

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université d'EL-OUED  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département génie des procédés



N° d'ordre :....

Série :.....

**MEMOIRE**

*Présenté par*

**BOUGHEZALA MOHAMMED Taher**

**ZANE Mohammed Fouad**

*Pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie chimique*

**THEME**

Estimation des paramètres thermodynamiques de la  
déposition d'un film de sulfate au niveau des installations  
de production et de traitement des hydrocarbures de la  
région Ourhoud

*Soutenu le 22 /06/2014*

Devant le jury composé de :

*M. A. BOUGHEZAL*

*Président*

*M A A Univ. El-Oued*

*M. T. LANEZ*

*Rapporteur*

*Prof. Univ. El-Oued*

*Mlle. N. HALEM*

*Co-rapporteur*

*M A BUniv. El-Oued*

*M. N. CHABIAA*

*Examineur*

*M A A Univ. El-Oued*

**Année universitaire : 2013/2014**



الحمد لله الذي بفضلہ تتم الصالحات

## **Remerciements**

*Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Allah tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces longues années d'étude que nous puissions en arriver là.*

*Au terme de ce modeste travail, nous voudrions témoigner notre profonde reconnaissance envers **M. Touhami LANEZ** professeur à l'université d'El Oued pour avoir accepté encadrer, et aussi nous le remercier de ses conseils et ses remarques.*

*Nos sincères remerciements et respectueuses gratitude à notre Co-promoteur **Mlle. Noura HALEM** maître-assistant à l'université d'El Oued qui n'a réservé aucun effort pour ce travail.*

*Nous présentons nos sincères remerciements à tout le personnel de laboratoire de l'université d'El-Oued, pour leurs esprits coopératifs tout le long du stage d'étude.*

*Nous tenons également à remercier **M. Ali Tliba**, responsable de laboratoire VTRS à l'université d'El-Oued, qui a toujours répondu présent pour intervenir dans ce travail.*

*En fin, nous exprimons nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail:*

## *A Mon Père*

*Nulle expression ne peut traduire le noble sentiment que j'ai à ton égard, Pour l'amour que tu m'as toujours porté,*

*Pour ta patience et ta générosité.*

## *A Ma Chère Mère*

*Les mots me manquent pour exprimer toute ma reconnaissance pour tout ce que tu as fait pour mon bonheur*

*et ma réussite. Que Dieu te protège et t'accorde-le bonheur, la santé et la longue vie. Pour ton grand amour, ta tendresse et tes longues prières qui m'ont été la meilleure gage de réussite, je t'offre ce travail.*

## *A Mes Chères frères, Yassin, Ammar.*

*Que dieu vous protège et vous offre tout le bonheur que vous méritez pour votre avenir.*

*A toute Ma famille Boughezala et les amis (Fouad, Taher, Lotfi, Bachir, Saïd, Ahmed, Saddam)*

*Mes proches et mon entourage, qui n'ont pas arrêté de me pousser et de me soutenir.*

*Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus sincère gratitude. J'espère que j'étais à la hauteur de ce que vous attendez de moi.*

*Tahar Boughezala M<sup>éd</sup>*



*Je dédie ce modeste travail:*

***A Mon Père***

*Nullle expression ne peut traduire le noble sentiment  
que j'ai à ton égard, Pour l'amour que tu m'as toujours porté,  
Pour ta patience et ta générosité.*

***A Ma Chère Mère***

*Les mots me manquent pour exprimer toute ma  
reconnaissance pour tout ce que tu as fait pour mon bonheur  
et ma réussite. Que Dieu te protège et t'accorde-le bonheur, la  
santé et la longue vie. Pour ton grand amour, ta tendresse et tes  
longues prières qui m'ont été la meilleure gage de réussite, je t'offre ce  
travail.*

***A Mes Chères frères***

*Que dieu vous protège et vous offre tout le bonheur que vous méritez  
pour votre avenir.*

***A toute Ma famille Zane et les amis (Taher, Ziad, mohammed, Imad,  
Hussam, Brahim)***

*Mes proches et mon entourage, qui n'ont pas arrêté de me pousser et de  
me soutenir.*

*Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus sincère gratitude.  
J'espère que j'étais à la hauteur de ce que vous attendez de moi.*

***Mohammed Fouad Zane***



# Sommaire

## Liste des Figures

## Liste des tableaux

## Liste des symboles

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : Etat de l'art

I. 1. Situation Géographique du champ pétrolier d'Ourhoud.....	3
I. 1. 1. Composition de champ d'Ourhoud.....	4
I. 2. Définition d'un gisement.....	4
I. 3. L'injection d'eau.....	5
I. 3. 1. L'opération d'injection d'eau.....	5
I. 3. 2. Sources d'eau d'injection.....	6
I. 3. 3. Conséquences liées à l'injection d'eau.....	7
I. 4. Définition d'un dépôt.....	7
I. 4. 1. La solubilité.....	8
I. 5. Mécanisme de précipitation.....	8
I. 6. Dépôts de sulfates.....	9
I. 6. 1. Sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) .....	10
I. 7. Les problèmes engendrés par les dépôts.....	10
I. 8. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	11
I. 8. 1. Notion d'impédance électrique.....	11
I. 8. 2. Interface métal/électrolyte.....	16
I. 8. 3. Principe de SIE.....	16
I. 8. 4. Circuits électriques équivalents.....	18
I. 8. 4. 1 Cas d'un transfert de charge pur.....	18
I. 8. 4. 2. Cas d'un transport de charge (diffusion) .....	19
I. 8. 4. 3. Cas d'adsorption d'une espèce à l'électrode.....	20
I.8.5. Applications de la SIE.....	21
I.8.6. Les avantages de la SIE.....	21
I.8.7. Les inconvénients de la SIE.....	21

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

II. 1. Introduction.....	22
II. 2. Préparations des solutions.....	22
II. 3. Composition chimique d'acier carbonique XC70.....	22
II. 4. Montage électrochimique.....	23
II. 5. Conditions expérimentales.....	24
II. 6. Circuit équivalent de Randles.....	26
II. 7. Calcul d'épaisseur.....	27
II. 7. 1. Estimation de l'épaisseur du précipité.....	27
II. 7. 2. Interface Métal/solution.....	28
II. 7. 3 Analogie électrique de l'interface métal/solution.....	28
II. 8. Calcul du constant diélectrique mixte.....	35
II. 9. Calcul thermodynamique.....	43
Conclusion générale.....	50

### **Bibliographie**

### **Annexe**

### **Résumé**

## Liste des figures

### CHAPITRE I : Etat de l'art

<b>Figure I. 1</b>	Situation géographique du champ pétrolier Ourhoud.....	3
<b>Figure I. 2</b>	Le champ Ourhoud.....	4
<b>Figure I. 3</b>	Coupe d'un gisement d'hydrocarbure typique.....	5
<b>Figure I. 4</b>	Schéma simplifié d'injection des fluides dans un gisement de pétrole.....	6
<b>Figure I. 5</b>	Echantillon d'un dépôt.....	9
<b>Figure I. 6</b>	Dépôt de sulfate de calcium qui bloquait la surface d'une canalisation au point de connexion.....	10
<b>Figure I. 7</b>	Définition de l'impédance électrique.....	12
<b>Figure I. 8</b>	Circuit électrique d'une résistance et capacité en série.....	12
<b>Figure I. 9</b>	Diagramme vectorielle de l'impédance électrique d'un circuit RC série.....	13
<b>Figure I. 10</b>	Le déphasage entre la tension et le courant.....	14
<b>Figure I. 11</b>	diagramme de Fresnel déphasage entre le courant et la tension.....	15
<b>Figure I. 12</b>	Schéma d'une double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique.....	16
<b>Figure I. 13</b>	Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	17
<b>Figure I. 14</b>	Différentes représentations de spectroscopie d'impédance électrochimique, (a) circuit équivalent, (b) diagramme de Nyquist, ou de Bode (c) .....	18
<b>Figure I. 15</b>	(a) Représentation simplifié d'une interface électrochimique de transfert de charge sans diffusion, (b) diagramme d'impédance correspondant.....	19
<b>Figure I. 16</b>	Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.....	20
<b>Figure I. 17</b>	Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme.....	20

### CHAPITRE II : Partie expérimentale

<b>Figure II. 1</b>	L'eau de nappe albienne et l'eau de gisement.....	22
<b>Figure II. 2</b>	(a) Dimensionnement d'électrode d'acier XC70. (b) La photo de l'électrode avant la disposition d'expérience.....	23
<b>Figure II. 3</b>	Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique.....	24
<b>Figure II. 4</b>	Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert à milieu (70A-30G) .....	25

<b>Figure II. 5</b>	Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences pour des temps différents d'immersion en circuit ouvert à milieu (70A-30G) .....	25
<b>Figure II. 6</b>	Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.....	26
<b>Figure II. 7</b>	Corrélation entre le potentiel et le temps d'immersion.....	27
<b>Figure II. 8</b>	Schématisation de l'interface métal/solution.....	28
<b>Figure II. 9</b>	Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.....	28
<b>Figure II. 10</b>	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au début d'immersion (échelle logarithmique) .....	31
<b>Figure II. 11</b>	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique) .....	31
<b>Figure II. 12</b>	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 2h d'immersion (échelle logarithmique) .....	32
<b>Figure II. 13</b>	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 3h d'immersion (échelle logarithmique) .....	32
<b>Figure II. 14</b>	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 4h d'immersion (échelle logarithmique) .....	33
<b>Figure II. 15</b>	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 5h d'immersion (échelle logarithmique) .....	33
<b>Figure II. 16</b>	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 6h d'immersion (échelle logarithmique) .....	34
<b>Figure II. 17</b>	Corrélation entre l'épaisseur et le temps d'immersion.....	35
<b>Figure II. 18</b>	Photo d'électrode de travail avant et après d'immersion.....	35
<b>Figure II. 19</b>	Courbe de fraction volume de H <sub>2</sub> O et fraction volume de CaCO <sub>3</sub> en fonction du temps d'immersion.....	38
<b>Figure II. 20</b>	Courbe de fraction volume de CaCO <sub>3</sub> et fraction volume de CaSO <sub>4</sub> en fonction du temps d'immersion.....	38
<b>Figure II. 21</b>	Courbe de fraction volume de H <sub>2</sub> O et fraction volume de CaSO <sub>4</sub> en fonction du temps d'immersion.....	39
<b>Figure II. 22</b>	Courbe de la capacité et Constant diélectrique en fonction du temps d'immersion.....	40
<b>Figure II. 23</b>	Courbe de l'épaisseur et la capacité en fonction du temps d'immersion.....	41
<b>Figure II. 24</b>	Comparaison de l'épaisseur du précipité calculé par la méthode épaisseur mixte et celle basant sur $\epsilon = 5,6$ .....	41

<b>Figure II. 25</b>	Longueur de pores de l'eau adsorbée et surface des pores de l'eau adsorbée en fonction du temps d'immersion.....	42
<b>Figure II. 26</b>	Courbe d'adsorption de Langmuir.....	45
<b>Figure II. 27</b>	Courbe de l'isotherme de BET.....	47
<b>Figure II. 28</b>	Valeur de $C_e$ et $\theta_e$ utilisé pour le calcul de $\Delta G$ .....	48

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Etat de l'art

<b>Tableau I. 1</b>	Analyse moyennes des eaux des différentes nappes de Hassi Messaoud...	7
---------------------	---	---

### Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Tableau II. 1</b>	Solution utilisées comme milieu d'étude.....	22
<b>Tableau II. 2</b>	Composition de l'acier carbonique XC70.....	23
<b>Tableau II. 3</b>	Paramètres électrochimiques tirés de SIE .....	26
<b>Tableau II. 4</b>	Les différents paramètres obtenus du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion (échelle logarithmique).....	34
<b>Tableau II. 5</b>	fraction volumique de l'eau $\text{CaCO}_3$ et $\text{CaSO}_4$ .....	37
<b>Tableau II. 6</b>	L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps.....	39
<b>Tableau II. 7</b>	diamètre du précipité calculé à partir $\epsilon = 5.6$ et précipité mixte.....	41
<b>Tableau II. 8</b>	valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du métal.....	42
<b>Tableau II. 9</b>	paramètre de la relation de Langmuir.....	44
<b>Tableau II. 10</b>	paramètre de l'isotherme de BET.....	46
<b>Tableau II. 11</b>	Valeur de $C_e$ et $\theta_e$ utilisé pour le calcul de $\Delta G$ .....	48
<b>Tableau II. 12</b>	Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sue le précipité	49

## Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
$C_{dc}$	Capacité de double couche	F/cm
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega/cm^2$
$E$	Potentiel	V
$T$	Température	K
$R$	Constantes des gaz parfaits	$8.32 \text{ .J. mol}^{-1} \text{ .K}^{-1}$
$\Delta E$	Différence du potentiel	V
$\Delta I$	Différence du courant	A
$R_e$	Résistance de l'électrode	$\Omega/cm^2$
$T$	Temps	S
$Z$	Impédance	$\Omega/cm^2$
$S$	Surface exposée	$cm^2$
$E_0$	Potentiel standard	V
$f$	Fréquence	Hertz
$\varphi$	Déphasage	Rad
$Re(Z)$	Partie réelle de l'impédance	$\Omega/cm^2$
$Im(Z)$	Partie imaginaire l'impédance	$\Omega/cm^2$
$Z_w$	Impédance de Warburg	/
$J$	Unité imaginaire	/
$\sigma$	Coefficient de Warburg	F/cm
$\epsilon_0$	Permittivité du vide	$8.85.10^{-14} \text{ F.cm}^{-2}$
$\epsilon$	Permittivité relative du revêtement	$F.cm^{-2}$

*Introduction*

*générale*

## Introduction générale

Actuellement, l'augmentation par balayage de la production en pétrole brut et pour palier au déclin de la pression de gisement concerne de nombreux objectifs de sociétés de la production du pétrole tel que la région d'Ourhoud, champs pétrolier de la société nationale SONATRACH, parmi les techniques récemment utilisées pour atteindre cet objectif est ; l'injection d'eau sous pression dans les formations géologiques.

L'eau albienne injectée dans les puits, est enrichie de sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , tandis que l'eau de gisement est enrichie de cation de calcium  $\text{Ca}^{2+}$ . Alors la formation de dépôt de sulfate de calcium sur la surface de l'acier carbonique XC70, pose un grand problème de production.

