la charge partielle, la distribution est très sensible au processus de protonation-déprotonation (près et loin du site de protonation). Les valeurs pK_a de tous les atomes qui gagnent ou perdent des protons sont calculées à 298 K, à l'aide du logiciel Marvin, sur la base de la distribution de la charge partielle. La Figure 30 montre la distribution des micro-espèces/macro-espèces en fonction du pH.

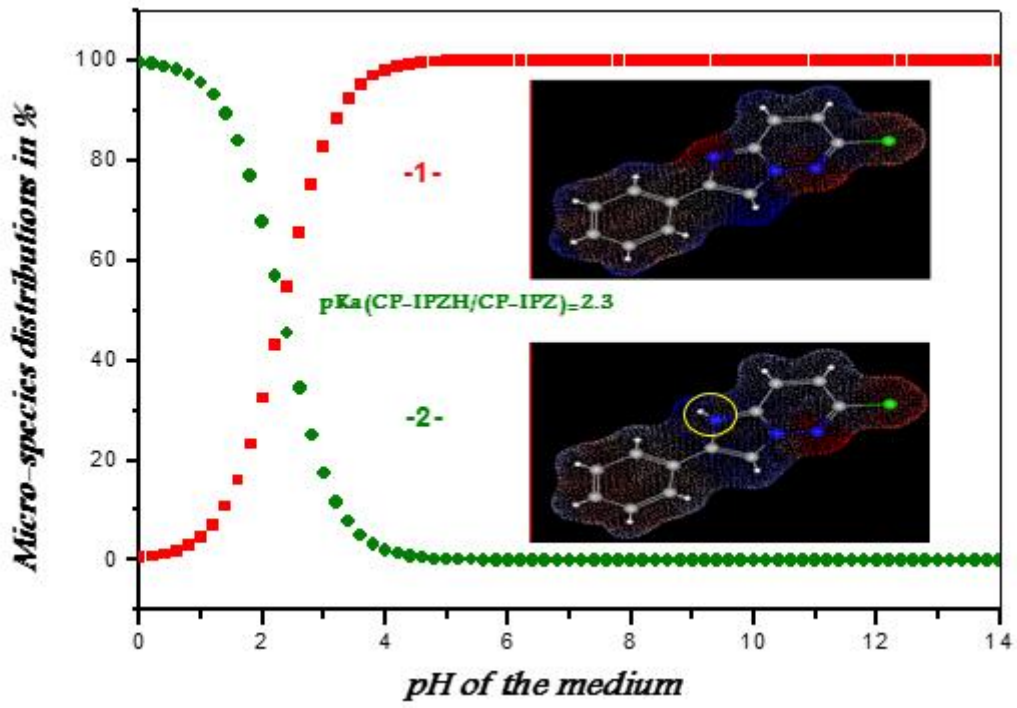


Figure 30. Diagramme de distribution des micro-espèces de CP-IPZ à T = 298 K et à différents pH du milieu.

La Figure 30 montre que la 6-chloro-2-phénylimidazo[1,2-b]pyridazine {CP-IPZ} est une base susceptible d'être protonée, en solution aqueuse, sur l'atome d'azote insaturé (-N=C) de l'imidazole pour donner lieu à la formation de son acide conjugué, la 6-chloro-2-phénylimidazo[1,2-b]pyridazin-1-ium {CP-IPZH}. Ce couple (CP-IPZH/CP-IPZ) est caractérisé par un pK_a =2,3.

Dans la solution corrosive d'acide chlorhydrique molaire ou cinq fois molaire, le pH de la solution reste inférieur à la valeur de pK_a-2, de sorte que le composé CP-IPZ (forme neutre) a un pourcentage de distribution proche de 0 %. Cela suggère que la forme CP-IPZ est très instable et se transforme entièrement en CP-IPZH (forme protonée), devenant une forme ultra-majoritaire avec un pourcentage de presque 100 %.

La Figure 31 représente la structure de la forme majoritaire de protonation à pH = 0.

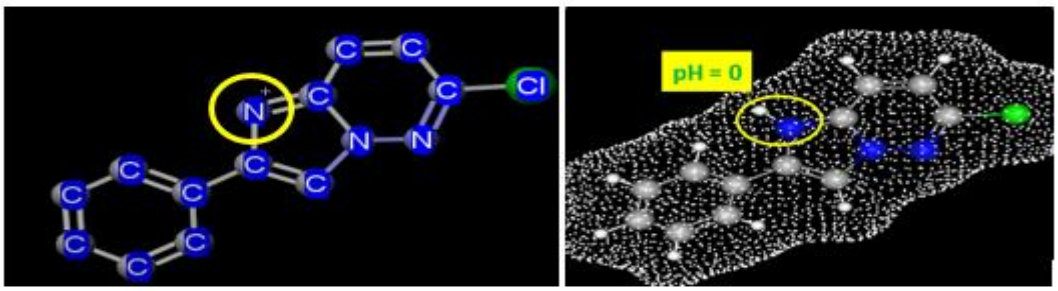


Figure 31. Structure de la forme majoritairement protonée de l'inhibiteur CP-IPZ à pH = 0.

La valeur de la charge partielle de chaque atome du composé 6-chloro-2-phénylimidazo[1,2-b]pyridazin-1-ium est indiquée dans la figure 32.

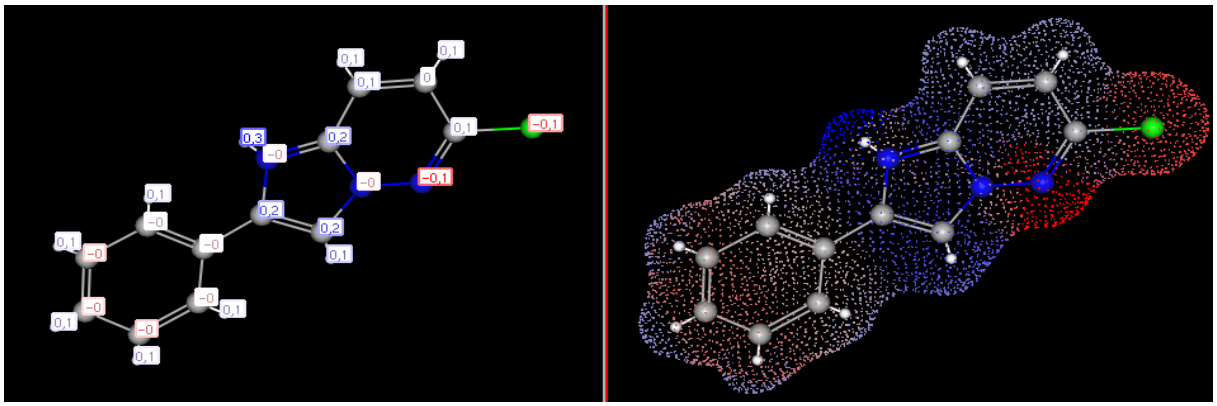


Figure 32. Valeur de la charge partielle de chaque atome du CP-IPZH

L'analyse de la Figure 32 montre que la distribution des charges partielles de l'azote protoné (-N^+=C) sur le cycle imidazole et de ses atomes voisins dans la structure CP-IPZH (forme acide) est très différente de celle observée dans la structure CP-IPZ (forme basique). Cela montre que cette distribution est très sensible au processus de protonation-déprotonation. Deuxièmement, comme l'inhibition de la corrosion est principalement contrôlée par l'adsorption physique ou chimique de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, il serait impératif de prendre en compte la protonation pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition.

A l'aide du logiciel Marvinsketch, basé essentiellement sur la mise en évidence des charges partielles sur les différents atomes de la molécule de l'inhibiteur CP-IPZ, il a été constaté que, abstraction faite à la nature du milieu corrosif (HCl 1 M ou HCl 5 M), la forme majoritaire agissant en tant qu'inhibiteur est uniquement la forme protonée. D'autre part, l'étude

expérimentale a révélé que la solution de HCl 5 M était 10 fois plus agressive que la solution HCl 1 M, avec des résistances à la polarisation passant de 94 à 1016 $\Omega\,cm^2$. Cette comparaison des résultats expérimentaux et du calcul théorique montre que le calcul ne peut aucunement prédire la capacité d'adsorption de cette molécule inhibitrice, de par la grande différence de la corrosivité des deux milieux.

Ainsi, l'identification de la structure du composé majoritaire dans la solution corrosive et le calcul de la répartition des charges partielles sur les différents atomes ne sont pas les seuls facteurs déterminant l'efficacité d'inhibition (% IE). En fait, l'inhibition de la corrosion est un phénomène beaucoup plus complexe, qui dépend de l'interaction d'une variété de facteurs contributifs (cf. Introduction).

III.2. Résultats théoriques

En ce qui concerne les descripteurs quantiques adoptés pour la prédiction de la réactivité globale de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface métallique dans la littérature, nous les avons naguère cités comme suit : l'écart énergétique HOMO/LUMO, la rétro-donation, la dureté chimique globale, la mollesse chimique globale, l'affinité électronique, l'électronégativité, l'électrophilicité globale, la nucléophilicité globale et bien d'autres [1,22-24]. Cependant, lorsque nous revenons à l'origine du calcul de ces descripteurs, nous avons mentionné qu'ils sont intimement liés aux énergies HOMO et LUMO qui caractérisent la structure moléculaire de l'inhibiteur. Nous souhaitons ici poser les questions suivantes :

1) La réactivité (globale ou locale) d'une molécule est-elle toujours gouvernée par la densité électronique située sur les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) !?

2) Si ce raisonnement est correct, quelle serait la position du modèle quantique dont le principe est basé sur la nature probabiliste de l'électron (densité électronique) et non selon le modèle classique qui considère la localisation des électrons (par exemple le modèle de Lewis pour la formation des liaisons ; caractère directionnel) !?

Selon la littérature [1,3], les sites actifs existant dans une molécule organique de l'inhibiteur sont plus souvent déterminés sur la base des indices de Fukui tels que les fonctions de Fukui f^- (subissement d'une attaque électrophile) et f^+ (subissement d'une attaque nucléophile) qui sont calculées par le biais de la théorie de l'analyse de la population naturelle (NPA). Cependant, d'après la littérature, l'analyse NPA ne demande que des calculs de population naturelle dans lesquels les charges partielles atomiques (charges naturelles) sont obtenues par sommation des orbitales atomiques naturelles. Au contraire, l'analyse NBO demande une analyse complète des orbitales de liaison naturelles dans laquelle la charge atomique est évaluée par la densité électronique *de facto* délocalisée dans tous les systèmes moléculaires. Cela indique que les calculs NBO seront plus cohérents que les calculs NPA pour évaluer adéquatement le comportement de réactivité locale de la structure étudiée du CP-IPZH.