A la lumière de ce qui précède, notre travail présenté dans ce mémoire a pour objectif d'étudier ce phénomène de précipitation en utilisant la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans ce cadre notre mémoire est subdivisé comme suit :

- ✚ Un premier chapitre qui présente l'état de l'art du phénomène étudiée. Pour simplifier la démarche de l'application de la technique de spectroscopie de l'impédance électrochimique, dans ce premier chapitre, nous avons commencé par une étude d'un exemple simple d'un circuit électrique pour bien comprendre la notion et la méthode de calcul ainsi que les différentes représentations de l'impédance de point de vue électrique. Puis une représentation de la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que leur avantages et leur inconvénients, sont incluses dans ce chapitre.
- ✚ Un deuxième chapitre qui est constitué de trois parties :
  - La première partie est consacrée à l'application de la technique de SIE dans le but de calculer l'épaisseur du précipité, de sulfate de calcium formée sur l'acier XC70.
  - La deuxième partie est réservée pour le calcul du constant diélectrique mixte, en se table sur la relation de Brasher et Kingsbury.
  - La troisième partie englobe les calculs des fonctions thermodynamique d'adsorption des molécules d'eau sur la surface de précipité, les fonctions

calculées sont l'enthalpie libre, la chaleur d'adsorption et l'enthalpie d'adsorption.

*Chapitre -I-*

*Etat de l'art*

# Chapitre I : Etat de l'art

## I. 1. Situation Géographique du champ pétrolier d'Ourhoud :

Géographiquement, le champ pétrolier d'Ourhoud est situé dans le désert de Sahara d'Algérie, au sud-est du bassin de Hassi Berkine, à 320 Km de Hassi Messaoud et à 1200 Km d'Alger (figure I. 1).

Le gisement s'étale sur une superficie de 140 Km<sup>2</sup> [1].



Figure I. 1. Situation géographique du champ pétrolier Ourhoud [2].

### **I. 1. 1. Composition de champ d'Ourhoud :**

Le champ d'Ourhoud est constitué de [1]:

- 58 puits de production d'huile.
- 01 puits injecteur de gaz.
- 34 puits injecteurs d'eau.
- 08 puits injecteurs d'eaux et de gaz.
- 09 puits producteurs d'eau de l'Albien.
- 06 puits producteurs d'eau du Mio-PLiocene.
- 07 stations satellites.
- Un centre de traitement de brut.
- Un réseau de collecte et dessertes.
- Une base industrielle.
- Une basse de vie pour le personnel.

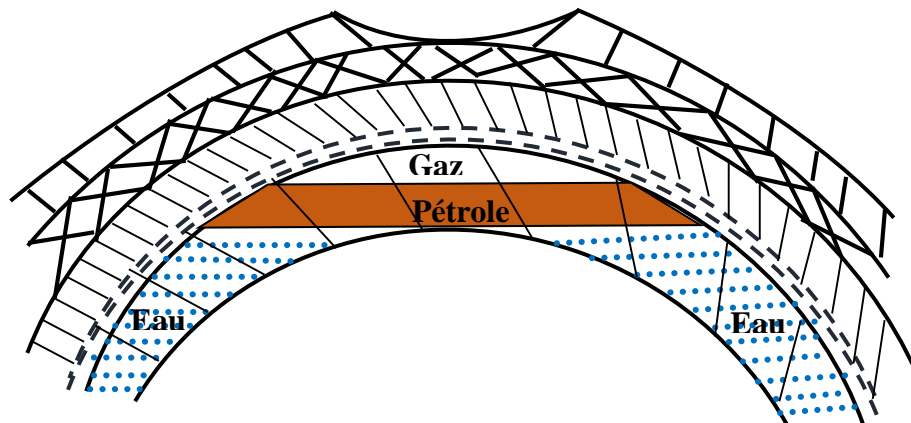


*Figure I. 2 : Le champ Ourhoud [1].*

### **I. 2. Définition d'un gisement :**

Un gisement est formé d'un (ou plusieurs) réservoir (s) rocheux souterrain(s) contenant des hydrocarbures liquides et/ou gazeux, et d'origine sédimentaire aux des rares exceptions près, la roche réservoir est poreuse et perméable, et la structure est limitée par des barrières imperméables qui piègent les hydrocarbures.

La disposition verticale des fluides contenus dans la structure est régie par la pesanteur. La figure I. 3 représente une coupe donnant un exemple de gisement d'hydrocarbures [3].



*Figure I. 3: Coupe d'un gisement d'hydrocarbure typique [4].*

### **I. 3. L'injection d'eau:**

La plus ancienne utilisable méthode (fin du XIX<sup>ème</sup> siècle) c'est ; l'injection d'eau, qui peut s'effectuer au de là ou en bordure du contour de la couche pétrolifère ou bien directement dans les gisements de pétrole [5].

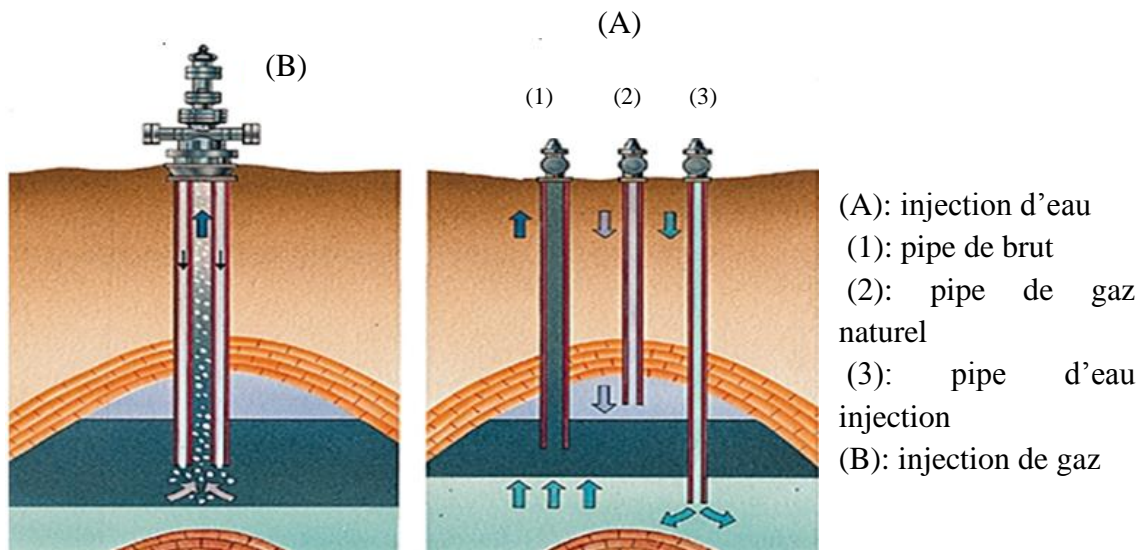
#### **I. 3. 1. L'opération d'injection d'eau :**

Le procédé d'injection d'eau (80% de l'huile produit aux Etats-Unis en 1970 a été par injection d'eau) permet d'augmenter la récupération d'huile par une amélioration du coefficient de balayage ou de déplacement [6].

Aussi, pour une deuxième objective l'injection d'eau peut être utilisé pour :

- Maintenir la pression du gisement si l'expansion de l'aquifère ne fournit pas suffisamment d'énergie. Il ne s'agit pas de récupération secondaire à proprement parler mais de maintien de pression.
- Eliminer éventuellement l'eau salée contenue dans la production si sa décharge en surface.
- L'injection d'eau peut être soit répartie soit localisée dans un aquifère sous-jacent ou de bordure.

La figure I. 4 explique cette opération à simple manière.



*Figure I. 4: Schéma simplifié d'injection des fluides dans un gisement de*

### I. 3. 2. Sources d'eau d'injection :

On peut distinguer les sources suivantes:

- ❖ *Eau de mer* : saturé d'oxygène, contient des bactéries sulfato-réductrices et de bactéries aérobies, présente une grande concentration des sulfates; si l'eau de formation contient suffisamment de baryum ou calcium, le sulfate de baryum et/ou le sulfate de calcium se déposent dans les puits de production.
- ❖ *Eau des rivières et estuaires, eau des aquifères (eau de surface)*: sont saturées d'oxygène, des bactéries, des formations des dépôts en font du puits, contiennent des solides en suspension qui doivent être enlevés, elles peuvent être la cause du gonflement des argiles.
- ❖ *Eaux des nappes souterraine* : parmi eux, les eaux fréquemment utilisés pour l'injection sont l'eau de nappe albienne et l'eau de gisement, ses compositions sont indiquées dans le tableau I. 1.

**Tableau I. 1 : Analyse moyennes des eaux des différentes nappes de Hassi Messaoud.**

	<b>Albien (mg/l) [7]</b>	<b>Gisement (mg/l) [17]</b>
Bicarbonates $\text{HCO}_3^-$	170	0
chlorures $\text{Cl}^-$	420	206537.03
Sulfate $\text{SO}_4^{2-}$	600	170
Calcium $\text{Ca}^{2+}$	210	43326.48
Magnésium $\text{Mg}^{2+}$	70	8487.68
Sodium $\text{Na}^+$	250	70800
Potassium $\text{K}^+$	40	2550
Fer $\text{Fe}^{2+}$	0	610
pH	7,1	4.31
Profondeur (m)	1050-1350	2710

### **I. 3. 3. Conséquences liées à l'injection d'eau :**

Parmi les conséquences qui peuvent apparaître à cause de l'injection d'eau, on cite [6] :

- a. *La corrosion* ; qui peut causer une dégradation du matériau et réduit sa durée de vie.
- b. *Le dépôt* ; suivant les appellations, il a pour inconvénients:
  - Constitution d'une pellicule ou d'une croûte isolante qui freine les échangeurs thermiques.
  - Réduction de la section de passage, et par conséquent une réduction du débit d'eau (augmentation de sa température) ou bien augmentation des pertes de charge.
  - Possibilité de corrosion sous le tartre.
  - Colmatage de la roche constituant le réservoir pétrolier et restrictions des écoulements des fluides au sein de ce milieu.
  - Bactéries sulfate-réductrices.

### **I. 4. Définition d'un dépôt :**

Le dépôt est un phénomène d'adhésion simple ou de précipitation de sulfate sur les parois qui peuvent être en contact avec l'eau contient des sels en solution (ions).

Plus la concentration de sel s'élève sur la limite de solubilité, ça se dépose sous la forme de dépôt [6].

Les dépôts peuvent être :

- Des sels denses de calcium et de magnésium (carbonate, chlorure ...).
- Des composés du fer et d'aluminium.

- De boue.
- Des huiles ou d'autres contaminants à base d'hydrocarbures provenant du procédé.

#### **I. 4. 1. La solubilité :**

Le produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{CaSO}_4$ , à  $10^\circ \text{C}$  est :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,95 \cdot 10^{-4} \quad (\text{I. 1})$$

❖ Prenons par exemple une solution contenant 0,4 g/l de  $\text{Ca}^{2+}$ .

La concentration ionique en  $\text{Ca}^{2+}$  serait égale à :  $0,4/40=10^{-2}$  mol/l ( $M \text{Ca}^{2+} = 40$  g/mole).  
D'après la formule (I. 1), la concentration ionique en  $\text{SO}_4^{2-}$  correspondant à la solubilité maximale est:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Soit en g/l =  $96 (1,95 \cdot 10^{-2}) = 1,87$  g/l ( $M \text{SO}_4^{2-} = 96$  g/mole)

Si dans une solution contenant 0,4 g/l de  $\text{Ca}^{2+}$ , on ajoute, sous quelque forme que ce soit, plus de 1,87 g/l de  $\text{SO}_4^{2-}$ , il y aura précipitation de  $\text{CaSO}_4$ .

Inversement, si à une solution contenant 1,87 g/l de  $\text{SO}_4^{2-}$ , on ajoute plus de 0,4 g/l de  $\text{Ca}^{2+}$  sous quelque forme que ce soit, il y aura également précipitation de  $\text{CaSO}_4$  [4].

#### **I. 5. Mécanisme de précipitation :**

Lorsque la concentration en ion d'un sel soluble est telle que le produit de solubilité est dépassé, il y a une précipitation. Les ions de signe contraire se réunissent pour former des microcristaux (appelés germes ou micelles), lesquels grossissent et s'agglomèrent entre eux pour finalement flocculer ou bien rester à l'état colloïdal [6].

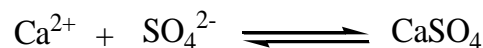


*Figure I. 5 : Echantillon d'un dépôt [8].*

La formation de dépôts de matériau concerne à la successivité des deux phases qui sont la germination des particules colloïdales liées au phénomène électrochimique et la mise en dépôt sur la surface qu'en doit à un phénomène électrostatique.

On distingue trois étapes principales :

- *La nucléation*: les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  associent pour former un polymère ionique:



Polymère ionique :

- Cationique:  $[\text{Ca}^{2+}]^n$
- Anionique:  $[\text{SO}_4^{2-}]^n$

Cette nucléation elle peut être spontanée (primaire) ou provoquée (secondaire).

- *La déshydratation*: ce polymère ionique forme une déshydratation des ions pour capturer autres groupes des (anions-cations) dans le but d'être une particule colloïdale électriquement porte des charges positives (cationique) ou négatives (anionique).
- *La croissance*: La capture des ions de même nature provoque une augmentation de la taille des particules on suspension.

## **I. 6. Dépôts de sulfates :**

Ce phénomène de déposition de sulfate provient de deux éléments essentiels, l'eau de nappe albienne, et l'eau de gisement.

En effet les eaux de gisement contiennent une quantité importante des ions de calcium  $\text{Ca}^{2+}$  sous forme chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ .

Par contre les eaux d'injection, soit contiennent une quantité importante des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  sous forme de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tous ces éléments en présence commune et dans des conditions particulières réagissent entre eux et il en résulte de cette réaction la formation de dépôts [4].

### **I. 6. 1. Sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ):**

Le sulfate de calcium est un composé chimique courant formé d'un anion sulfate et d'un cation de calcium.

Lorsqu'il est anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc de formule chimique  $\text{CaSO}_4$ .

- La forme hélihydratée,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , est connue sous le nom de « plâtre de Paris ».
- La forme hydratée,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , est connue sous le nom de « gypse ».
- Le sulfate de calcium peut se trouver sous forme d'un minéral nommé anhydrite [9].

La réaction de précipitation est la suivante :



Ci-dessous, la figure I. 6 montre le grave dégât causé par les dépôts de sulfate de calcium:



*Figure I. 6: Dépôt de sulfate de calcium qui bloquait la surface d'une canalisation au point de connexion [6].*

### **I. 7. Les problèmes engendrés par les dépôts :**

Les dépôts de sels présentent généralement les inconvénients suivants [10]:

- *Hydrauliques*: réduction des sections de passage des tubes qui entraîne une augmentation des pertes de charges, et par conséquent des dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides.

- *Thermiques*: ayant un faible coefficient de transfert thermique en regard des matériaux utilisés dans la construction des échangeurs, le dépôt diminue la qualité des échange.
- *Mécaniques*: au regard des quantités déposées dans certaines structure, celles-ci, voient leur résistance mécanique sérieusement remise en cause, suite à la surchauffe, il se produit des déformations et des hernies qui aboutissent aux éclatements des tube de l'échangeur.

## **I. 8. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE:**

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [11], la SIE est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution [6].