III.2.1. Comportement de réactivité locale du CP-IPZH

Pour déterminer les centres actifs de la molécule d'inhibiteur, les fonctions EPF et NPF, la distribution de charge (CD) et la densité d'électrons non liants (NBED) ont été prises en compte et discutées. Ainsi, en ce qui concerne le processus d'adsorption, les sites atomiques d'une molécule ayant une valeur élevée d'EPF ou une valeur suffisante de NBED se comportent comme des sites atomiques nucléophiles lorsqu'ils réagissent avec la surface des atomes de fer pour former des liaisons covalentes. De même, les sites atomiques ayant une valeur élevée de NPF ou une valeur insuffisante de NBED peuvent être responsables de la formation de liaisons de coordination en acceptant la densité d'électrons du métal. En général, les centres atomiques ayant une valeur négative ou négligeable des indices de Parr sont considérés comme des centres non actifs.

L'analyse QTAIM est largement exploitée pour mettre en évidence les régions de liaison et de non-liaison dans un système moléculaire, en calculant la densité d'électrons qui circule dans le système moléculaire. Ce calcul permet également d'évaluer la probabilité de trouver un

électron dans l'espace d'un électron de référence situé en un point donné et ayant le même spin. Physiquement, cela indique le degré de localisation spatiale de l'électron de référence et offre une méthode pour tracer la probabilité d'une paire d'électrons dans un système moléculaire. Il existe deux types de densités électroniques qui circulent dans un système moléculaire : la densité électronique liante (BED) et la densité électronique non liante (NBED).

III.2.1.1. Distribution de charge NBO et analyse des fonctions de Parr

Les résultats de la distribution de charge (CD) obtenus selon les calculs de l'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBOA) sont analysés et discutés pour les sites les plus actifs du CP-IPZH. Une illustration schématique de la CD est donnée dans le Tableau 9 et la Figure 33. Les valeurs EPF et NPF du CP-IPZ et les valeurs NPF et CD du CP-IPZH sont calculées pour les principaux atomes du CP-IPZH (cf. Tab. 9 et Fig. 33).

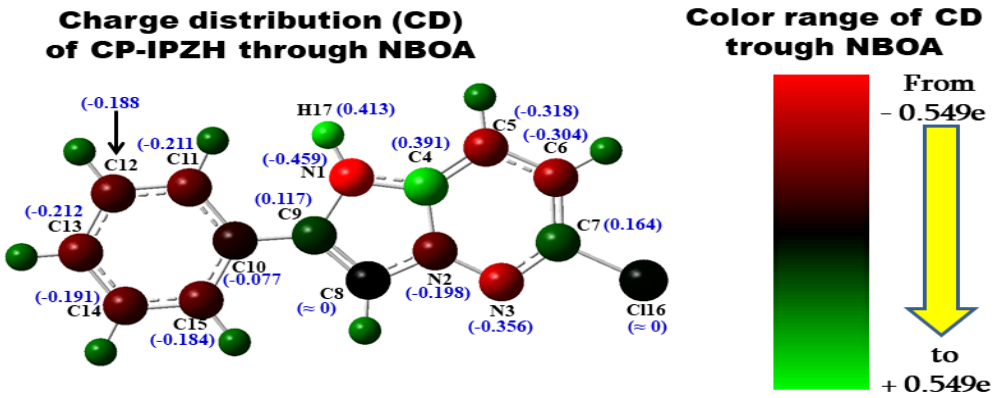


Figure 33. Valeurs de la répartition des charges (entre parenthèses) autour des faces atomiques de l'inhibiteur CP-IPZH, obtenues par l'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBOA).

Tableau 9. Fonctions de Parr calculées EPF et NPF (pour CP-IPZ) et NPF (pour CP-IPZH).

Atom	No	EPF (CP-IPZ)	NPF (CP-IPZ)	NPF (CP-IPZH)	CD (CP-IPZH)
N	1	0.312	-0.055	0.060	-0.456
N	2	0.008	-0.028	0.093	-0.198
N	3	0.074	0.006	0.448	-0.356
C	4	-0.068	0.139	-0.012	0.391
C	5	0.400	-0.072	0.183	-0.318
C	6	0.112	0.141	0.257	-0.304
C	7	0.037	0.012	-0.092	0.164
C	8	-0.056	0.3488	-0.098	≈ 0
C	9	-0.056	0.1028	0.141	0.117
C	10	-0.005	0.158	-0.036	-0.077
C	11	0.073	0.073	0.052	-0.211
C	12	-0.018	-0.053	0.021	-0.188
C	13	0.094	0.252	0.052	-0.212
C	14	-0.009	-0.069	-0.019	-0.191
C	15	0.037	0.075	0.033	-0.184
Cl	16	-0.002	0.021	-0.007	≈ 0

Note relative au Tableau 1 : les valeurs négatives et nulles de la EPF et de la NPF sont considérées comme non réactives.

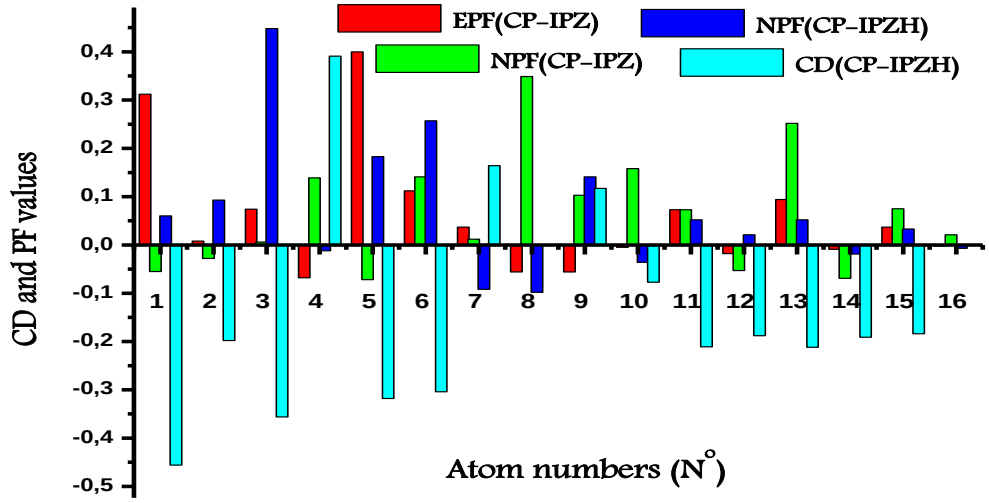


Figure 34. Représentation graphique des valeurs EPF et NPF du CP-IPZ et des valeurs NPF et CD du CP-IPZH.

D'après le Tableau 9 et la figure 34, l'atome N1 de la CP-IPZ à une grande tendance à être protoné (valeur NPF élevée) et le même résultat a été prouvé d'après les calculs obtenus par le logiciel Marvin Sketch (cf. § 3.1.).

D'après les Figures 29 et 30, les atomes suivants de CP-IPZH tels que N1, N2, N3, C5, C6, C11, C12, C13, C14 et C15 ont la capacité d'interagir et/ou de partager leurs électrons excédentaires avec les régions déficientes en électrons du métal. D'autre part, les atomes qui présentent un déficit d'électrons (C4, H17 et C7) peuvent se lier avec les régions du métal qui ont un excès d'électrons. Ces résultats indiquent que l'inhibiteur CP-IPZH peut adhérer à la surface du métal par le biais de deux modes d'interaction : i) chimique (covalente) et ii) physique (non covalente) qui peuvent être dus à des interactions dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit et dipôle induit-dipôle induit. La présence d'un et/ou de deux modes d'interaction principaux sera confirmée dans la suite du travail à l'aide de l'analyse RDF.

III.2.1.2. Analyse NBED à l'aide de la théorie QTAIM

Afin de mieux comprendre la réactivité locale associée aux atomes d'azote (N1, N2 et N3) et de chlore (Cl12) du CP-IPZ (forme non protonée) et du CP-IPZH (forme protonée), la densité

électronique sans liaison (NBED), calculée selon la théorie QTAIM, a été calculée et analysée (Figures 35 et 36).

Sur la base des résultats de l'analyse QTAIM, on constate que pour les deux formes de l'inhibiteur étudié, les atomes N1 et N3 ont des valeurs NBED suffisantes (proches de 2e pour N3 dans la forme protonée CP-IPZH ou supérieures à 2e pour N1 et N3 dans la forme neutre CP-IPZ) pour pouvoir former des liaisons avec les régions déficientes en électrons du métal. En revanche, l'atome de chlore est associé à une valeur NBED insuffisante (bien inférieure à 6e), ce qui pourrait être dû à la délocalisation de la densité d'électrons de valence du chlore sous l'effet mésomère +M. En outre, la Figure 35 montre que les NBED des atomes CP-IPZ sont distincts de ceux des atomes CP-IPZH, ce qui indique que les NBED sont très sensibles à la protonation. Étant donné la complexité de l'interface électrochimique et des processus d'inhibition, les NBED peuvent également être sensibles à d'autres facteurs tels que l'interaction avec la surface de l'acier ainsi que la nature et la concentration des espèces électroactives contenues dans la solution corrosive. Par conséquent, l'interprétation aveugle des résultats NBED obtenus pour la molécule d'inhibiteur seule, sans tenir compte de tous les facteurs pertinents qui peuvent influencer leur détermination correcte, peut conduire à des conclusions erronées.

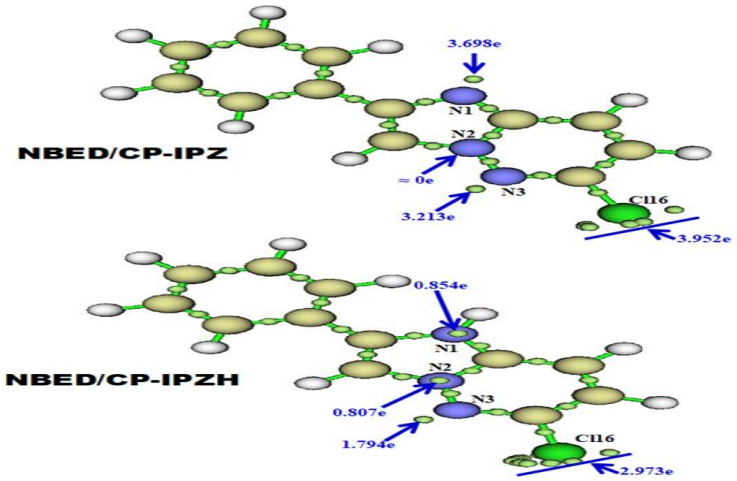


Figure 35. Valeurs NBED sur les principaux atomes des deux formes de CP-IPZ et CP-IPZH

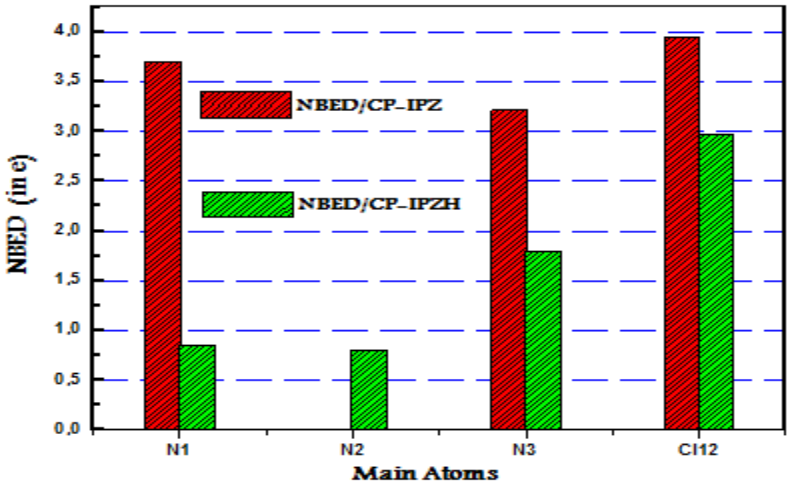


Figure 36. Illustration graphique de la NBED sur les principaux atomes des deux formes CP-IPZ et CP-IPZH

Les indices de réactivité locale, pour les sites activés dans un inhibiteur isolé, bien qu'ils puissent fournir des informations utiles pour anticiper la manière avec laquelle les molécules peuvent interagir avec la surface métallique, ne peuvent être considérés comme de véritables facteurs d'adsorption, comme on le suppose parfois dans la littérature, et doivent donc être interprétés avec prudence. En effet, elles ne prennent généralement pas en compte les interactions spécifiques à l'interface métal-inhibiteur, l'agressivité de la solution corrosive et les effets de solvatation, qui peuvent désormais jouer un rôle déterminant dans l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier et dans la stabilité de cette adsorption. En négligeant ces effets, les résultats obtenus peuvent ne pas être représentatifs des interactions réelles entre l'inhibiteur et la surface de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique. Il est donc essentiel de tenir compte de ces facteurs dans les sections suivantes de ce chapitre afin de pouvoir interpréter les résultats de manière plus précise et de renforcer la corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux.

III.2.2. Étude GEDT au niveau de l'état de transition

Afin de prendre en compte l'interaction de l'inhibiteur avec la surface de l'acier pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons tenté d'étudier la propriété

GEDT au niveau de l'état de transition (TS). À cette fin, un schéma de dispersion empirique Grimme GD3 a été ajouté à la fonction B3LYP de la théorie DFT. Contrairement à la fonction B3LYP, la fonction B3LYP-GD3 corrigée semble être fiable pour étudier la GEDT dans l'état de transition [21].

L'objectif principal de calcul du transfert global de la densité électronique (GEDT), dans les états de transition qui correspondent aux trois possibilités d'adsorption du CP-IPZH sur la surface de l'acier (Figure 37), est d'évaluer la quantité d'électrons échangés entre l'inhibiteur et la surface de l'acier.

Cette approche est suggérée par plusieurs théoriciens car elle évalue le GEDT du fragment donneur vers le fragment accepteur à l'état de transition et non à l'état dans lequel l'inhibiteur et la surface sont séparés, ce qui nous semble plus approprié pour un meilleur examen du transfert global de la densité électronique pour les complexes étudiés tels que Fe@N1-CP-IPZH, Fe@N2-CP-IPZH et Fe@N3-CP-IPZH (Figure 37). Malheureusement, cette propriété est souvent évaluée dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par la formule suivante dépourvue de sens puisqu'elle traite du transfert d'électrons dans l'état séparé de l'inhibiteur et du fer en vrac Fe(110) [22-24].

$$\Delta N_{(110)} = \frac{\left(\chi_{Fe(110)} - \square_{in\square}\right)}{2\left(\eta_{Fe(110)} + \eta_{in\square}\right)} \qquad \{3\}$$

Par conséquent, le GEDT calculé au niveau des TS (Figure 37) augmente dans l'ordre suivant : TS(Fe@N3-CP-IPZH) > TS(Fe@N1-CP-IPZH) > TS(Fe@N2-CP-IPZH). Dans le cas contraire, la longueur de la surface de l'inhibiteur à TS augmente comme suit : TS(Fe@N3-CP-IPZH) < TS(Fe@N1-CP-IPZH) < TS(Fe@N2-CP-IPZH). Ces résultats montrent la tendance suivante de la force d'interaction pour l'inhibiteur étudié : N3 > N1 > N2. Ceci est en accord avec la tendance obtenue par l'analyse NBO et QTAIM.

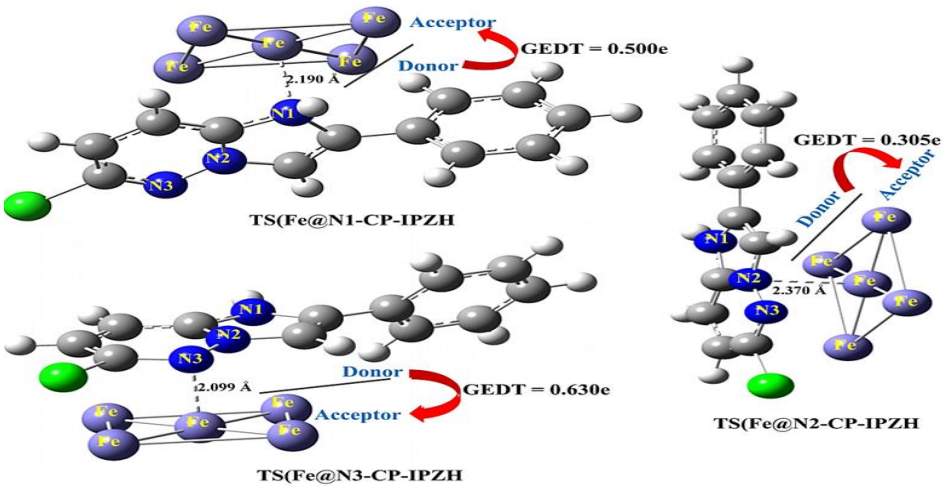


Figure 37. Structures des états de transition calculées par DFT/B3LYP-GD3 pour tous les complexes possibles. La distance inhibiteur-surface est calculée en Å ; GEDT : transfert global de densité électronique.

III.2.3. Aspect cinétique de la complexation du Fe

L'évaluation de l'énergie libre relative (ΔG), de l'énergie d'activation (ΔG_a) et de la localisation des états de transition (TS) pour les complexes proposés (Figure 38) a été réalisée à l'aide de l'approche QST2. Le Tableau 10 présente certains paramètres théoriques tels que l'énergie libre G, l'énergie libre relative ΔG et l'énergie d'activation ΔG_a calculés pour toutes les structures de complexes possibles.

Tableau 10. Calcul B3LYP/6-311G**(2d,2p)/LanL2DZ pour l'énergie libre (G) et GD3-B3LYP/6-311G++(2d,2p)/LanL2DZ pour les énergies d'activation (Ga) des TS conduisant aux complexes correspondants.

Inhibiteur	Complexe	G (a.u.)	ΔG_a (kcal mol^{-1})
CP-IPZH	CP-IPZH+5Fe	-915.2215642	-
	COM1	-964.3702454	-
	COM2	-964.3133529	-
	COM3	-964.3744481	-
	TS-COM1 (B3LYP-GD3)	-915.1394218	51.545
	TS-COM2 (B3LYP-GD3)	-915.1378745	52.516
	TS-COM3 (B3LYP-GD3)	-915.1423254	49.723

Note to Table.2:COM1: Fe@N1-CP-IPZH; COM2: Fe@N2-CP-IPZH; COM3: Fe@N3-CP-IPZH.

D'après le Tableau 10, nous avons remarqué que le complexe COM3 présente la plus faible valeur de ΔG par rapport aux autres complexes COM1 et COM2. De ce fait, la stabilité thermodynamique des complexes concernés peut être suivie par la tendance suivante : COM3 > COM1 > COM2. Cela indique que COM3 a la plus grande capacité d'attachement et de non-désorption à la surface du fer par rapport à COM1 et COM3. En outre, nous avons remarqué que le changement d'un atome d'azote (N1, N2 puis N3) de l'inhibiteur CP-IPZH entraîne un changement conséquent de la barrière d'énergie d'activation, qui est plus élevée pour N1 et N2. Cela indique que la coordination du CP-IPZH à N3 avec la surface du fer est plus favorisée cinétiquement (valeur plus faible de ΔG_a) qu'à N1 et N2. Ceci peut être attribué probablement

à la moindre densité de population d'électrons autour de N1 et N2 (Figures 37 et 38). Ces résultats montrent que l'adsorption de CP-IPZH sur la surface de fer est plus importante dans l'ordre suivant : Fe@N3-CP-IPZH > Fe@N1-CP-IPZH > Fe@N2-CP-IPZH. La même tendance

a été observée dans le calcul de la GEDT à TS (Figure 38). La barrière énergétique (ΔG_a) associée aux trois possibilités de complexation est illustrée dans la Figure 38.