Avant d'accéder à la définition de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en premier lieu, on donne un aperçu de d'impédance électrique; sa notion, sa représentation ainsi que les différents types de circuits électriques qui peuvent être rencontré selon le cas étudié.

### **I. 8. 1. Notion d'impédance électrique:**

Lorsque l'on adopte une méthode de perturbation sinusoïdale d'amplitude fixe avec un balayage en fréquence, la perturbation est exprimée par:

$$E(t) = E_0 + \Delta V(t) \text{ Avec } \Delta E(t) = E \sin(t) \quad (\text{I. 2})$$

$E_0$  : est le potentiel électrique (tension d'alimentation).

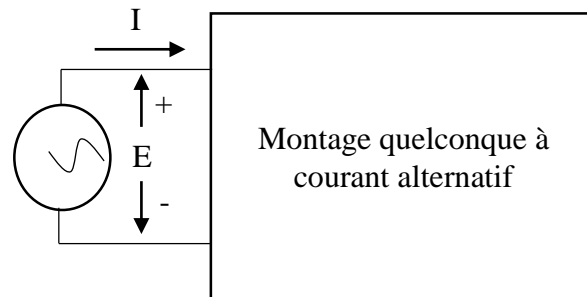
$E$  : est l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïde.

$\omega$  : la pulsation en  $[\text{rad.s}^{-1}]$  (Avec  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence du signal en Hertz).

Le rapport  $E/I$  dans un circuit à courant alternatif s'appelle l'impédance du circuit (figure I. 7), et il se mesure en ohms. L'impédance (symbole  $Z$ ) représente "*la résistance*" que le circuit offre au passage d'un courant alternatif. Par exemple, si la tension efficace aux bornes d'un montage quelconque est de 120 V et le courant de 4 A, l'impédance du circuit est:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{120V}{4A} = 30 \Omega \quad (\text{I. 3})$$

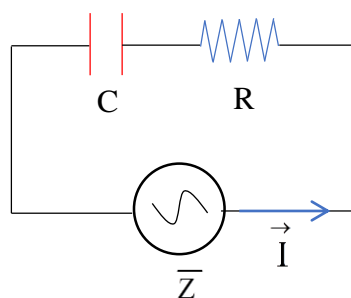
Notant bien, qu'en régime continu le rapport précédent s'appelle résistance et pas de notion d'impédance en régime continu (alimentation par une source de tension continu). On parle d'impédance seulement en régime variable dans le temps, tel que les circuits électriques alimentés par une tension alternative sinusoïdale.



**Figure I. 7:** Schéma montrant de l'impédance

Le terme "*impédance*" englobe toutes les sortes d'opposition d'un circuit au passage d'un courant alternatif, y compris la résistance R d'un élément chauffant, la réactance inductive d'une bobine L, la réactance capacitive d'un condensateur C et toute combinaison imaginable de ces trois composants fondamentaux [18].

Pour bien comprendre le calcul et la représentation de l'impédance électrique, on prend le cas le plus simple d'un circuit RC série (résistance + capacité) représenté par la figure I.8.



**Figure I. 8:** Circuit électrique composé d'une résistance et d'une capacité couplée en série.

La forme algébrique de l'impédance d'un circuit RC simple:

$$\bar{Z} = R + i \left( \cancel{L\omega} = 0 - \frac{1}{C\omega} \right) \quad (\text{I. 4})$$

$$\bar{Z} = R - i \frac{1}{C\omega} \quad (\text{I. 5})$$

$$\bar{Z} = R - i\chi_c \quad (\text{I. 6})$$

R: La résistance électrique (partie réelle de l'impédance) ( $\Omega$ )

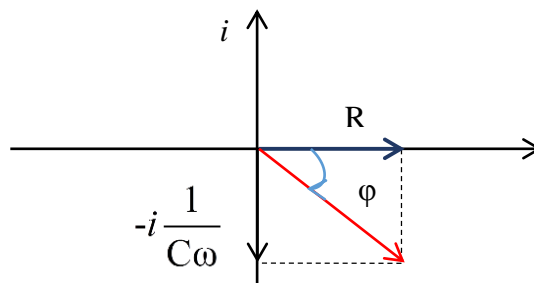
$\chi_c = \frac{1}{C\omega}$  : est la réactance capacitive (partie imaginaire de l'impédance) ( $\Omega$ ).

Pour simplifier le calcul, généralement l'impédance s'écrit sous la forme polaire ou la forme exponentielle.

$\bar{Z} = \|Z\| \angle \varphi$  : est la forme polaire de l'impédance.

$\|Z\|$  : est le module de l'impédance électrique.

$\varphi$  : est le déphasage entre la résistance électrique et la réactance capacitive.



**Figure I. 9 :** Diagramme vectorielle de l'impédance électrique d'un circuit RC

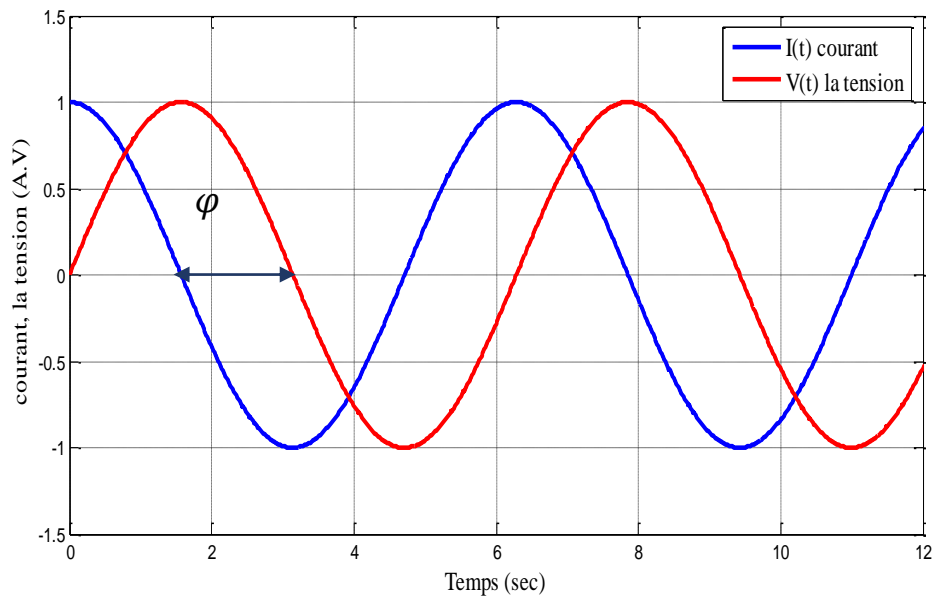
$\varphi$ : le déphasage entre les courant circulant dans le circuit électrique et la tension d'alimentation.

La figure I. 9 représente le diagramme vectoriel de l'impédance du circuit RC, notant que l'angle entre la résistance et la réactance capacitive pour l'impédance est le même angle entre le courant et la tension.

$$\bar{I} = \frac{\bar{V}}{\bar{Z}} \quad (\text{I. 7})$$

$$\varphi = \arctg\left(\frac{-\chi_c}{R}\right) \quad (\text{I. 8})$$

La figure I. 10 représente l'allure du courant et l'allure de la tension d'alimentation en fonction du temps pour le circuit schématisé dans la figure I.8. On observe que le courant est en avance d'angle  $\varphi$  par rapport à la tension à cause de l'effet capacitive.



**Figure I. 10:** Le déphasage entre la tension et le courant.

Pour un circuit quelconque l'expression complexe de l'impédance s'écrit :

$$Z(\omega) = ReZ + i ImZ \quad (I. 9)$$

Où :

ReZ: est la partie réelle de l'impédance.

ImZ: est la partie imaginaire de l'impédance.

Les relations entre ces quantités sont :

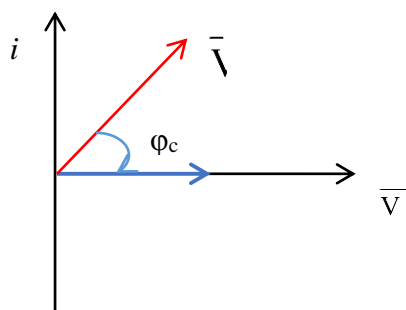
D'une part:

$$|Z|^2 = (Re Z)^2 + (Im Z)^2 \quad \& \quad \tan\varphi = \frac{ImZ}{ReZ} \quad (I. 10)$$

D'autre part :

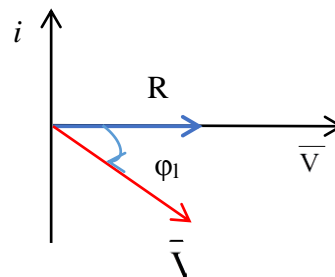
$$ReZ = |Z| \cos\varphi \quad \& \quad ImZ = |Z| \sin\varphi \quad (I. 11)$$

En régime variable, les lois du courant sont vectorielles. Pour additionner des intensités ou des tensions, il faut tracer un diagramme de Fresnel. La figure I.11 présente les diagrammes vectoriels de Fresnel pour les 03 types fondamentaux des circuits électriques.



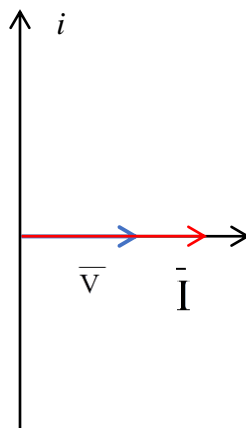
(a) Circuit capacitif RC

Le courant est en avance par rapport à la tension.



(b) circuit l'inductif RL

Le courant est en retard par rapport à la tension.



(c) Circuit résistif pur

Le courant et la tension sont en phase.

**Figure I. 11:** Diagramme de Fresnel déphasage entre le courant et la tension.

La détermination de déphasage entre le courant et la tension dans les circuits électriques est souvent très important puisque des fois à l'aide de ce déphasage on peut déterminer la nature du circuit étudié [18].

- si le circuit est résistif  $\varphi = 0$  circuit résistif  $\left( L\omega = 0, \frac{1}{C\omega} = 0 \right)$ .
- $\varphi > 0$  : si le circuit est inductif  $\left( L\omega > \frac{1}{C\omega} \right)$ .

➤  $\varphi < 0$  : si circuit est capacitif  $\left( \frac{1}{C\omega} > L\omega \right)$ .

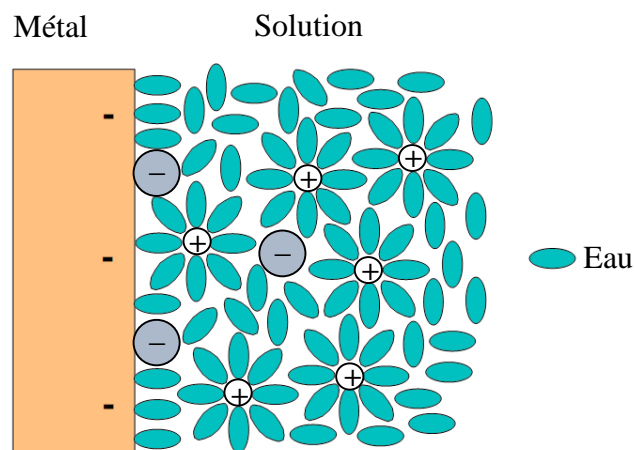
Ainsi que l'impédance du système :

$$\bar{Z}(\omega) = \frac{\bar{E}}{\bar{I}} = \frac{E}{I} e^{i\omega t} \quad (\text{I. 12})$$

### I. 8. 2. Interface métal électrolyte :

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 les systèmes vers un équilibre thermodynamique.

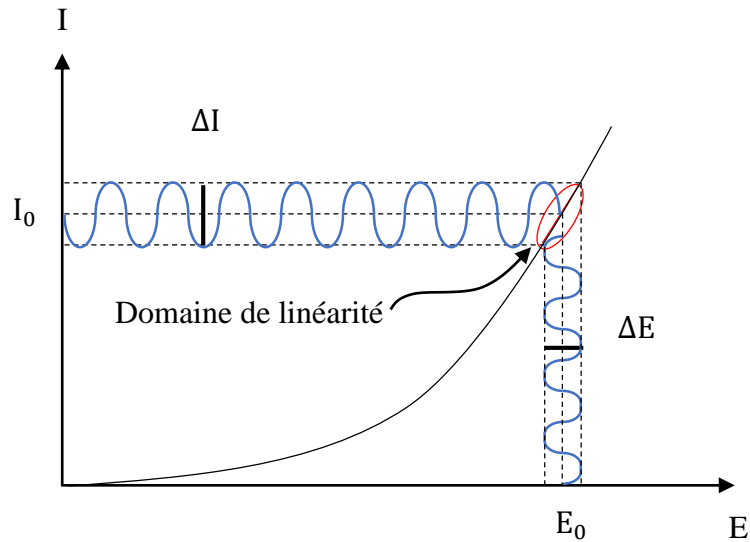
Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de la surface d'électrode et de celui présent au sein de la solution du côté de l'électrode, les potentiels constants tout point de la surface [12].



*Figure I. 12: Schéma d'une double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique [13].*

### I. 8. 3. Principe de SIE :

La SIE est basée sur le principe suivant : un signal électrique alternatif sinusoïdal (tension ou courant) est superposé à un potentiel électrique ou électrochimique (imposé ou libre) de l'électrode de travail (échantillon métallique revêtu ou non). Si un système est perturbé par une tension électrique alternative sinusoïdale, la réponse est donc un courant alternatif sinusoïdale qui sera analysé en fonction de ses caractéristiques ; fréquence (la fréquence est toujours du même de la fréquence du signal électrique imposé), amplitude, ... (Figure I.13) [14].

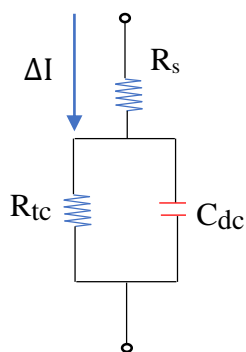


**Figure I. 13:** Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

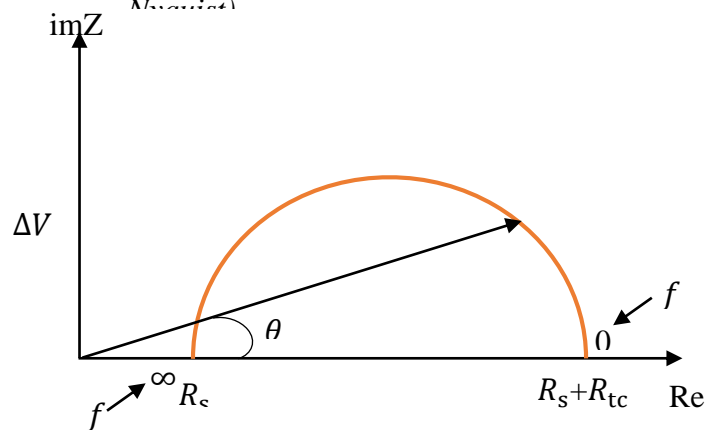
La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (figure I. 14b), dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettant de déterminer les paramètres  $R_s$  (résistance de la solution) et  $R_{tc}$  (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de  $C_{dc}$  (capacité de la double couche).

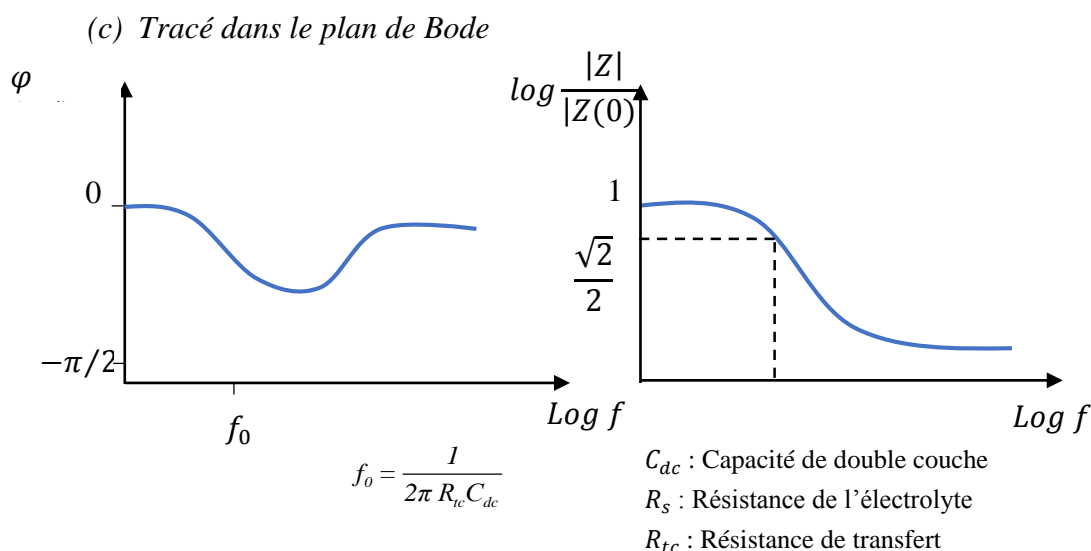
Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (figure I. 14c) [11].

(a) Circuit équivalent



(b) Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)





**Figure I. 14:** Différentes représentations de spectroscopie d'impédance électrochimique, (a) circuit équivalent, (b) diagramme de Nyquist, ou de Bode (c)

#### I. 8. 4. Circuits électriques équivalents:

Les circuits électriques équivalents sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simple, beaucoup d'autre ont été proposés pour rendre compte de situation plus complexe, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charge en plusieurs étapes et/ou des réactions couplées.

##### I. 8. 4. 1. Cas d'un transfert de charge pur :

La capacité de la double couche  $C_{dc}$ , et la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  sont introduites en parallèles pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contribution distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche, comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme  $R_s$  est introduit en série dans le circuit (figure I. 15).

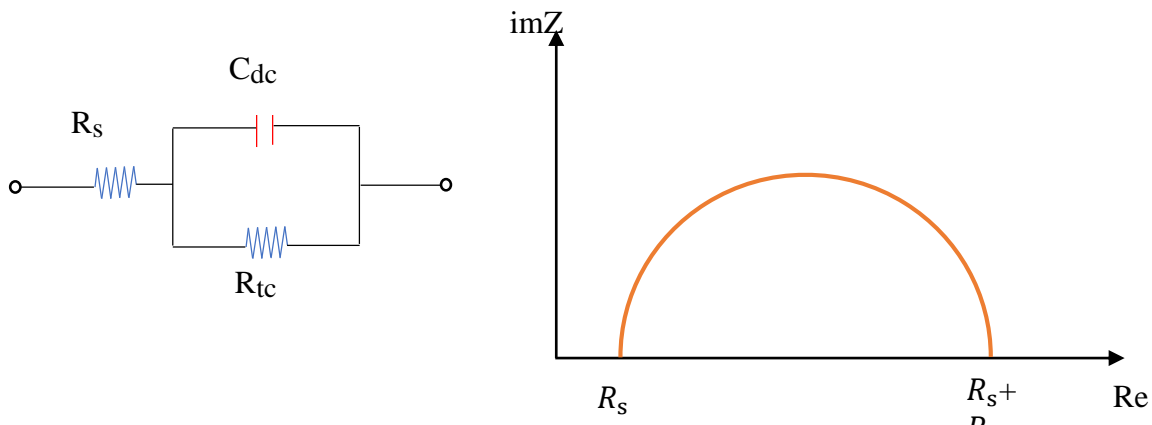
en pratique, les valeurs numérique de  $C_{dc}$  et  $R_{tc}$  dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence, le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans plan complexe par un demi-cercle (figure I. 15), la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  est définit comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence, la capacité de la double couche  $C_{dc}$  est déterminée à partir de la réaction :

$$C_{dc} = \frac{I}{R_t 2\pi f_c} \quad (\text{I. 13})$$

D'où

$f_c$  : est la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive (figure I. 14) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui rend une distribution de la vitesse de la réaction [16].



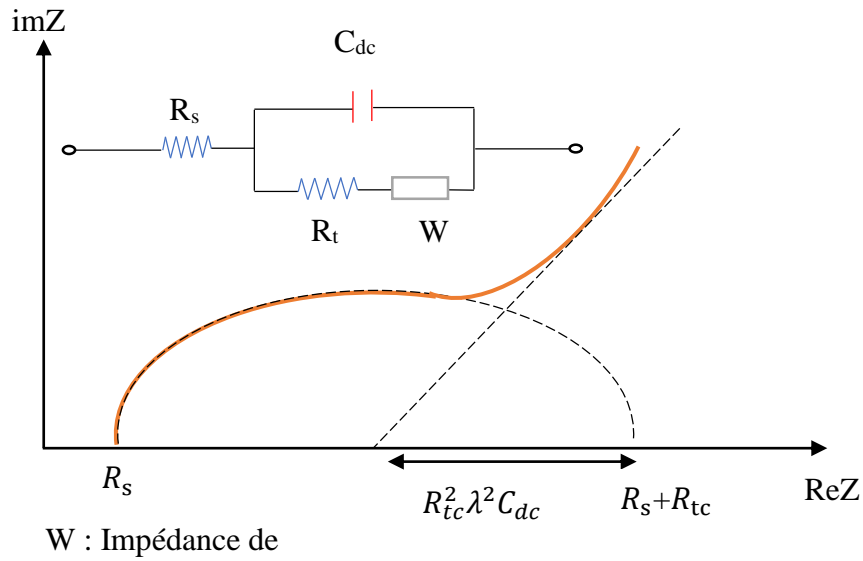
**Figure I. 15:** (a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique de transfert de charge sans diffusion; (b) diagramme d'impédance correspondant [16].

#### I. 8. 4. 2. Cas d'un transport de charge (diffusion):

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe  $Z_\omega$ , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_\omega = (1 - j)\sigma 2\pi f_c^{-1/2} \quad (\text{I. 14})$$

Où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à  $45^\circ$  des axes (figure I. 16) [6].

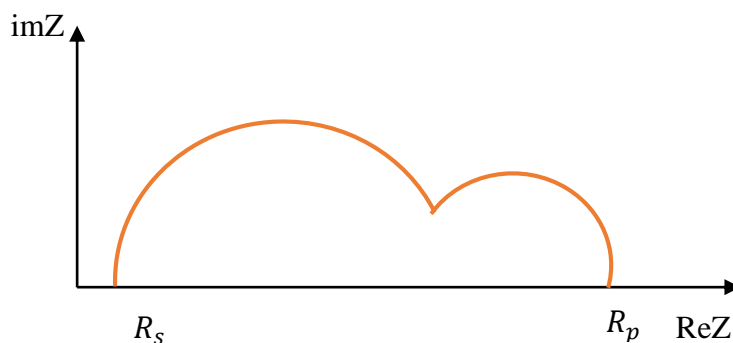


**Figure I. 16:** Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [11].

#### I. 8. 4. 3. Cas d'adsorption d'une espèce à l'électrode :

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion et de tartre peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure I. 17).

La résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [16].



**Figure I. 17:** Influence des effets de l'adsorption sur le

### **I. 8. 5. Applications de la SIE :**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est généralement utilisée pour déterminer les paramètres d'interface (la vitesse de réaction, les constantes de vitesse, la capacité, les capacités de stockage de charge, coefficient de diffusion, constantes de vitesse d'adsorption et mécanismes des réactions) et des matériaux (conductivité, constante diélectrique, mobilités de charge, concentration des espèces chargés à l'équilibre, l'épaisseur des films et la présence des pores et des fissures) [6].

### **I. 8. 6. Les avantages de la SIE :**

- ✓ Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.
- ✓ La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des couches déposées sur le métal, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface métal/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.
- ✓ Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion et tartre, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

### **I. 8. 7. Les inconvénients de la SIE :**

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [16].

*Chapitre -II-*

*Partie*

*expérimentale*

## Chapitre II : Partie expérimentale

### II. 1. Introduction :

Les essais d'impédancemétrie électrochimique ont été réalisés au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes de la faculté des sciences et de la technologie de l'université d'El Oued.

Les spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus en utilisant un montage à trois électrodes, à 25°C.

### II. 2. Préparations des solutions :

On prépare neuf solutions à différentes proportions volumiques (Albien/Gisement):



Figure II. 1: L'eau de nappe albienne et l'eau de gisement.

Tableau II. 1: Solutions utilisées comme milieu d'étude.

Solution pourcentage	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Albien %	50	60	70	80	90	40	30	20	10
Gisement %	50	40	30	20	10	60	70	80	90

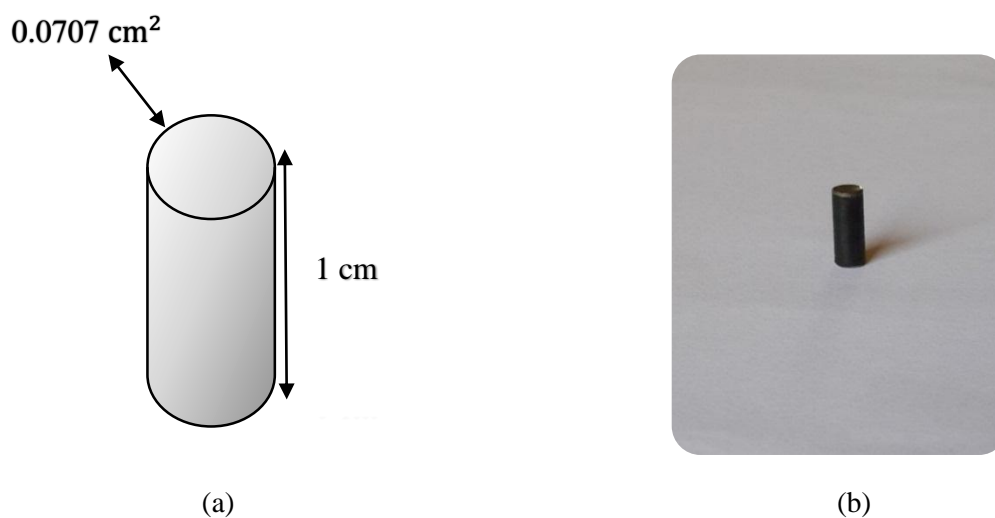
### II. 3. Composition chimique d'acier carbonique XC70 :

La composition chimique de l'acier carbonique XC70 est présentée dans le tableau II. 2 :

**Tableau II. 2:** Composition de l'acier carbonique XC70 [6].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0.065	0.245	1.685	0.002	0.001	0.042	0.005	0.026	0.042
		Cu	Nb	Ti	V	Fe		
		0.010	0.067	0.019	0.014	97.77		

Une plaque de l'acier XC70 est découpée dans un atelier de tour à métaux sous forme de cylindre dont les dimensions sont représentées dans la (figure II. 2).



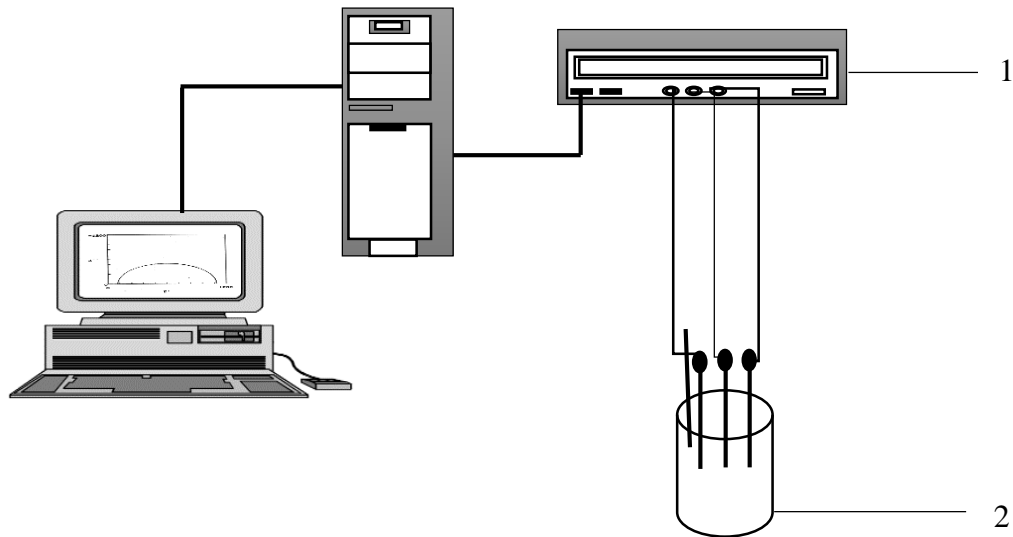
**Figure II. 2:** (a) Dimensionnement d'électrode d'acier XC70.

(b) Photo de l'électrode.

Avant chaque mesure d'impédance, l'électrode de travail est polie pour prendre l'aspect d'un miroir à l'aide d'un papier abrasif Sic de finesse de 800 et 4000  $\mu\text{m}$ . Ensuite, l'échantillon est rincé à l'eau distillée et finalement séché à l'air.

#### II. 4. Montage électrochimique :

Dans le montage représenté dans la (figure II. 3), un potentiostat (1) connecté d'une coté à une cellule électrochimique (2) d'une capacité de 30 ml, la cellule est constituée de trois électrode ; une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode, le tout est relie à micro-ordinateur doté par un logiciel voltamaster4.