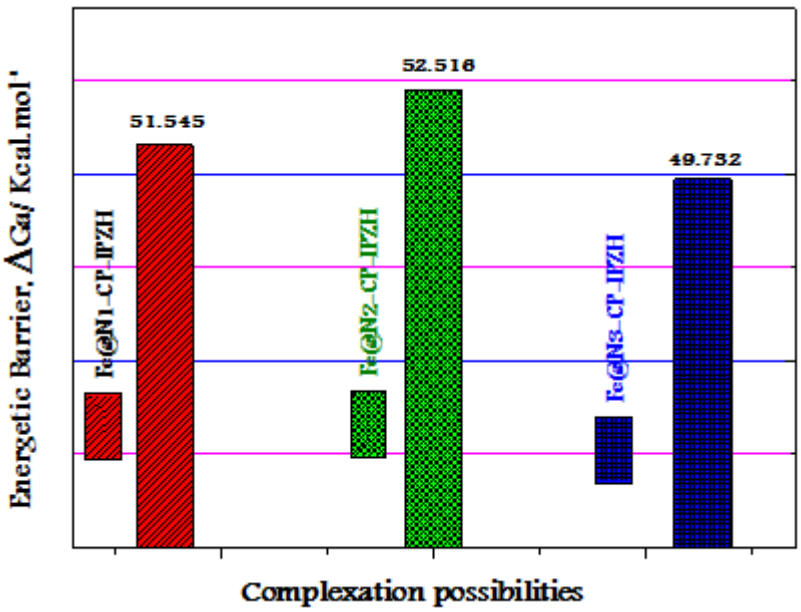


Figure 38. Illustration graphique des trois possibilités de complexation.

Les charges atomiques naturelles, calculées selon la NBO, sont utilisées pour évaluer le transfert global de densité électronique GEDT aux états de transition TS. Le GEDT représente la somme des charges atomiques naturelles des espèces chimiques impliquées dans la réaction, quantifiant ainsi le transfert net d'électrons au cours de l'interaction entre l'inhibiteur et le fer. Il convient de noter que, bien que l'analyse NBO soit largement utilisée pour évaluer les charges atomiques naturelles et le transfert de densité électronique, elle présente certaines limites. Il s'agit notamment des approximations et des simplifications inhérentes à la méthode, ainsi que de la dépendance du résultat par rapport au choix de la base de données et d'autres paramètres de calcul. Il est donc important de prendre en compte ces limitations et de considérer les résultats obtenus par d'autres approches, afin d'obtenir une compréhension complète du transfert de densité électronique au niveau de l'état de transition. Les approches quantiques sont toutes basées sur des calculs statiques et ne prennent pas en compte la dynamique des réactions de corrosion et d'inhibition. Cela signifie que les processus

cinétiques et les changements temporels dans l'adsorption de l'inhibiteur et la réaction de corrosion ne sont pas pris en compte, ce qui limite la capacité à comprendre pleinement le mécanisme d'inhibition dans un contexte dynamique. En outre, les effets du solvant sont souvent incorporés implicitement en utilisant des modèles de solvant continu ou des potentiels électrostatiques. La concentration du milieu corrosif, les propriétés des substrats (défauts structurels, composition) et bien d'autres facteurs restent un défi pour modéliser correctement le phénomène d'inhibition de la corrosion.

Malgré ces limitations, les calculs de mécanique quantique peuvent encore fournir des informations précieuses sur les propriétés électroniques des molécules inhibitrices et contribuer à une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition de la corrosion. Cependant, une approche intégrée combinant les calculs de mécanique quantique avec des simulations de dynamique moléculaire, des études expérimentales et des modèles plus complets prenant en compte les interactions complexes dans le système réel peuvent être nécessaires pour une étude complète du phénomène.

III.3. Résultats des simulations MC et DM

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration de la solution corrosive et l'aspect dynamique du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, des simulations MC et DM ont été effectuées. L'étude porte sur le comportement d'adsorption de l'inhibiteur examiné sous sa forme neutre (CP-IPZ) et sous sa forme protonée (CP-IPZ-H) avec un système ionique de 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 $H3O^+$ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110). Les configurations d'adsorption et les positions des molécules d'inhibiteurs étudiées sous forme neutre (CP-IPZ) et protonée (CP-IPZH) sur le substrat Fe(110) sont présentées dans les Figures 39 et 40.

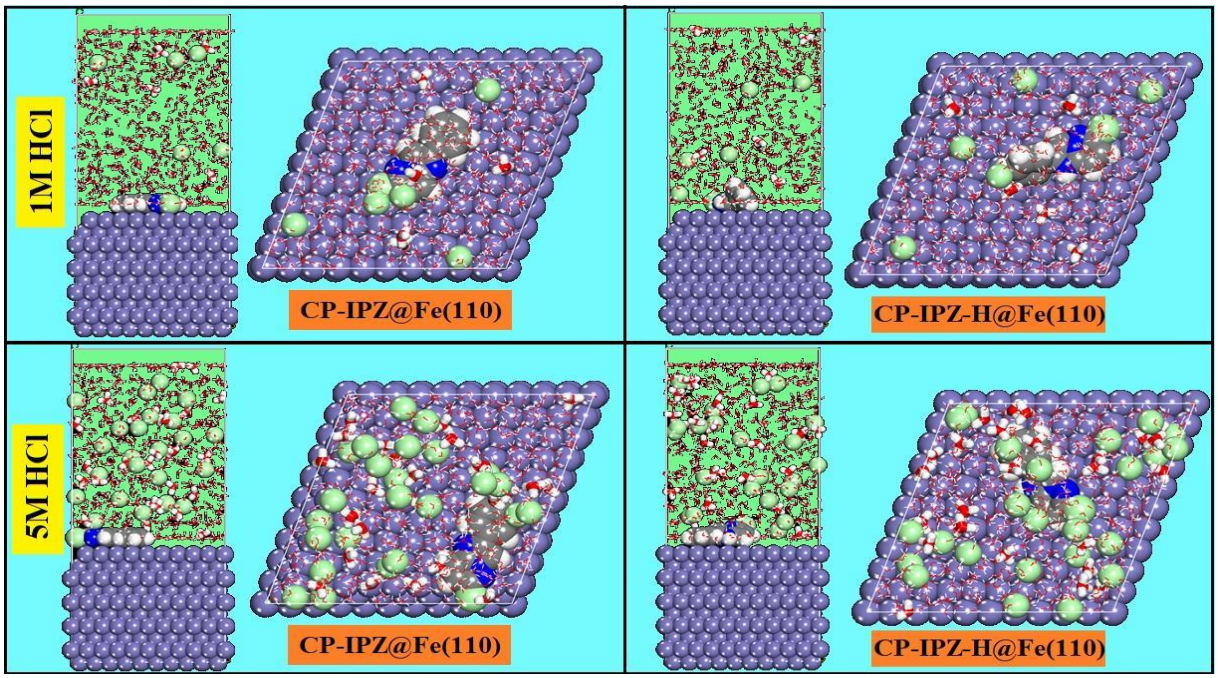


Figure 39. Les configurations et positions d'adsorption des formes neutres (CP-IPZ) et protonées (CP-IPZ-H) des inhibiteurs ont été adoptées avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110).

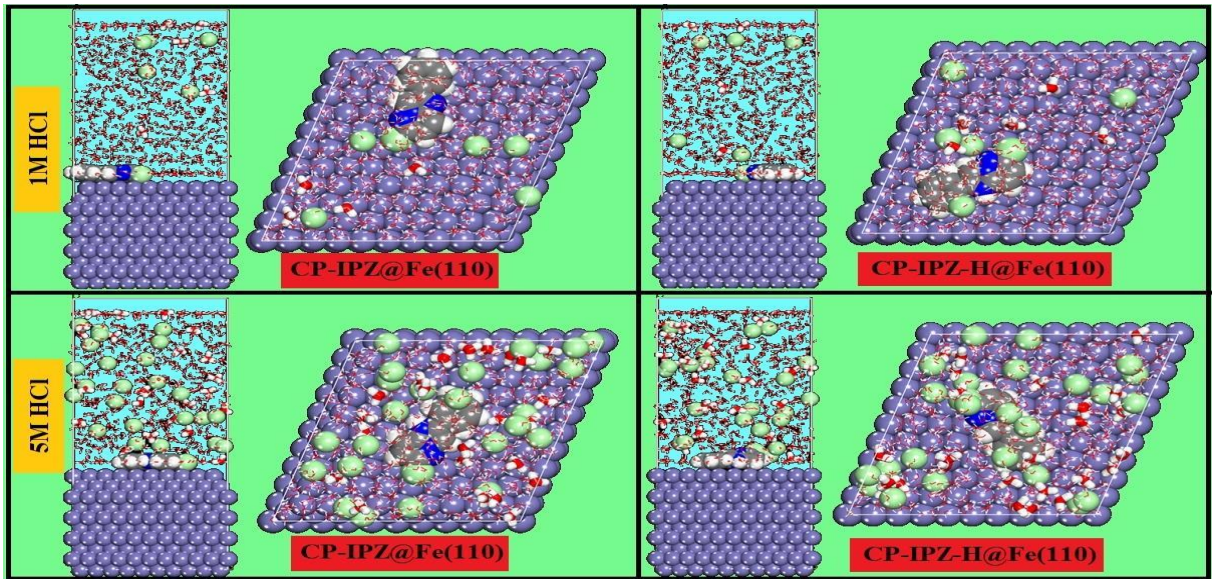


Figure 40. La configuration d'adsorption à l'équilibre des formes d'inhibiteurs CP-IPZ (neutre) et CP-IPZ-H (protoné) a été adoptée avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110), obtenue par DM.

Les énergies d'adsorption (E_{ads}) sont calculées et représentées dans la Figure 41. Pour la distribution des E_{ads} pour le neutre (CP-IPZ) et le protoné (CP-IPZ-H) sur le substrat Fe(110) dans les deux milieux par des simulations MC.