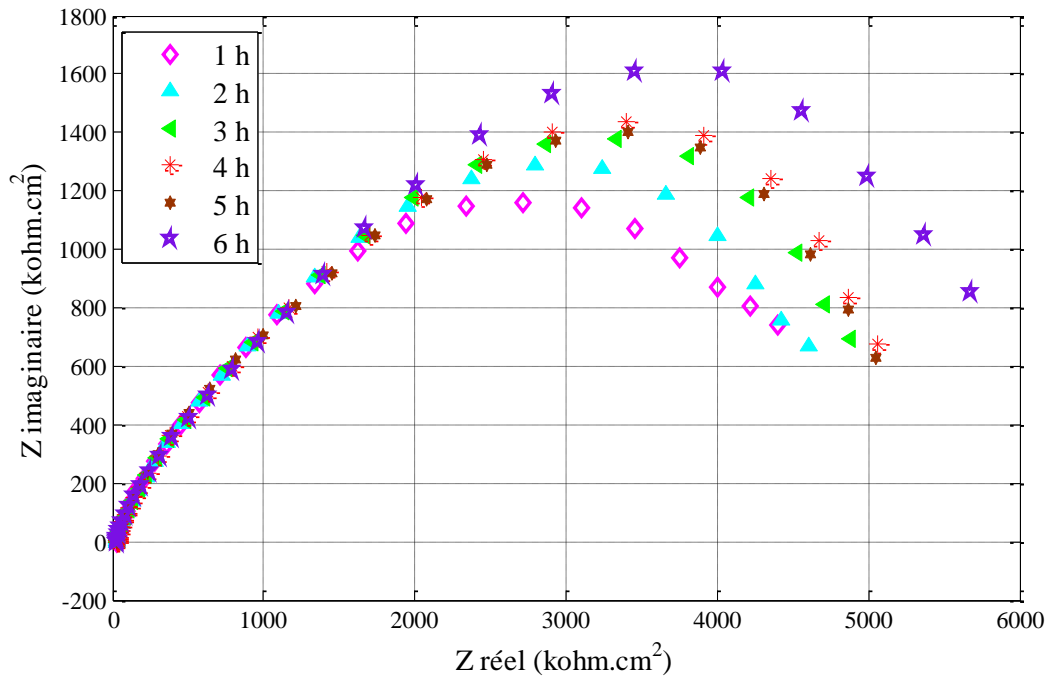
*Figure II. 3: Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique.*

## II. 5. Conditions expérimentales:

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés aux potentiels d'équilibre entre 100 kHz et 10 mHz avec 5 points par décade et avec une excitation sinusoïdale de 10mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique.

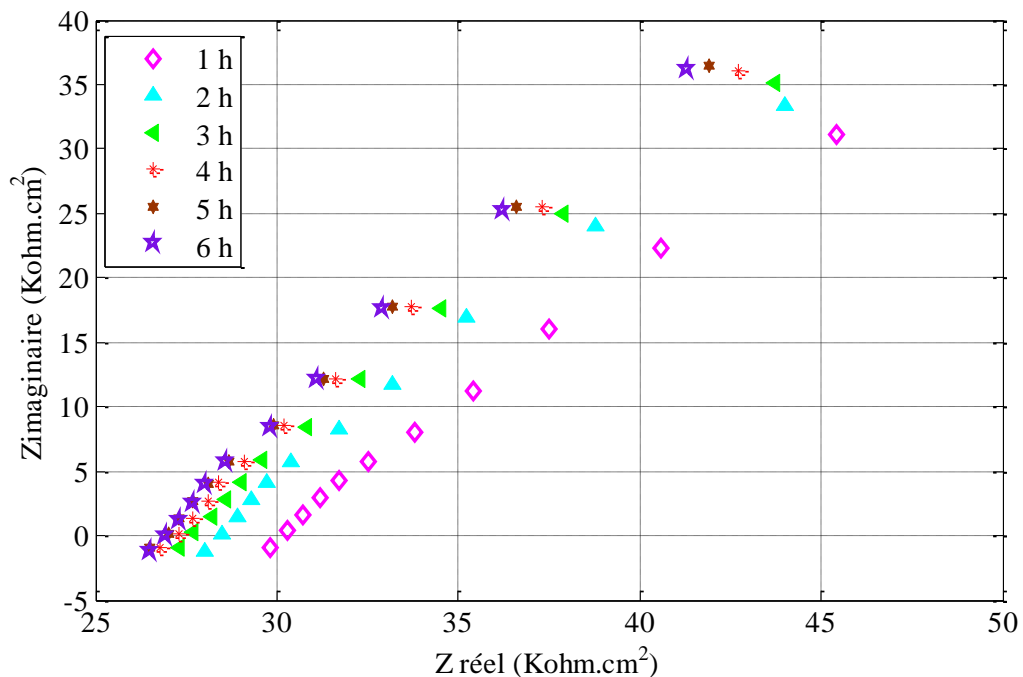
Le plan de Nyquist de système électrochimique étudié représente un demi-cercle capacitif incomplet aux hautes fréquences caractéristiques pour un processus de transfert de charge et qui est représenté par une capacité de double couche  $C_{dc}$  une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et une résistance très faible de la solution  $R_s$ .

La figure II. 4 représente la totalité des courbes d'impédance obtenus à partir des courbes de  $Z$  imaginaire en fonction  $Z$  réel à différents temps d'immersion de l'électrode de travail en acier carbonique XC70 dans le milieu constitué de 70 % l'eau de nappe albienne et 30 % l'eau de gisement (70A-30G).



**Figure II. 4:** Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert à milieu (70A-30G).

Pour une meilleure lecture des courbes d'impédance obtenues, ces dernières sont zoomées dans le domaine des hautes fréquences (figure II. 5).

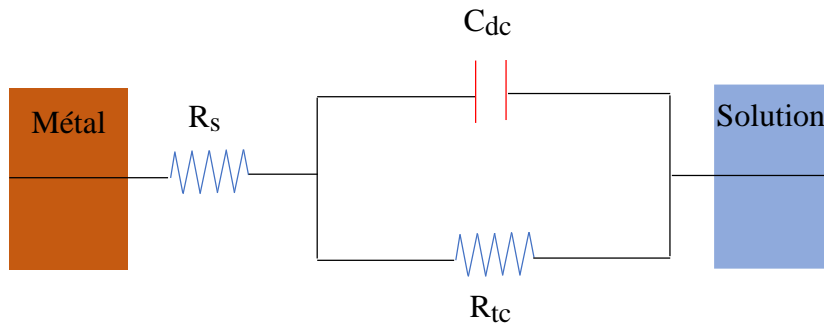


**Figure II. 5:** Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences pour des temps différents d'immersion en circuit ouvert à milieu (70A-

Les courbes d'impédance ont sensiblement la même allure générale pour tous les temps d'immersion.

## II. 6. Circuit équivalent de Randles :

Le circuit équivalent de Randles du système électrochimique étudié (70A-30G) inclut une capacité de double couche  $C_{dc}$  reliée en parallèle avec une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , les deux éléments étant en série avec une résistance de solution  $R_s$  (Figure II. 6).



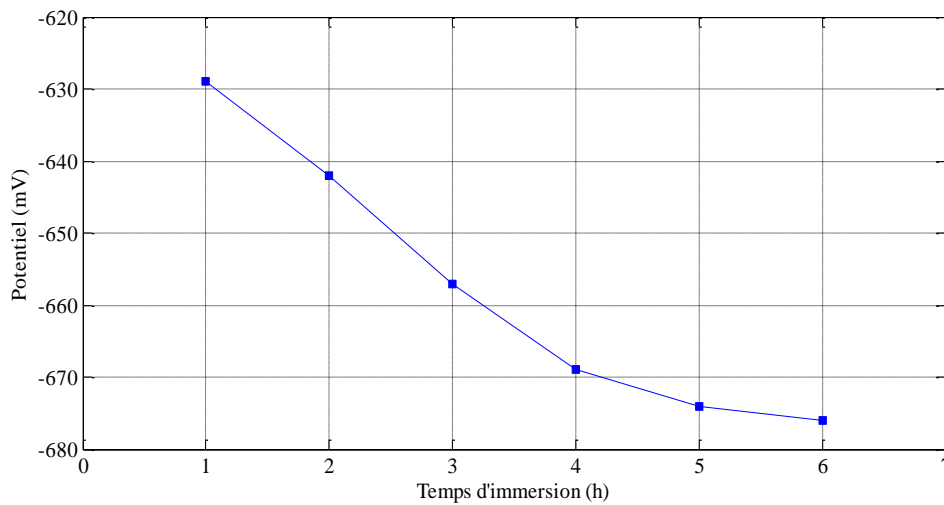
*Figure II. 6: Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.*

Le tableau II. 3 regroupe quelques paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique de la figure II. 4.

*Tableau II. 3: Paramètres électrochimiques tirés de SIE de la figure II. 4.*

t(h)	$E_{eq}(mV)$	$R_s(K\Omega \cdot cm^2)$	$R_{tc}(K\Omega \cdot cm^2)$	$C_{dc}(F \cdot cm^{-2})$
1	-629	0.016	5.307	$1.895 \cdot 10^{-4}$
2	-642	0.0308	5.4	$1.862 \cdot 10^{-4}$
3	-657	0.03289	5.792	$1.736 \cdot 10^{-4}$
4	-669	0.03437	5.997	$1.677 \cdot 10^{-4}$
5	-674	0.0313	5.912	$1.701 \cdot 10^{-4}$
6	-676	0.03781	6.822	$2.332 \cdot 10^{-4}$

La figure II. 7 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.



**Figure II. 7:** Relation entre le potentiel et le temps d'immersion.

Selon l'allure de la courbe (Figure II. 7), nous notons une diminution du potentiel en fonction du temps d'immersion, cela peut expliquer il y a une attaque du métal.

## II. 7. Calcul d'épaisseur :

### II. 7. 1. Estimation de l'épaisseur du précipité :

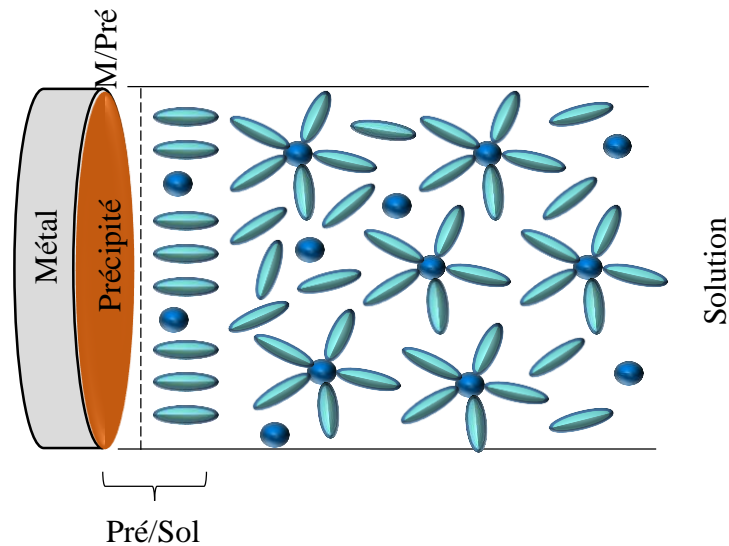
Le temps d'immersion du métal dans la solution est l'objet de notre étude qui a été choisi d'une façon à obtenir une formation d'une couche plus au moins détectable par impédancemétrie électrochimique, après un certain nombre d'essais, la capacité totale a été mesurée chaque une heure pendant une période de 6 heures.

### II. 7. 2. Interface *Métal/solution* :

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution il se produit une distribution de charges à l'interface qui dépend de nombreux paramètres entre autre :

- ✓ Propriétés électroniques du métal;
- ✓ Adsorption de molécules d'eau;
- ✓ Chimisorption d'anions;
- ✓ Chimisorption de molécules organiques.

La figure II. 8 représente schématiquement la double couche électrochimique.



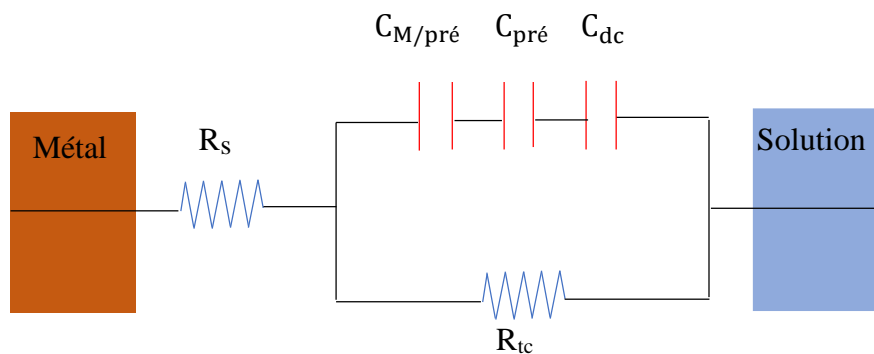
*Figure II. 8: Schématisation de l'interface métal/solution.*

### II. 7. 3. Analogie électrique de l'interface métal/solution :

Le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est constitué de l'association de trois capacités couplées en série à savoir :

- La capacité de l'interface métal/précipité ;
- L'interface précipité/précipité ;
- L'interface précipité/solution.

Ces trois capacités sont en parallèle avec la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , le tout étant en série avec la résistance de solution  $R_s$  (Figure II. 9), La capacité résultant dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.



*Figure II. 9: Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.*

La capacité totale mesurée par impédancemétrie électrochimique peut être considérée comme étant approximativement égale à la somme de trois termes comme illustré par l'équation (II. 1) suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

$C_{M/pré}$ : est la capacité de l'interface métal/précipité qui est généralement négligeable ;

$C_{pré}$ : est la capacité de la couche du précipité ;

$C_{dc}$ : est la capacité de l'interface précipité/solution, appelée aussi double couche diélectrique, ou capacité de Helmholtz.