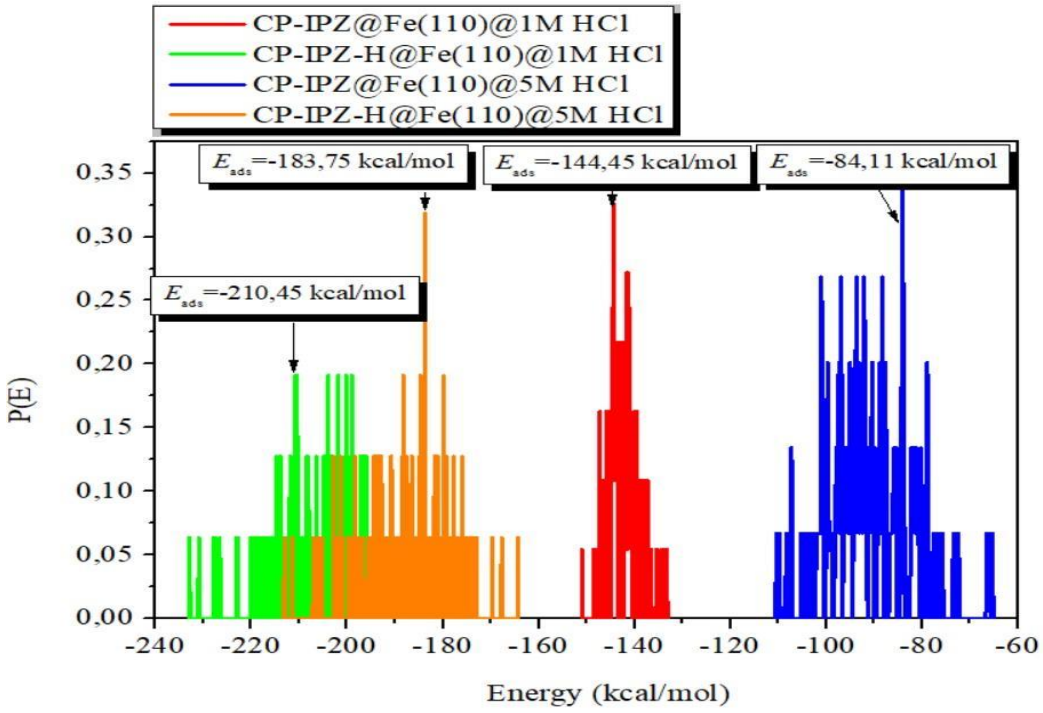


Figure 41. Les courbes de distribution de l'énergie d'adsorption pour les formes d'inhibiteurs neutres (CP-IPZ) et protonés (CP-IPZ-H) ont été adoptées avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110), obtenues par MC.

D'après ces résultats, les valeurs de E_{ads} peuvent être classées dans l'ordre suivant : CP-IPZ-H protonné en milieu HCl 1M (-210,75 kcal mol^{-1}) > CP-IPZ-H protoné en milieu HCl 5 M (-183,75 kcal mol^{-1}) > CP-IPZ neutre en milieu HCl 1 M (-144,45 kcal mol^{-1}) > CP-IPZ neutre en milieu HCl 5M (-84,11 kcal mol^{-1}). Sur la base des valeurs obtenues, l'inhibiteur testé présente une affinité remarquable pour la surface du Fe(110). Cela conduit à la formation d'une couche sur la surface du métal qui empêche le passage d'agents corrosifs à la surface protégée [25, 26]. D'autre part, on peut noter que la forme CP-IPZ-H dans les deux milieux montre une plus grande tendance à s'adsorber sur la surface du métal en comparaison avec la forme CP-IPZ dans les deux milieux. Par conséquent, l'inhibiteur protoné dans les deux milieux peut former un film protecteur plus fortement adhérent sur la surface du métal et

peut donc offrir une meilleure protection contre la corrosion que la forme neutre. Une tendance similaire a été rapportée dans la littérature [27]. En outre, les Figures 39 et 40 montrent clairement que les molécules d'inhibiteur sont placées près de la surface, ce qui souligne leur capacité à interagir avec la surface. En outre, la géométrie d'adsorption des deux formes d'inhibiteurs sur la surface Fe(110) dans les deux milieux présente une orientation parallèle, impliquant la quasi-totalité de son squelette moléculaire. Dans ce contexte, il est bien connu que la configuration d'adsorption parallèle d'un inhibiteur peut fournir une couverture métallique améliorée, et par conséquent une bonne protection contre la corrosion [28,29]. Ces résultats confirment la tendance des efficacités inhibitrices expérimentales enregistrées à la concentration de 10^{-3} M de CP-IPZ dans des solutions d'acide chlorhydrique 1 M et 5 M, mais ils demeurent encore insuffisants pour justifier la grande différence de résistance à la polarisation observée dans les deux milieux.

III.3.1. Fonction de distribution radiale (RDF)

Pour compléter l'étude géométrique des comportements d'adsorption de l'inhibiteur étudié, la fonction de distribution radiale (RDF) a été analysée. La RDF est un outil de calcul approprié pour estimer la longueur de la liaison entre la molécule d'inhibiteur adsorbée et la surface cible. Il est bien connu que la distance interatomique entre 1,0 et 3,5 Å est généralement associée à la liaison chimique, tandis que la non-liaison (c'est-à-dire l'interaction physique) correspond à une distance supérieure à 3,5 Å [30, 31].

Dans notre cas, la Figure 14 résume la distance entre les atomes de fer et les atomes N et Cl de l'inhibiteur sous ses deux formes et pour les deux milieux, qui correspondent au pic le plus élevé des courbes RDF. Comme le montre la Figure 42, à l'exception de Fe-N3 (3,31 Å) pour CP-IPZ, Fe-N3 (3,17 Å) pour CP-IPZ-H en milieu HCl 1 M, Fe-N3 (3,13 Å) pour les deux formes (CP-IPZ et CP-IPZ-H) en milieu HCl 5 M, toutes les distances interatomiques sont inférieures à 3,5 Å, ce qui indique qu'une liaison chimique peut se manifester entre la

molécule d'inhibiteur testée et la surface protégée sous ses deux formes et pour les deux milieux.

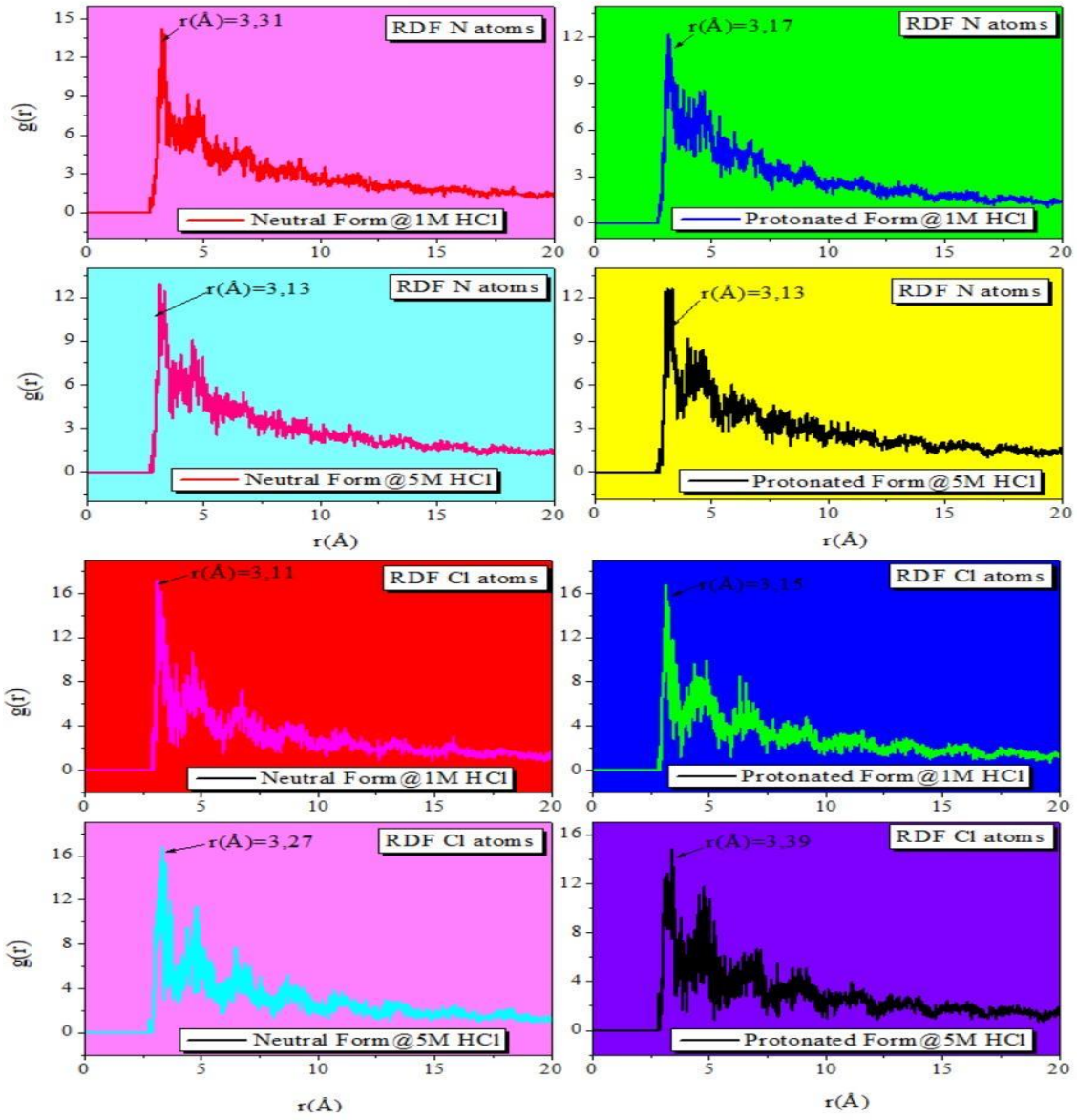


Figure 42. RDF des atomes N et Cl des formes neutres et protonées ont été adoptées avec : 600 H_2O + 5 H_3O^+ + 5 Cl^- (milieu HCl 1 M) et 600 H_2O + 25 H_3O^+ + 25 Cl^- (milieu HCl 5 M) sur la surface de Fe(110), obtenus par MD.

Il est intéressant de noter que la différence d'énergie d'adsorption du CP-IPZH (forme majoritaire) évaluée dans les milieux corrosifs 1 M et 5 M HCl ne dépasse guère 27 kcal mol^{-1}, alors que l'étude expérimentale montre clairement que la différence en termes de résistance de l'acier dans les deux milieux considérés est désormais très importante, de l'ordre de près de

900 Ω cm^2. Il faut également noter que les ordres de grandeur des liaisons Fe-N et Fe-Cl sont pratiquement très comparables et inférieurs à 3,31 Å, ce qui plaide en faveur d'une chimisorption, quelle que soit l'agressivité du milieu, et de surcroît pour les deux formes de la molécule d'inhibiteur, protonée ou non. À cet égard, Kokalj [1] a souligné que les paramètres moléculaires ne sont que des indicateurs, et que les indicateurs sont plus utiles lorsqu'ils montrent des tendances claires avec des différences significatives. Il a également déclaré que l'équation (1) couramment utilisée dans la littérature pour calculer les énergies d'adsorption est adéquate pour les relaxations structurelles, alors que son utilité pour la DM est discutable. Cela signifie qu'il ne faut pas se fier à de petites différences, même si les paramètres ont été soigneusement obtenus par des calculs rigoureux et convergents effectués selon des principes théoriques très avancés et en tenant compte des différents facteurs contribuant à la complexité du système étudié.

En outre, tous les essais des simulations dynamiques sont effectués sur un plan réticulaire (110) du fer. En supposant que l'acier puisse être assimilé à du fer pur avec une structure cubique centrée, il est donc essentiel d'interpréter les résultats obtenus par les simulations DM avec une grande prudence, en particulier lorsqu'il s'agit de les corréler avec la résistance à la corrosion (expérimentale) de l'acier réel dans une solution agressive contenant un inhibiteur. En effet, la résistance à la corrosion de l'acier dépend non seulement de la concentration et de la composition de la solution agressive et de la structure de l'inhibiteur, mais aussi de nombreux facteurs tels que sa composition chimique hétérogène, ses caractéristiques structurelles (structure cristalline, rugosité et défaut de calamine).

Toutes ces considérations justifient une fois de plus le fait que, malgré tous nos efforts pour approcher le système électrochimique réel, le calcul théorique reste en deçà des attentes de l'expérimentateur.

IV. CONCLUSION

Le diagramme de distribution des micro-espèces de la molécule CP-IPZ, obtenu à partir de la distribution des charges atomiques partielles calculées à l'aide du logiciel Marvin sketch, montre que la forme neutre CP-IPZ est très instable à pH < (pK_a-2=0,3) et se transforme entièrement en CP-IPZH (forme protonée), devenant ainsi la forme ultra-majoritaire avec un pourcentage avoisinant les 100 % dans la solution électrolytique. En outre, l'atome d'azote N3 du CP-IPZH présente la densité de charge la plus élevée, ce qui peut lui conférer la capacité de se coordonner avec les atomes de fer de l'acier C38.

Les indices de réactivité locale (NPF) calculés selon (NBO) et non selon (NPA) ainsi que la distribution de charge des atomes de CP-IPZH, ont montré que les atomes d'azote (N1, N2, N3) présentent la plus grande capacité à interagir et/ou à partager leurs électrons excédentaires avec les régions du métal qui présentent un déficit en électrons.

Les résultats de l'analyse QTAIM indiquent que, pour les deux formes d'inhibiteurs étudiées, les atomes N1 et N3 ont des valeurs NBED suffisantes (proches de 2e pour N3 dans la forme protonée CP-IPZH et supérieures à 2e pour N1 et N3 dans la forme neutre CP-IPZ), ce qui pourrait leur permettre de former des liaisons avec les régions du métal qui présentent un déficit en électrons.

Les valeurs CD, EPF, NPF et NEBD pour les formes protonées et non protonées de la molécule isolée (CP-IPZ) sont distinctes, ce qui indique qu'elles sont trop sensibles à la protonation, et donc de la géométrie moléculaire utilisée comme point de départ dans les calculs. Il est important de noter que les paramètres ci-dessus peuvent également varier en fonction des interactions des molécules inhibitrices avec la surface de l'acier, ainsi que de la nature et de la concentration des espèces électroactives contenues dans la solution corrosive.

Les résultats du transfert global de la densité électronique GEDT, évalués au niveau de l'état de transition (TS) afin de prendre en compte l'interaction métal-inhibiteur, et ceux des

énergies libres ΔG ainsi que des énergies d'activation ΔGa ont montré que l'adsorption de CP-IPZH sur la surface du fer se produit de manière plus importante dans l'ordre suivant: Fe@N3-CP-IPZH > Fe@N1-CP-IPZH > Fe@N2-CP-IPZH, ce qui confirme les résultats précédents.

Toutes les approches théoriques mentionnées ci-dessus ne fournissent que des informations limitées sur les interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique à l'état statique et ne prennent pas en compte les effets de l'agressivité du milieu corrosif. Par conséquent, elles ne peuvent être de grande utilité pour prédire la différence de comportement d'inhibition du CP-IPZ dans du HCl 1M et 5M. En fait, ignorer ces facteurs peut conduire à des résultats non représentatifs ou à des biais importants.

Les résultats des études DM et MC, qui visent à prendre en compte les interactions entre l'inhibiteur et le métal, l'effet de la nature et de la concentration des espèces électroactives présentes dans la solution corrosive et l'aspect dynamique du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, montrent que la forme protonée CP-IPZH présente des propriétés d'inhibition intéressantes par rapport à la forme neutre CP-IPZ dans le HCl 1 M et HCl 5 M en raison de la différence de leurs énergies d'adsorption. En outre, les deux formes d'inhibiteurs s'adsorbent sur la surface Fe(110) dans les deux milieux en adoptant une orientation parallèle à une distance inférieure à 3,5 Å, ce qui est souvent interprété dans la littérature comme si l'inhibiteur impliquait la quasi-totalité de son squelette moléculaire, bloquant ainsi la réaction d'oxydation sur les sites les plus actifs de la surface de l'acier via l'adsorption chimique.

D'autre part, la faible différence enregistrée entre l'énergie d'adsorption du CP-IPZH (forme ultra-majoritaire) dans le HCl 1 M et HCl 5 M, combinée à la grande différence de résistance expérimentale à la polarisation enregistrée dans ces deux milieux à la même concentration d'inhibiteur, constituent des raisons sérieuses et probantes de remettre en question les interprétations précédentes. Il est important de ne pas attribuer la performance de protection

uniquement à l'adsorption, mais plutôt de la considérer comme l'un des facteurs contrôlant la protection. Dans le même enchaînement d'idées, nous notons que Kokalj, dans la réf. [1], a rappelé qu'il est essentiel de reconnaître que les paramètres moléculaires ne sont que des indicateurs et que les indicateurs sont plus utiles lorsqu'ils montrent des tendances claires avec des différences significatives. Il est donc nécessaire de ne pas se fier à de petites différences afin d'éviter des interprétations ambiguës. Il est également important de garder à l'esprit que les résultats de la dynamique moléculaire doivent être interprétés avec prudence lorsqu'ils sont transférés aux conditions réelles. Les conditions expérimentales peuvent différer des conditions de simulation pour des raisons de faisabilité (par exemple, le plan de fer (110) est souvent choisi pour éviter la complexité de la modélisation des caractéristiques de l'acier), ce qui peut entraîner des divergences entre les résultats de la dynamique moléculaire et les résultats expérimentaux. Toutes ces considérations justifient une fois de plus le fait que, malgré tous nos efforts pour approcher le système électrochimique réel, le calcul théorique reste en deçà de nos attentes.

Pour progresser dans la compréhension des aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion, la modélisation correspondante doit prendre en compte de plus en plus de facteurs, car il y a d'énormes lacunes à combler, impliquant plusieurs ordres de grandeur d'échelles de longueur et de temps. Dans cette optique, la modélisation multi-échelle utilisant le paradigme ICME devrait être la nouvelle voie à suivre.

REFERENCES – CHAPITRE IV

[1] A. Kokalj, Molecular modeling of organic corrosion inhibitors: calculations, pitfalls, and conceptualization of molecule–surface bonding, Corros. Sci, 2021 vol. 193, p. 109650. org/10.1016/j.corsci.2021.109650

[2] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, Corros. Sci., 2008, Vol.50, pp. 2981–2992.

org/10.1016/j.corsci.2008.08.043

[3] A. Kokalj, Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance, Electrochim. Acta , 2010, vol. 56. p.745–755.

10.1016/j.electacta.2010.09.065

[4] A. Kokalj, M. Lozinsek, B. Kapun, P. Taheri, S. Neupane, P. Losada-Peez, C. Xie, S. Stavber, D. Crespo, F. U. Renner, A. Mol, I. Milosev, Simplistic correlations between molecular electronic properties and inhibition efficiencies: Do they really exist?, Corros. Sci, 2021, vol. 179 p.108856.

org/10.1016/j.corsci.2020.108856

[5] A. Kokalj, On the alleged importance of the molecular electron-donating ability and the HOMO–LUMO gap in corrosion inhibition studies, Corros. Sci, 2021, vol. 180, p.109016.

10.1016/j.corsci.2020.109016

[6] El H. El Assiri, M. Driouch, Z. Bensouda, M. Beniken, A. Elhaloui, M. Sfaira,T. Saffaj, Computational Study and QSPR Approach on the Relationship between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Electronic Properties of Some Benzodiazepine Derivatives on C-steel Surface, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, vol 11, pp. 373-395.

[7] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces, Chem. Phys, 2012, Vol. 393, pp. 1–12.

org/10.1016/j.chemphys.2011.10.021

[8] N. Kovačević, I. Milošev, A. Kokalj, The roles of mercapto, benzene, and methyl groups in the corrosion inhibition of imidazoles on copper: II. Inhibitor–copper bonding, Corros. Sci, 2015, vol. 98, pp. 457–470.

org/10.1016/j.corsci. 2015.05.041.

[9] P. Morales-Gil, M. Walczak, R. Cottis, J. Romero, R. Lindsay, Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2- mercaptobenizmidazole with carbon-steel in hydrochloric acid, Corros. Sci 2014, vol. 85, pp. 109–114.

10.1016/j.corsci.2014.04.003

[10] El H. El Assiri, M. Driouch, Z. Bensouda, F. Jhilal, T. Saffaj, M. Sfaira, Y. Abboud, Quantum chemical and QSPR studies of bis-benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors by using electronic and lipophilic descriptors, Desalin. Water Treat, 2018, Vol.111, pp.208-225.

10.5004/dwt.2018.22198

[11] Z. Lakbaibi, M. Damej, A. Molhi, M. Benmessaoud, S. Tighadouini, A. Jaafar, *et al.*., "Evaluation of inhibitive corrosion potential of symmetrical hydrazine derivatives containing nitrophenyl moiety in 1M HCl for C38 steel: experimental and theoretical studies," *Heliyon*, 2022 , vol. 8, p. e09087.

org/10.1016/j.heliyon.2022.e09087

[12] Z. Lakbaibi, A. Jaafar, A. E. Aatiaoui, and M. Tabyaoui, "Effect of the explicit solvation of 2-propanol on the Darzens reaction mechanism: A computational study," *Computational and Theoretical Chemistry*, 2022,vol. 1209, p. 113628.

org/10.1021/ja0272540

[13] O. Dagdag, Z. Safi, H. Erramli, N. Wazzan, I. Obot, E. Akpan, *et al.*., "Anticorrosive property of heterocyclic based epoxy resins on carbon steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo simulation studies," *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 287, p. 110977.

org/10.1016/j.molliq.2019.110977

[14] E. Berdimurodov, A. Kholikov, K. Akbarov, L. Guo, S. Kaya, K. P. Katin, *et al.*., "Novel gossypol–indole modification as a green corrosion inhibitor for low–carbon steel in aggressive alkaline–saline solution," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, vol. 637, p. 128207.