D'après la littérature scientifique [21] et d'après les résultats obtenus dans le (tableau II. 3), la valeur de la capacité de la double couche diélectrique  $C_{dc}$ , est compris entre  $1.677 \cdot 10^{-4}$  et  $2.332 \cdot 10^{-4}$  F.cm<sup>-2</sup> ces valeurs sont très grandes comparant avec celles de la capacité de la couche du précipité [22] ce qui permet d'écrire :

$$C_{pré} \ll C_{dq} \quad (\text{II. 2})$$

D'où cette capacité du double couche diélectrique  $C_{dc}$  peut être négligée dans l'équation (II. 1) et on obtient,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \quad (\text{II. 3})$$

La valeur de la capacité totale C peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous permet d'obtenir l'impédance équivalente du précipité, l'impédance du circuit de la (figure II. 10) est donnée donc par :

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \quad (\text{II. 4})$$

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \left( \frac{1 - i\omega R_{tc} C}{1 - i\omega R_{tc} C} \right) \quad (\text{II. 5})$$

Ou encore :

$$Z_{\text{éq}} = R_s + \frac{R_{\text{tc}}}{1 + \omega^2 C^2 R_{\text{tc}}^2} - i \frac{\omega C R_{\text{tc}}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{\text{tc}}^2} \quad (\text{II. 6})$$

Les parties real est imaginaire de cette impédance sont données par :

$$Z_r = R_s + \frac{R_{\text{tc}}}{1 + (i\omega R_{\text{tc}} C)^2} \quad (\text{II. 7})$$

$$Z_{\text{im}} = - \frac{\omega C R_{\text{tc}}^2}{1 + (i\omega R_{\text{tc}} C)^2} \quad (\text{II. 8})$$

A haute fréquence on a :

$$(i\omega R_{\text{tc}} C)^2 \gg 1$$

D'où on peut obtenir la capacité à partir de la relation de l'impédance imaginaire (ou la réactance électrique capacitive) équation II. 8 (en négligeant  $R_s$ ).

$$Z_{\text{im}} = \frac{1}{\omega C} \quad (\text{II. 9})$$

$$C = \frac{1}{\omega Z_{\text{im}}} \quad (\text{II. 10})$$

La forme logarithmique de l'équation II. 10 peut être écrite comme suit :

$$\log C = - \log \omega - \log Z_{\text{im}} \quad (\text{II. 11})$$

Ou encore :

$$\log Z_{\text{im}} = - \log C - \log 2\pi - \log f \quad (\text{II. 12})$$

La valeur de la capacité totale  $C$  est donc peut être extraire du fitting de la courbe suivante :

$$\log Z_{\text{éq}} = f(\log f) \quad (\text{II. 13})$$

L'épaisseur de la couche du précipité formée peut être estimée on fait appelle à la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel que indiqué dans la relation II. 4 suivantes :

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \quad (\text{II. 14})$$

Avec :

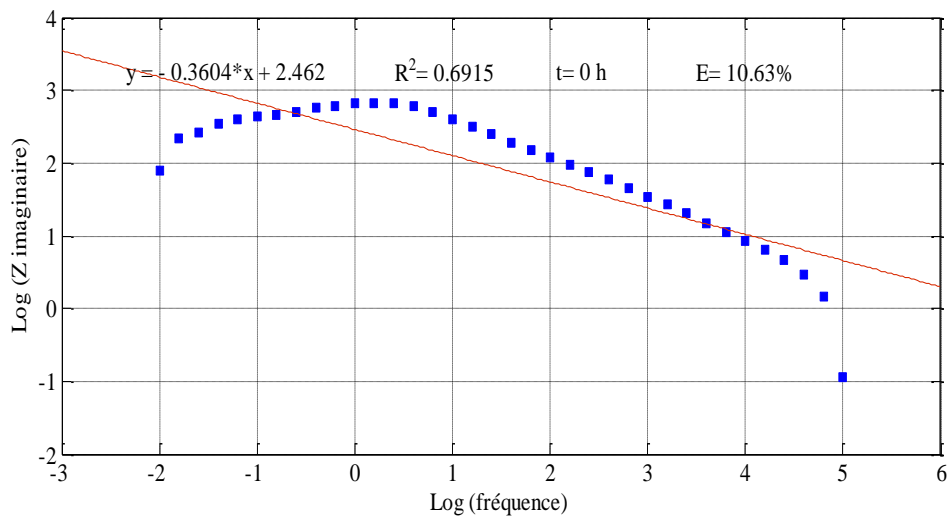
$d$ : est l'épaisseur de la couche du précipité ;

$\epsilon$ : est la constante diélectrique du sulfate de calcium (5.6) ;

$\epsilon_0$ : est la primitivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ) ;

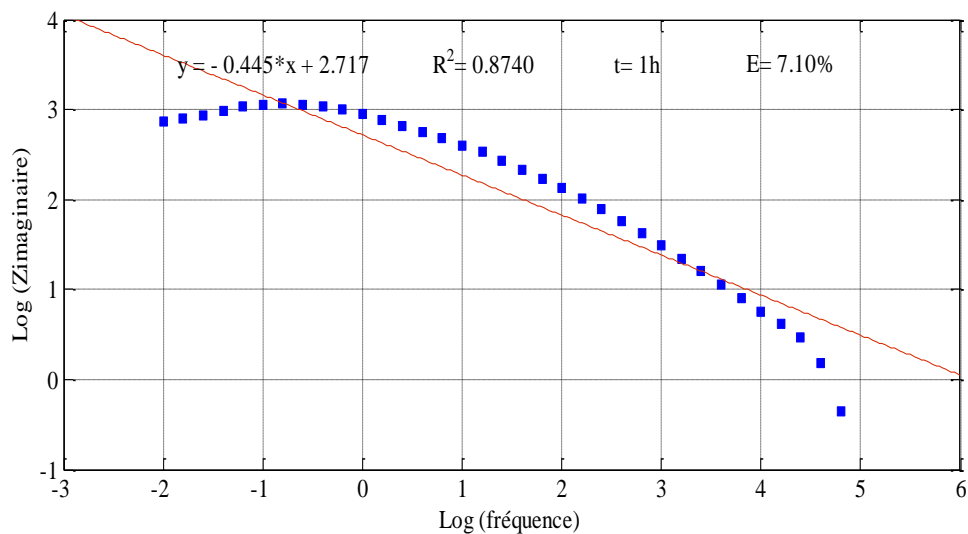
$S$ : est la partie de la surface de l'électrode exposée à la solution ( $0.0707 \text{ cm}^2$ ).

Le tracé de la relation II. 12 au début d'immersion de l'électrode dans la solution est représenté dans la figure II. 10.



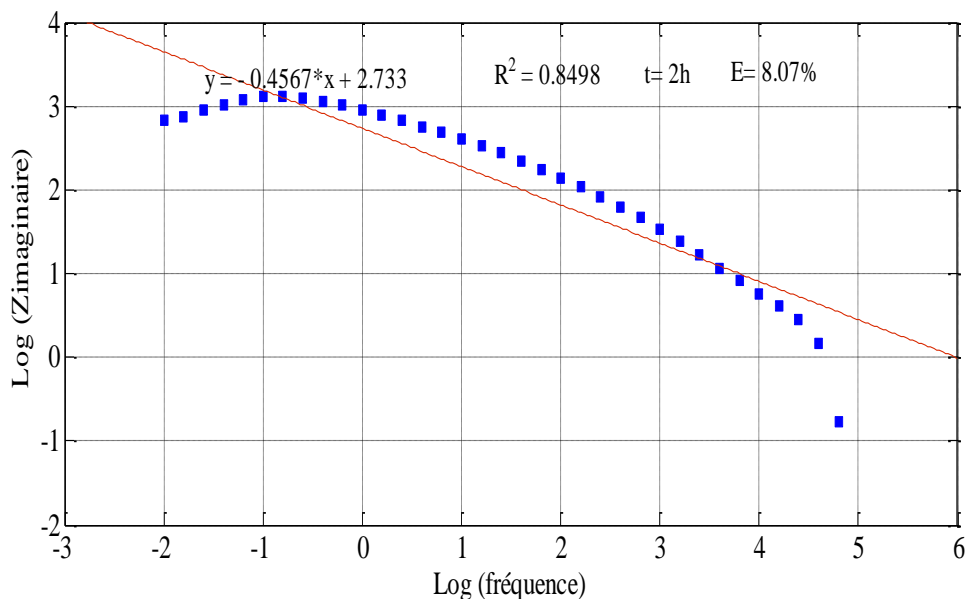
**Figure II. 10:** Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au début d'immersion (échelle logarithmique).

De même, on obtient la même allure de la courbe de la figure II. 10, pour un temps d'immersion égale à une heure (figure II. 11).

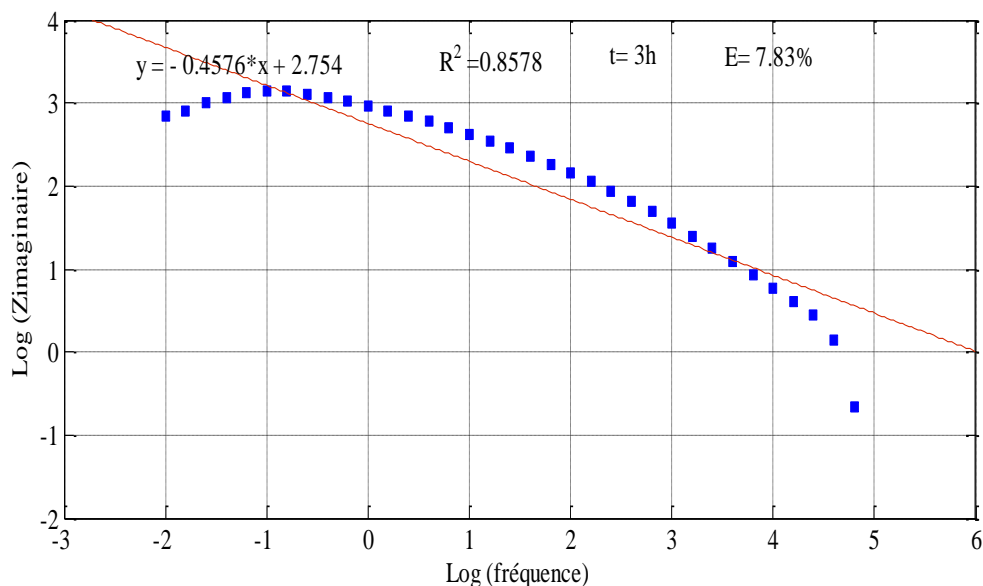


**Figure II. 11:** Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique).

La figure II. 12 représente la variation de logarithme de l'impédance imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence pour un temps d'immersion égale à 2 heures.

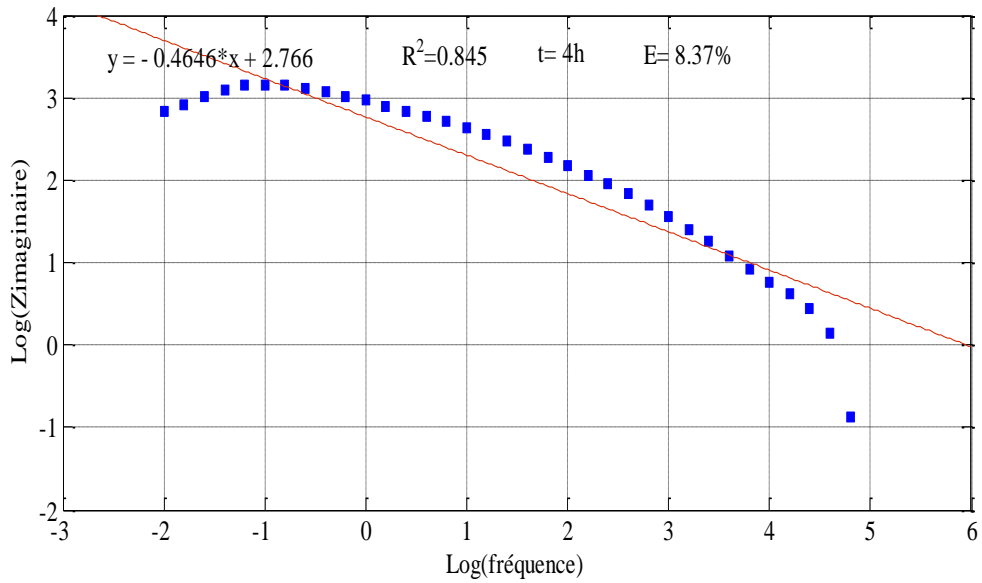


**Figure II. 12:** Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 2h d'immersion (échelle logarithmique).



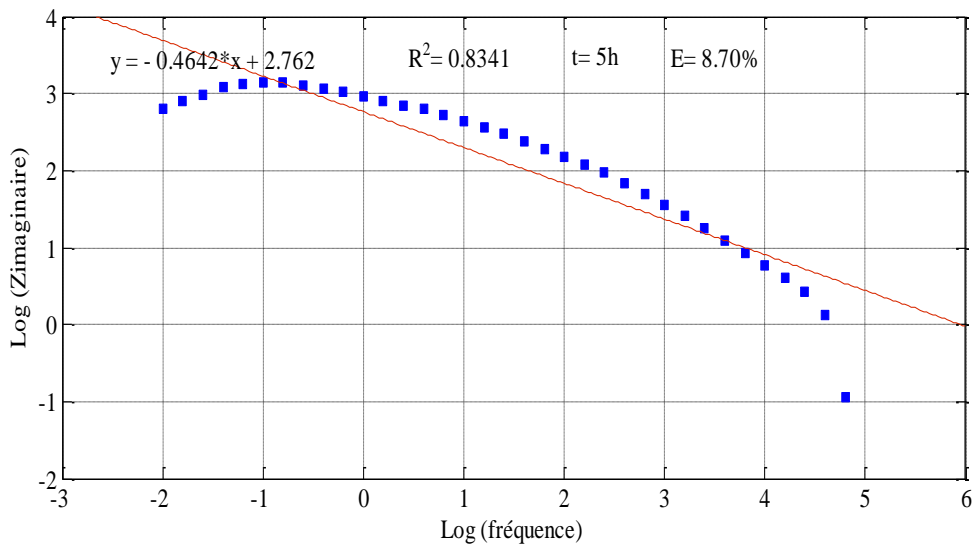
**Figure II. 13:** Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 3h d'immersion (échelle logarithmique).

Pour un temps d'immersion égale à 3 heures, le fitting de la courbe du logarithme de l'impédance imaginaire en fonction du logarithme la fréquence donne une ligne droite comme il est indiqué dans la figure II. 13.



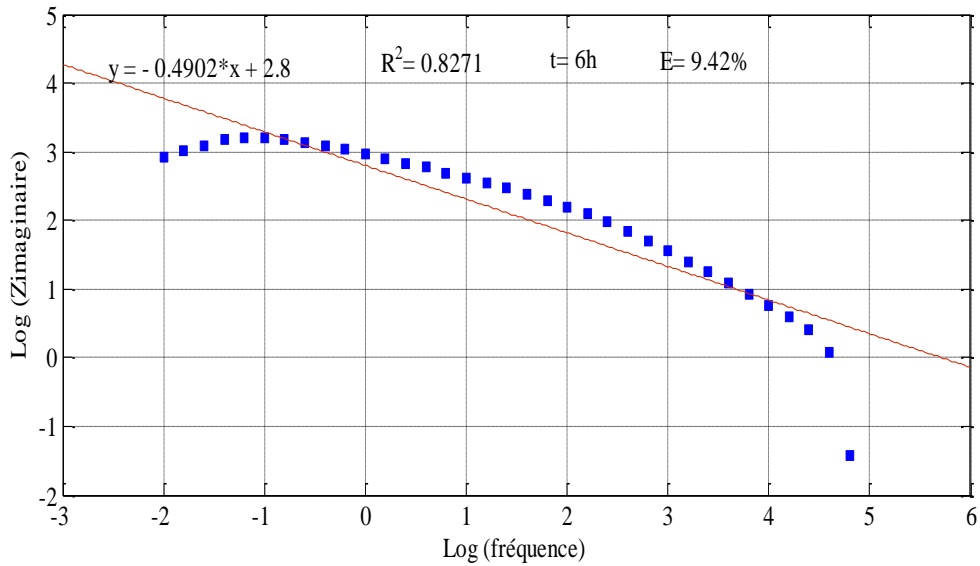
**Figure II. 14:** *Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 4h d'immersion (échelle logarithmique).*

D'une façon identique en ajustant les points expérimentaux de la courbe de l'impédance imaginaire en fonction de la fréquence on obtient une ligne droite tel que présenté dans la figure II.14.