10.1016/j.colsurfa.2021.128207

[15] R. Haldhar, D. Prasad, I. Bahadur, O. Dagdag, S. Kaya, D. K. Verma, *et al.*., "Investigation of plant waste as a renewable biomass source to develop efficient, economical and eco-friendly corrosion inhibitor," *Journal of Molecular Liquids,* 2021, vol. 335, p. 116184.

10.1016/j.molliq.2021.116184

[16] I. B. Obot, K. Haruna, and T. A. Saleh, "Atomistic Simulation: A Unique and Powerful Computational Tool for Corrosion Inhibition Research," *Arab. J. Sci. Eng,* 2019,vol. 44, pp. 1–32.

10.1007/s13369-018-3605-4

[17] D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, A. A. Sorour, S. K. Saha, and P. Banerjee, "Triazole-modified chitosan: a biomacromolecule as a new environmentally benign corrosion inhibitor for carbon steel in a hydrochloric acid solution," *RSC Advances,* 2019, vol. 9, pp. 14990–15003.

org/10.1039/C9RA00986H

[18] A. Dutta, S. K. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, and D. Sukul, "Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1 M HCl solution: A combined experimental and theoretical approach," *Corros. Sci,* 2017, vol. 123, pp. 256–266.

org/10.1016/j.corsci.2017.04.017

[19] W. Daoudi, A. El Aatiaoui, N. Falil, M. Azzouzi, A. Berisha, L. O. Olasunkanmi, *et al.*., "Essential oil of Dysphania ambrosioides as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution," *Journal of Molecular Liquids,* 2022, vol. 363, p. 119839.

org/10.3390/met13030508

[20] R. Ganjoo, S. Sharma, A. Thakur, H. Assad, P. K. Sharma, O. Dagdag, *et al.*., "Experimental and theoretical study of Sodium Cocoyl Glycinate as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium," *Journal of Molecular Liquids,* 2022, vol. 364, p. 119988.

10.1016/j.molliq.2022.119988

[21] X. Y. Zhang, Q. X. Kang, and Y. Wang, "Theoretical study of N-thiazolyl-2-cyanoacetamide derivatives as corrosion inhibitor for aluminum in alkaline environments," *Comput. theor. chem,* 2018, vol. 1131, pp. 25–32.

org/10.1016/j.comptc.2018.03.026

[22] L. Guo, S. Zhu, and S. Zhang, "Experimental and theoretical studies of benzalkonium chloride as an inhibitor for carbon steel corrosion in sulfuric acid," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* 2015, vol. 24, pp. 174-180.

org/10.1016/j.jiec.2014.09.026

[23] A. Singh, K. Ansari, M. Quraishi, S. Kaya, and L. Guo, "Aminoantipyrine derivatives as a novel eco-friendly corrosion inhibitors for P110 steel in simulating acidizing environment: Experimental and computational studies," *Journal of Natural Gas Science and Engineering,* 2020, vol. 83, p. 103547.

org/10.1016/j.jngse.2020.103547

[24] F. Benhiba, H. Serrar, R. Hsissou, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. Tabyaoui, *et al.*., "Tetrahydropyrimido-Triazepine derivatives as anti-corrosion additives for acid corrosion: Chemical, electrochemical, surface and theoretical studies," *Chemical Physics Letters,* 2020, vol. 743, p. 137181.

org/10.1016/j.cplett.2020.137181

[25] R. Oukhrib, B. El Ibrahimi, H. Abou Oualid, Y. Abdellaoui, S. El Issami, L. Bazzi, *et al.*., "In silico investigations of alginate biopolymer on the Fe (110), Cu (111), Al (111) and Sn (001) surfaces in acidic media: Quantum chemical and molecular mechanic calculations," *Journal of molecular liquids,* 2020, vol. 312, p. 113479.

org/10.1016/j.molliq.2020.113479

[26] B. El Ibrahimi, L. Bazzi, and S. EL Issam, "The role of pH in corrosion inhibition of tin using the proline amino acid: theoretical and experimental investigations," *RSC Adv,* 2020, vol. 10, p. 29696.

org/10.1016/j.apsadv.2022.100328

[27] K. Chkirate, K. Azgaou, H. Elmsellem, B. El Ibrahimi, N. K. Sebbar, E. H. Anouar, *et al.*., "Corrosion inhibition potential of 2-[(5-methylpyrazol-3-yl)methyl]benzimidazole against carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Combining experimental and theoretical studies," *Journal of Molecular Liquids,* 2021,vol. 321, p. 114750.

10.1016/j.molliq.2020.114750

[28] H. Bourzi, R. Oukhrib, B. El Ibrahimi, H. Abou Oualid, Y. Abdellaoui, B. Balkard, *et al.*., "Understanding of anti-corrosive behavior of some tetrazole derivatives in acidic medium: Adsorption

on Cu (111) surface using quantum chemical calculations andMonte Carlosimulations," *Surface Science,* 2020, vol. 702, p. 121692.

org/10.1016/j.susc.2020.121692

[29] B. El Ibrahimi, A. Jmiai, K. El Mouaden, A. Baddouh, S. El Issami, L. Bazzi, *et al.*, "Effect of solution's pH and molecular structure of three linear α-amino acids on the corrosion of tin in salt solution: A combined experimental and theoretical approach," *J. Mol. Struct,* 2019, vol. 1196, pp. 105-118.

10.1016/j.molstruc.2019.06.072

[30] V. Srivastava, J. Haque, C. Verma, P. Singh, H. Lgaz, R. Salghi, *et al.*, "Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors formild steel: Experimental, DFT and MD studies," *Journal of Molecular Liquids,* 2017,vol. 244, pp. 340–352.

org/10.1016/j.molliq.2017.08.049

[31] A. Singh, K. R. Ansari, Y. Lin, M. A. Quraishi, H. Lgaz, and I.-M. Chung, "Corrosion inhibition performance of imidazolidine derivatives for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation water: Electrochemical, surface and theoretical studies," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 2018, pp. 1–16.

org/10.1016/j.jtice.2018.07.030

Conclusion générale

La modélisation, dans le champ multidisciplinaire d'inhibition de la corrosion, constitue un outil de choix performant pour estimer la vitesse de dégradation d'un matériau, anticiper de sa durée de vie, prévoir des inhibiteurs efficaces, voire reconstituer les différentes étapes mécanistiques du processus global. Le recours à la modélisation, est à présent, devenu extrêmement courant notamment avec l'avènement d'outils informatiques de plus en plus puissants. Toutefois, la modélisation souffre d'inconvénients non négligeables dontl'ignorance peut exposer l'usager à des surprises très coûteuses. Le problème de la modélisation est que, quelles que soient l'ambition du chercheur et la capacité de la machine, un modèle demeure nécessairement une approche simplificatrice de la réalité. Il ne peut aucunement prendre en considération toutes les variables et leurs relations, et particulièrement pour les systèmes complexes.

Dans le cadre des travaux de recherche développés dans cette thèse, nous avons œuvré à mettre de l'avant l'intérêt aussi bien que les ambiguïtés de la modélisation des données de la spectroscopie d'impédance électrochimique, SIE moyennant des circuits électriques équivalents CEE et aussi de la modélisation moléculaire, non réduite aux propriétés intrinsèques de l'inhibiteur, dans l'appréhension du processus d'inhibition de la corrosion. Notre choix s'est porté surl'étude du pouvoir inhibiteur d'une molécule organique CP-IPZ, sur l'acier doux XC38 dans des milieux acides d'agressivités très différentes (HCl 1M et HCl 5M).

Primo, nous avons misé sur la préparation soignée de la solution et de la surface des échantillons qui constitue une étape cruciale pour réduire les erreurs inhérentes à la variabilité des échantillons. Pour cela, nous sommes restés en harmonie avec les procédures recommandées par la norme ASTM G1, conduisant à des surfaces quasi-identiques, propres, homogènes et lisses, favorisant ainsi l'obtention de mesures électrochimiques reproductibles,

précises et fiables. En plus, de l'importance a été accordée au choix judicieux du matériel utilisé {électrode de référence XR820, câbles coaxiaux de 1.5m, cage de faraday} pour une meilleure conception de la manipulation.

Secundo, nous avons été conscients, outre de la variabilité des échantillons, de la variabilité de la mesure et donc de l'importance d'un bon paramétrage setting afin de réduire les différentes sources d'erreurs, garantissant ainsi l'obtention de données fiables et valides. En effet, par identification des erreurs systématiques (biais) et aléatoires (stochastiques), il est possible de développer des informations physiques significatives à l'instar de l'interprétation qualitative aussi bien que quantitative des mesures de la SIE. Pour cela, nous avons minutieusement élaboréune paramétrisationde la mesure afin de se conformer aux exigences de la SIE en termes de stationnarité, de linéarité, de causalité et de finitude. En outre, nous avons procédé à une validation des données, par comparaison de deux mesures SIE appliquées successivement, afin d'identifier les données exemptes d'erreurs de biais (artefacts de mesure et des phénomènes liés au temps) et de s'assurer davantage du caractère quasi-stationnaire de la mesure en se servant qualitativement de l'inspection visuelle de différents plans de représentation.Ainsi, en termes qualitatifs, et au travers des informations complémentaires issues de l'analyse graphique, nous avons pu borner les erreurs de biais observées respectivement aux HF sous la forme d'un artefact de mesure d'origine instrumentale et aux BF sous la forme de phénomènes dépendant du temps.

Après être rassurés de la bonne conception de la mesure et la validation des spectres d'impédance électrochimique, nous nous sommes penchés sur l'interprétation des résultats expérimentaux par confrontation des différents plans de représentation (Diagrammes de Nyquist, de Bode et celui adopté par Betova).

Si la visée du travail avait été restreinte à l'évaluation du pouvoir inhibiteur du composé CP-IPZ, seule la résistance de polarisation R_p; différente de la résistance de transfert de charges,

suffisait de calculer l'efficacité inhibitrice du CP-IPZ. De plus, R_p peut aisément être relevée, par une simple inspection visuelle, du plan complexe et du diagramme de Bode relatif au module de l'impédance. Il s'agit de la différence, entre BF et HF, respectivement de la partie réelle et du module de l'impédance dont la partie imaginaire est nulle, dans le plan de Nyquist et de Bode. De ce fait, il y a moyen de caractériser, et de manière précise, les performances de l'inhibiteur CP-IPZ tout en évaluant son efficacité de protection contre la corrosion de l'acier XC38 dans l'environnement agressif HCl 1M. Autrement dit, de quantifier la capacité de l'acier XC38, en présence de CP-IPZ, à résister à la réaction électrochimique entraînant sa corrosion et à maintenir son intégrité structurelle.