**Figure II. 15:** *Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 5h d'immersion (échelle logarithmique).*

De même les courbes des figures II. 15 et II. 16 représentent le fitting des points expérimentaux obtenus après 5 et 6 heures d'immersion.



**Figure II. 16:** Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 6h d'immersion (échelle logarithmique).

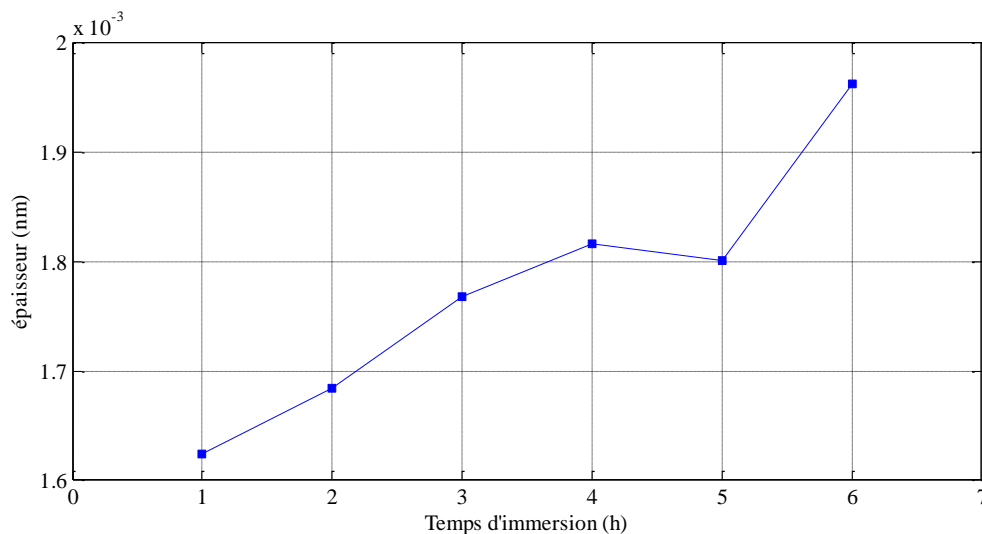
Le tableau II. 4 représente Les différents paramètres obtenus à partir des courbes de fitting de logarithme Z imaginaire en fonction logarithme fréquence à différents temps d'immersion de l'électrode de travail en acier carbonique XC70 dans le milieu (70A-30G).

**Tableau II. 4:** Les différents paramètres obtenus du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion (échelle logarithmique).

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	E%	d(nm)
0	$y = 2,4615 - 0,3604x$	0,6915	$3,88927 \cdot 10^{-5}$	10,36	0,00090072
1	$y = 2,7174 - 0,4450x$	0,874	$2,15578 \cdot 10^{-5}$	7,10	0,00162364
2	$y = 2,7334 - 0,4567x$	0,8498	$2,07758 \cdot 10^{-5}$	8,07	0,00168458
3	$y = 2,7543 - 0,4567x$	0,8578	$1,98184 \cdot 10^{-5}$	7,83	0,00176763
4	$y = 2,7662 - 0,4646x$	0,845	$1,92827 \cdot 10^{-5}$	8,37	0,00181673
5	$y = 2,7625 - 0,4642x$	0,8341	$1,94477 \cdot 10^{-5}$	8,70	0,00180132
6	$y = 2,7998 - 0,4902x$	0,8271	$1,78471 \cdot 10^{-5}$	9,42	0,00196287

E% représente l'erreur absolue.

La figure II. 17 représente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'immersion. Cette allure indique qu'il y a une augmentation de l'épaisseur du film de précipité de sulfate de calcium sur la surface d'un acier au carbone de type XC70.



**Figure II. 17:** *Corrélation entre l'épaisseur et le temps*



(a) *Photo d'électrode avant immersion*



(b) *Photo d'électrode après 6h d'immersion dans 70A/30G eau Albien/Gisement*

**Figure II.18:** *Photo d'électrode de travail avant et après d'immersion.*

La figure II. 18 représente l'électrode de travail avant et après immersion, il y a une formation de dépôt sur la surface de l'électrode, ce là est bien observée dans la figure II. 19b.

## **II. 8. Calcul du Constant diélectrique mixte :**

L'adaptation de la formule proposée par Hartshorn, Megson et Rushton [19] à la formation d'une couche de quatre constituants nous donne le constant diélectrique mixte pour une couche composée, en plus de l'eau et de l'air, de deux phases solides, est donné par :

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_a^{\phi_a} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (\text{II. 15})$$

Où  $\phi$  représente la fraction volumique de chacune des composantes, et les indices  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $a$  et  $e$  correspondant à la phase solide de sulfate calcium, carbonate de calcium, l'air et l'eau respectivement.

Si on prend la constante diélectrique de l'air égal à 1, la relation (II 15) devient :

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (\text{II. 16})$$

Tenant encore en compte une faible teneur en eau et en carbonate de calcium dans le précipité, on obtient,

$$\phi_{CaSO_4} = 1 - \phi_e - \phi_{CaCO_3} \approx 1 \quad (\text{II. 17})$$

Un réarrangement de l'équation (II. 16) donne l'équation modifiée de Brasher et Kingsbury [20] suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (\text{II. 18})$$

Multipliant l'équation (II. 18) par  $(\varepsilon_0 S)/d$  :

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} = \varepsilon_e^{\phi_e} \frac{\varepsilon_0 S}{d} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (\text{II. 19})$$

Considérons que les différentes composantes de la couche ont la même épaisseur, on obtient :

$$C_0 = \varepsilon_e^{\phi_e} C \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (\text{II. 20})$$

Ou encore:

$$\log C_0 = \phi_e \log \varepsilon_e + \log C + \phi_{CaCO_3} \log \varepsilon_{CaCO_3} \quad (\text{II. 21})$$

D'où on obtient la fraction volumique de la deuxième phase solide dans le précipité :

$$\phi_{CaCO_3} = \frac{\left| \log \frac{C_0}{C} \right| - \phi_e \log \varepsilon_e}{\log \varepsilon_{CaCO_3}} \quad (\text{II. 22})$$

La fraction de volume d'eau absorbée  $\phi_e$  dans le précipité peut aussi être calculée par l'adaptation du modèle de Castela [23] donné par la relation (II. 23) suivante,

$$\phi_e = \frac{|C_0 - C|}{C_e} \quad (\text{II. 23})$$

Avec  $C_e$  est calculée à partir de l'équation (II. 24), en prenant  $\varepsilon_e = 78.3$ ,  $C_0$  la capacité obtenue par extrapolation de la relation  $C^{-1} = f(t)$  22.3617096  $\mu\text{F}$  et  $C$  la capacité à différents temps d'immersion. L'épaisseur  $d$  est calculée en prenant  $\varepsilon$  égale à 5.6.

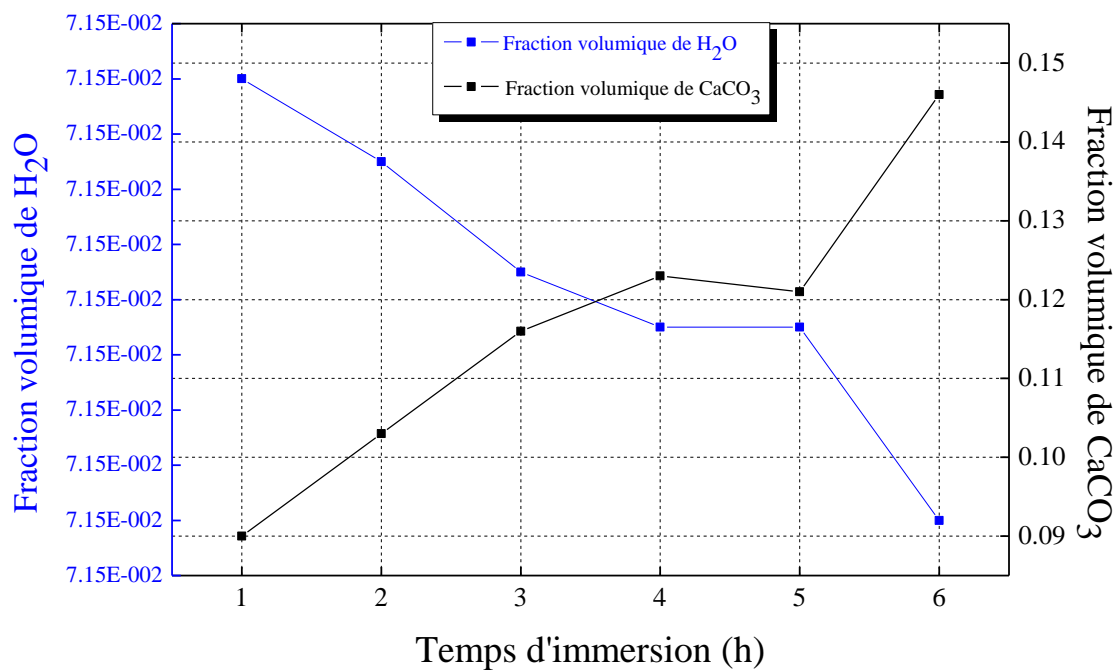
$C_0 = 22.3617096 \mu\text{F}$  est calculé à partir du fitting de la relation.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + At \quad R^2 = 0.8887 \quad (\text{II. 24})$$

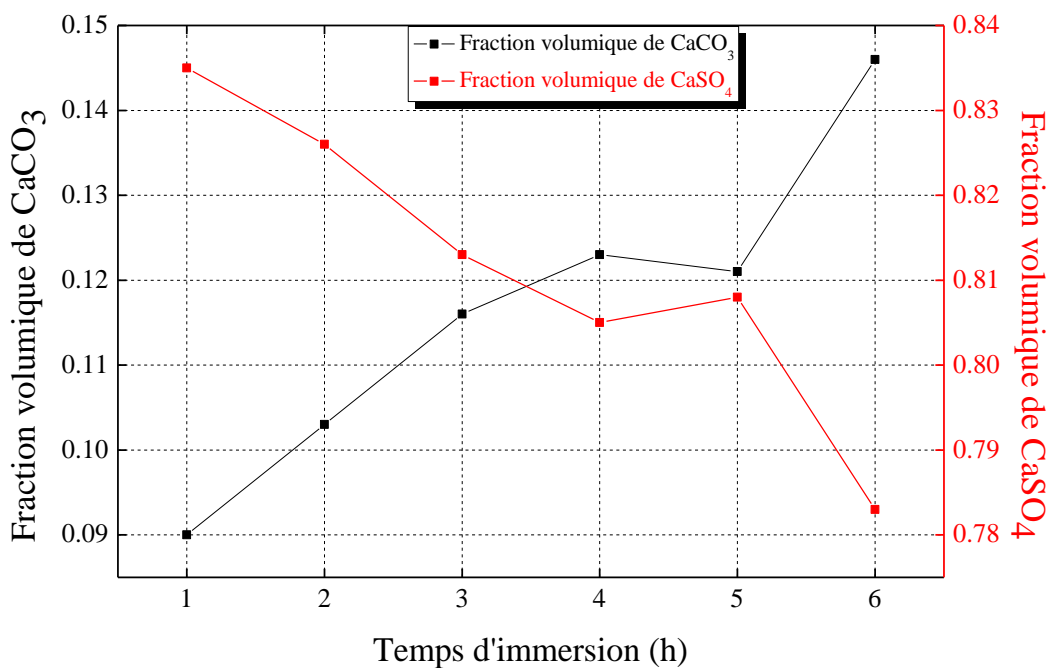
$$C_e = \frac{\varepsilon_e \varepsilon_0 S}{d} \quad (\text{II. 25})$$

**Tableaux II. 5:** fraction volumique de l'eau  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaSO}_4$ .

t (h)	$\phi_e$	$\phi_{\text{CaCO}_3}$	$\phi_{\text{CaSO}_4}$
1	0.071519722	0.09	0.835
2	0.071519719	0.103	0.826
3	0.071519715	0.116	0.813
4	0.071519713	0.123	0.805
5	0.071519713	0.121	0.808
6	0.071519706	0.146	0.783

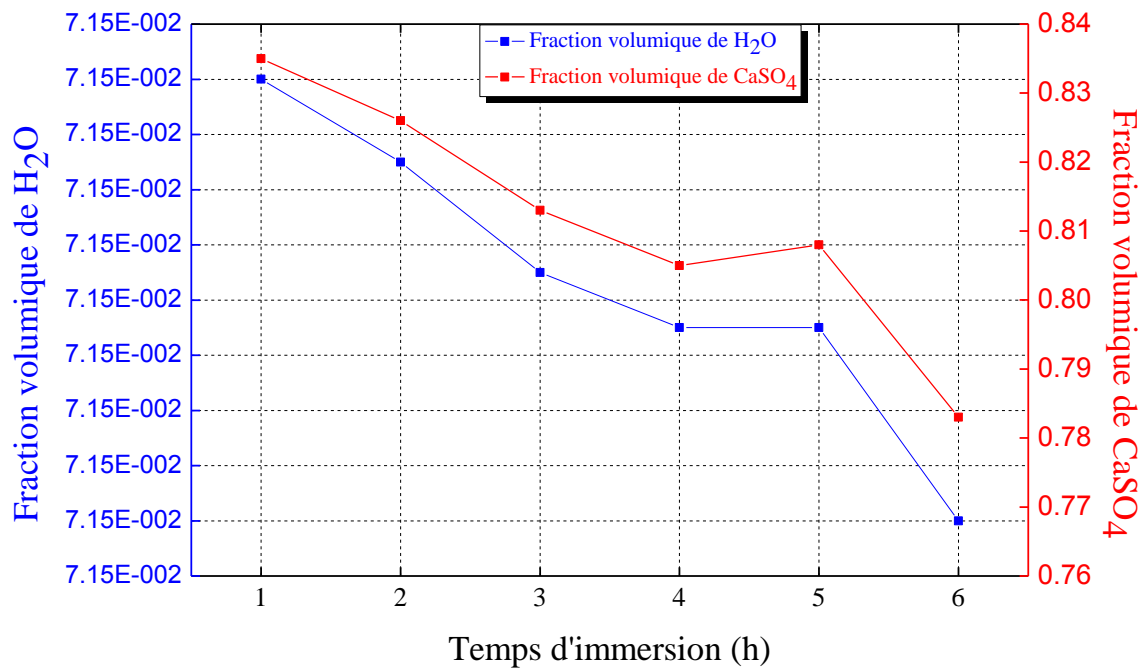


*Figure II. 19 : variation de fraction volumique de H<sub>2</sub>O et fraction volumique de CaCO<sub>3</sub> en fonction du temps d'immersion.*



*Figure II. 20 : variation de fraction volumique de CaCO<sub>3</sub> et fraction volumique de CaSO<sub>4</sub> en fonction du temps d'immersion.*

La fraction volumique de l'eau et du précipité de  $\text{CaCO}_3$  varie selon la relation II. 17 qui relie ces deux paramètres. La diminution de la fraction volumique de l'eau peut être expliquée par la formation du dépôt sulfate ou carbonate.