En revanche, notre objectif, dans le cadre d'une recherche académique et fondamentale, réside plutôt dans l'appréhension du mécanisme mis en jeu quand l'inhibiteur CP-IPZ épouse la surface de l'acier XC38. Nous étions donc amenés à dénombrer les étapes présidant le processus interfacial et à identifier leurs natures afin de guider le développement du CEE le plus approprié à bon escient du manque d'unicité du CEE pour de telles interfaces électrochimiques à caractère complexe.

Cependant, la complexité de notre interface est désormais dans la simplicité manifeste de la réponse du système étudié, quel que soit la concentration de l'inhibiteur CP-IPZ, caractérisée par une seule boucle capacitive/résistive dans le plan complexe de Nyquist ($-\mathrm{Im}\{Z\}$ vs. $\mathrm{Re}\{Z\}$) et d'une seule pente dans le plan de Bode relatif au module de l'impédance ($\log|Z|$ vs. $\log f$) et d'une seule gaussienne pareillement dans le même plan de Bode relatif à la phase de l'impédance ($\Phi\{Z\}$ vs. $\log f$). De telles allures peuvent être générées par un système électrochimique à constante de temps unique, généralement modélisé, selon la littérature contemporaine, par un circuit électrique simple ou plutôt simpliste R_s-CPE_{dc}/R_{tc} ou R_s-CPE_{dc}/R_p. Il convient aussi de signaler qu'une telle réponse peut être le résultat de l'enchevêtrement de plus d'une boucle à constantes de temps indiscernables.

Ainsi, le croisement des plans de représentation auxquels s'ajoute celui de Betova (log|(-Im{Z})| vs. log f), en échelle log-log, s'avèrent insuffisants pour décrypter, de manière catégorique, le nombre d'étapes élémentaires sous-jacents régissant le processus interfacial globaldu système électrochimique XC38/HCl1M+Ci M en CP-IPZ, dans la plage fréquentielle explorée, délimitée par le bruit instrumental aux HF et les phénomènes dépendant du temps aux BF.

Par ailleurs, il devient trivial que l'augmentation de la résistance de polarisation et donc du pouvoir inhibiteur, avec la concentration en CP-IPZ, soit souvent imputée au blocage des sites actifs à la suite de la formation d'un film protecteur entravant l'infiltration de l'espèce corrosive à la surface métallique. Ce constat, auquel s'ajoute la bonne maitrise physique du système électrochimique (composition de la solution et de la surface, porosité, etc.) nous a guidé à suggérer, comme première hypothèse de travail probante, de la présence de plus d'une étape, enchevêtrées caractérisant le processus capacitif/résistif et ainsi à éclairer le développement d'un modèle CEE capable de reproduire fidèlement la réponse, en impédance, des interfaces XC38/HCl1M+Ci M en CP-IPZ.

En restant sur le même registre de la recherche du CEE approprié, et en absence de données de caractérisation de la surface issues des techniques d'analyse complémentaires (AFM, XPS…) pour étayer l'argumentation sur notre conviction de la présence de plus d'une constante de temps et aussi d'identifier la nature du CPE aux HF, nous avons ensuite, et de par l'allure des diagrammes, dans le plan de Nyquist, eu recours à procéder à une régression circulaire. Son application à l'aveuglette sur les diagrammes, tel quels, montre une certaine superposition d'apparence très acceptable. En revanche, tout en gardant à l'esprit l'inconvénient majeur du plan de Nyquist qui masque les écarts aux HF, aussi bien que la bonne définition de l'exposant du CPE, un agrandissement est opéré aux HF pour s'assurer de la fiabilité de l'angle de dépression. Nous étions alors pris de court de l'écart ostensiblement

flagrant entre le modèle et les données expérimentales. A cet état de fait, l'application réfléchie de la régression circulaire, avec respect des garde-fous naguère cités, nous a amené à tenter un nouvel ajustement, de sorte à garantir la bonne superposition aux HF bien qu'au profit d'une bonne plage fréquentielle délibérément omise aux BF. L'examen des résultats obtenus montrent que le demi-cercle de régression ne reproduit nullement la demi-boucle expérimentale ; en d'autres termes l'entièreté de la réponse. En outre, il importe de souligner que l'ampleur de la partie non ajustée aux BF est d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur CP-IPZ est plus élevée. En résumé donc, et à l'issue de ce qui précède, l'unique demi-boucle apparente, abstraction faite à la concentration de l'inhibiteur, est donc le reflet, sans équivoque, de la présence de plus d'une constante de temps. Ainsi, le CEE qui relate au mieux le comportement de l'interface est loin d'être simple et que le circuit à deux constantes de temps s'est apprêté convenablement à reproduire les données expérimentales.

Ainsi, les données de la régression circulaire nous ont fourni une estimation initiale précieuse de certains paramètres qui serviront de point de départ pour l'ajustement ultérieur du modèle aux données expérimentales afin de remédier aux difficultés liées à la divergence de l'algorithme d'ajustement voire la convergence vers des minima locaux. En effet, au travers la régression circulaire, nous avons pu chiffrer l'exposant ($0.8<n_1<1$) relatif au CPE_{-HF} et quantifier la résistance de l'étape cinétiquement rapide (R_1) et aussi la résistance de l'étape cinétiquement lente (R_2) connaissant R_p. Parallèlement, nous nous sommes proposésde se servirdes atouts des diagrammes d'impédancede Bode corrigées de la résistance de la solution, $\log|Z|_{corr,Rs}$ vs log f et $\boldsymbol{\varphi}\{Z\}_{corr,Rs}$ vs logf aussi bien que de $\log|-Im(Z)|$ vs. Log f, au travers une régression linéaire, pour estimer l'exposant du CPE de l'étape cinétiquement rapide, avec la mise en garde des limites et ambiguïtés de sa détermination. Ainsi, une très bonne concordance a été enregistrée entre régressions circulaire et linéaire.

Par ailleurs, en absence d'un CEE approprié, aucune estimation n'a pu être avancée quant aux valeurs de l'exposant (n_2) relatif au CPE-$_{BF}$ et aux coefficients Q_1 et Q_2 des deux étapes élémentaires aussi bien que le coefficient L de l'inductance inhérente à la réponse des fils conducteurs (artefact de mesure). Enfin, nous avons couronné ce travail en menant des investigations profondes avec le CEE *ad hoc* susceptible de reproduire fidèlement les données de la mesure expérimentale. Nous avons ainsi présenté, examiné et discuté de manière critique *les limites et les mérites* d'un modèle simple, abondamment répandu dans la littérature. Ainsi, une très bonne superposition des données expérimentales et calculées, dans les différents plans de représentation, est bel et bien mise en exergue avec une interconnexion à deux constantes de temps $L+R_s+CPE-1/(R_1+CPE-2/R_2)$. Les E.R.N.% attestent, à leur tour, de la qualité d'ajustement accompagnée d'un jeu de paramètres, en parfaite harmonie avec l'allure du diagramme, les observations expérimentales et les faibles erreurs statistiques des différentes grandeurs ayant un sens physique clair. Par ailleurs, si la première étape revêt un caractère capacitif-résistif de par la valeur de n_1, confirmée par nombre de méthodes d'exploitation, comprise entre 0.8 et 1, la valeur de l'exposant n_2 relatif à la seconde étape proche de 0.5 renvoie à caractère plutôt diffusionnel-résistif de la seconde étape.

Le second volet de ces travaux de recherche porte sur une étude théorique tout mettant de l'avant la prise en compte et la vérification de la stabilité, en fonction du pH, de la molécule d'inhibiteur étudiée CP-IPZ au moyen d'une étude de Marvin sketch. Puis, l'utilisation de trois approches théoriques (DFT), la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO) et la théorie quantique atomique dans les molécules (QTAIM) pour déterminer les propriétés structurale et électronique du CP-IPZ afin de comprendre et de prédire sonpouvoirinhibiteur. En outre, et afin de prendre en compte l'interaction de l'inhibiteur avec la surface de l'acier pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons tenté d'étudier la propriété du transfert global de densité électronique GEDT au niveau de l'état de transition (TS). De plus,

nous avons mis en évidence l'effet de la nature et de la concentration de la solution corrosive et l'aspect dynamique du processus d'adsorption de l'inhibiteur CP-IPZ sur la surface de l'acier et de prédire ses propriétés d'adsorption. Des simulations de MD et MC ont aussi été effectuées et les résultats dégagés sont interprétés de manière critique.

En dépit de la multiplication et de la confrontation des résultats issus des différentes approches théoriques prenant ou non en compte des principaux acteurs du phénomène de l'inhibition de la corrosion, nous n'avons guère pu nous prononcer sur le pourquoi de la différence flagrante de la résistance à la corrosion obtenue expérimentalement dans deux milieux d'agressivités très différente. En fait, les descripteurs de réactivité demeurent les mêmes abstractions faites à la nature du milieu en termes d'agressivité nettement marquée. De plus, les légères différences de résultats issus de la DM et MC modélisant les interactions dans les deux milieux différemment, à la même concentration de l'inhibiteur CP-IPZ, ne peuvent aucunement argumenter de manière probante la grande différence des résistances de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M et 5M.

En effet, les approches théoriques susmentionnées reposent sur des approximations et des modèles simplifiés pour rendre les calculs plus réalisables. Ces approximations peuvent ne pas capturer tous les détails et les interactions complexes du système étudié, ce qui peut conduire à des résultats moins précis ou à des simplifications excessives de la réalité. Il est important de garder à l'esprit ces limitations conceptuelles lors de l'interprétation des résultats théoriques. Les approches théoriques doivent être utilisées avec soin et de manière complémentaire à des données expérimentales pour obtenir une compréhension approfondie des systèmes chimiques étudiés.

Pour avancer dans l'approche mécanistique de l'inhibition de la corrosion, la modélisation doit se référer à nombre de facteurs qu'il n'est pas toujours aisé d'en prendre part. Dans cette

optique, la modélisation multi-échelle utilisant le paradigme ICME peut constituer une nouvelle alternative à explorer.