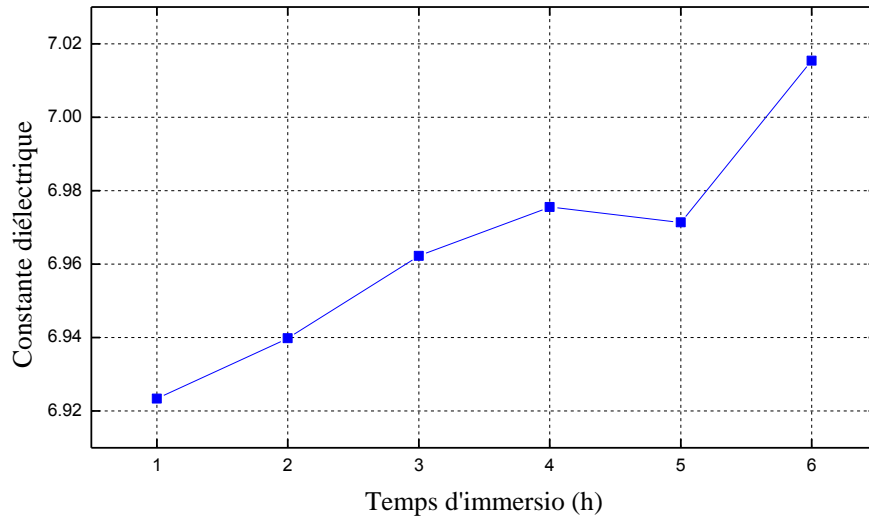
**Figure II. 21 :** Courbe de fraction volume de  $\text{H}_2\text{O}$  et fraction volume de  $\text{CaSO}_4$  en fonction du temps d'immersion.

Au fur à mesure que le précipité de sulfate de calcium se forme, il y a eu lieu pénétration de molécule d'eau dans le précipité.

L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps, calculée à partir de la relation (II. 16), d'immersion est regroupée dans le tableau suivant :

**Tableaux II. 6 :** L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps.

t (h)	$\varepsilon_e^{\phi_e}$	$\varepsilon_{\text{CaSO}_4}^{\phi_{\text{CaSO}_4}}$	$\varepsilon_{\text{CaCO}_3}^{\phi_{\text{CaCO}_3}}$	$\varepsilon$
1	1,36597048	1,202542723	4,214777695	6,923353417
2	1,365970463	1,225150561	4,146823077	6,939789198
3	1,365970441	1,256650893	4,05596232	6,962253906
4	1,365970427	1,275655191	4,00318009	6,975570395
5	1,365970432	1,269659669	4,019672184	6,971388079
6	1,365970388	1,333929894	3,850127817	7,015351522



**Figure II. 22 :** variation de la capacité et du constant diélectrique en fonction du temps d'immersion.

Nous notant une augmentation de la constante diélectrique, selon la relation II. 14.

La capacité de la couche du précipité est donc calculée en utilisant la relation (II. 26) suivante,

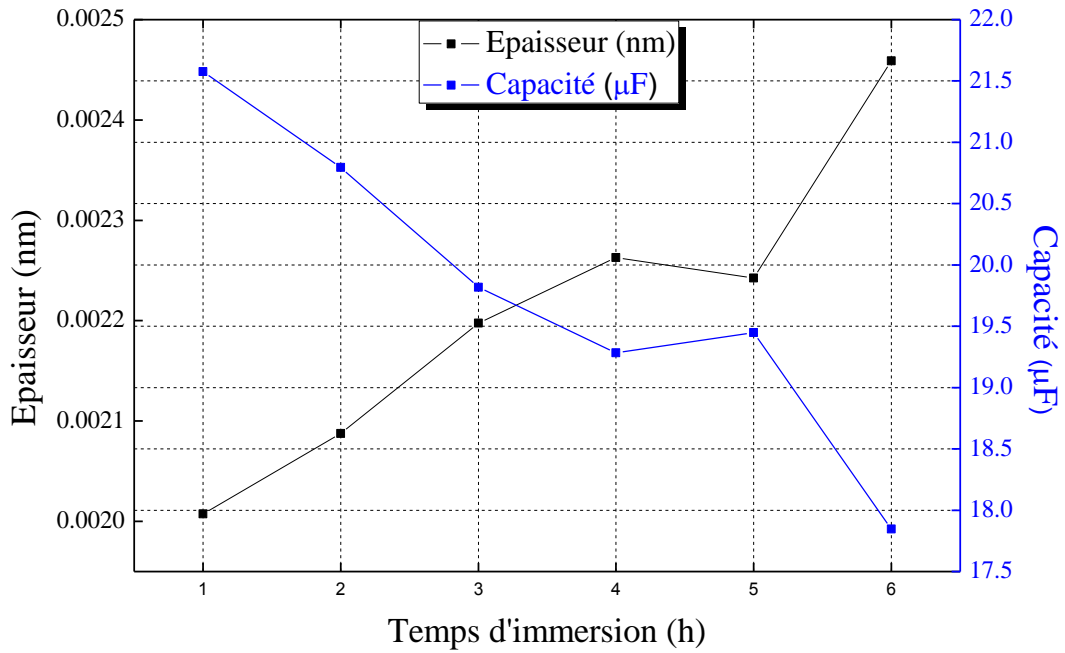
$$d = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{C} \quad (\text{II. 26})$$

**Tableau II. 7:** diamètre du précipité calculé à partir  $\epsilon = 5.6$  et précipité mixte

t (min)	$\epsilon$	C (F)	d (nm) **	d (nm)*	$\Delta d$
1	6,923353417	2,15758E-05	0,002007333	0,001623644	0,000383688
2	6,939789198	2,07954E-05	0,002087609	0,001684577	0,000403032
3	6,962253906	1,98184E-05	0,002197621	0,001767628	0,000429993
4	6,975570395	1,92827E-05	0,00226299	0,001816732	0,000446258
5	6,971388079	1,94477E-05	0,002242447	0,00180132	0,000441127
6	7,015351522	1,78471E-05	0,002458965	0,001962867	0,000496098

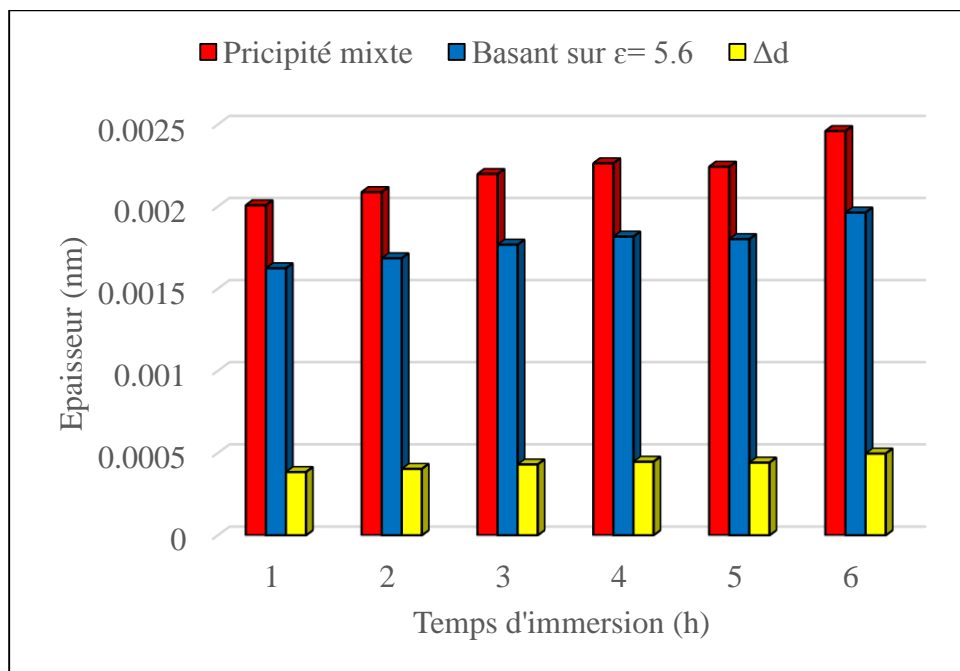
\*Calculée en se basant sur  $\epsilon = 5.6$

\*\*Calculée en se basant sur le précipité mixte



**Figure II. 23 :** variation de l'épaisseur et la capacité en fonction du temps d'immersion.

D'après la figure II. 23, on peut constater qu'il y a une augmentation de l'épaisseur, cette augmentation est simultanée avec une diminution de la valeur de la capacité, ce là est vérifié par la relation II. 14.



**Figure II. 24:** Comparaison de l'épaisseur du précipité calculé par la méthode de l'épaisseur mixte et celle en se basant sur  $\epsilon= 5,6$ .

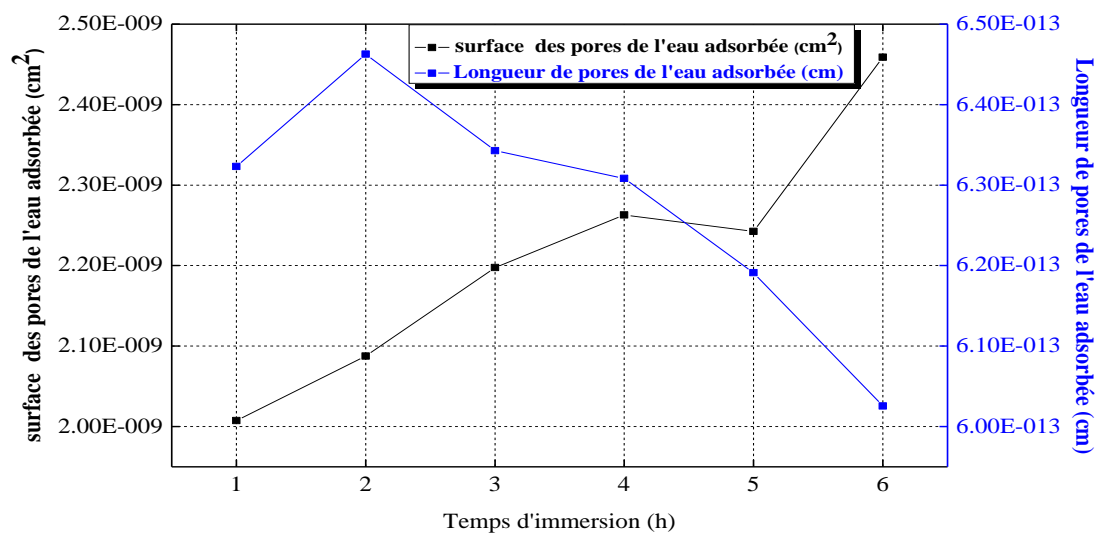
La surface totale des pores de l'eau adsorbée est donné par,

$$S_p = \frac{\rho d}{R_p} \quad (\text{II. 27})$$

Où  $\rho$  est la résistivité de la solution dans les pores,  $d$  la longueur de pores (l'épaisseur de la couche du précipité)  $R_p$  la résistance des pores (la résistance de transfert de charges)  $R_p$ , augmente lorsque la solution pénètre dans la couche du précipité et remplit les pores. L'augmentation de la résistance  $R_p$  en fonction du temps peut être liée à l'augmentation de totale des pores  $S_p$  qui peut être expliquée par l'augmentation du nombre de pores remplis ou une augmentation de leur région si délaminage.

**Tableaux II. 8 :** Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité.

t (h)	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	d(cm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$
1	23.65	$2,00733 \cdot 10^{-9}$	75079,58	$6,32308 \cdot 10^{-13}$
2	23.65	$2,08761 \cdot 10^{-9}$	76395,27	$6,4627 \cdot 10^{-13}$
3	23.65	$2,19762 \cdot 10^{-9}$	81941,01	$6,34282 \cdot 10^{-13}$
4	23.65	$2,26299 \cdot 10^{-9}$	84841,20	$6,30822 \cdot 10^{-13}$
5	23.65	$2,24245 \cdot 10^{-9}$	85661,74	$6,19108 \cdot 10^{-13}$
6	23.65	$2,45897 \cdot 10^{-9}$	96512,70	$6,02558 \cdot 10^{-13}$



**Figure II. 25:** Longueur de pores de l'eau adsorbée et surface des pores de l'eau adsorbée en fonction du temps d'immersion.

## II. 9. Calcul thermodynamique

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique ou des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas l'adsorption en solution :

$$\theta_e = \frac{\theta_0 K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (II. 28)$$

$C_e$ : Représente la concentration des molécules d'eau adsorbées exprimée en mol/l.

$\theta_e$ : Représente la fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau.

$\theta_0$ : Représente la capacité maximale d'adsorption.

$K_{ads}$ : Représente la constante de Langmuir, constante à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude.

On écrit l'équation (II. 28) sous la forme linéaire comme suit :

$$\frac{C_e}{\theta_e} = \frac{1}{\theta_0 K_{ads}} + \frac{C_e}{\theta_e} \quad (II. 29)$$

On peut alors déduire respectivement  $\theta_0$  et  $K_{ads}$  à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes suivant,

$$\frac{C_e}{\theta_e} = f(C_e) \quad (II. 30)$$

La fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau  $\theta_e$  peut se calculer en divisant la surface des pores de l'eau adsorbée sur la surface totale ( $7,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ ), équation II. 31

$$\theta_e = \frac{S_p}{S_T} \quad (II. 31)$$

Selon le modèle de l'isotherme de Langmuir, la fraction recouverte de la surface " $\theta_e$ " est proportionnelle à la concentration des molécules d'eau adsorbées exprimée en *mol/l*. Cette concentration est calculée comme suit,

$$\phi_e = \frac{V_e}{V_T} = \frac{\phi_e S_T d}{S_T d} \quad (II.32)$$

d, l'épaisseur de couche du précipité

$$n_e = \frac{m_e}{M_e} = \frac{\rho \phi_e S_T d}{M_e} \quad (\text{II.33})$$

$M_e$  et  $\rho$  sont respectivement la masse molaire et masse volumique de l'eau,

$$C_e = \frac{n_e}{V_T} = \frac{\rho \phi_e S_T d}{M_e V_T} = \frac{\phi_e}{M_e} \quad (\text{II.34})$$

Le tracé de  $C_e/\Theta_e$  en fonction de  $C_e$  donne après fitting au point d'intersection avec l'axe y la valeur suivante,

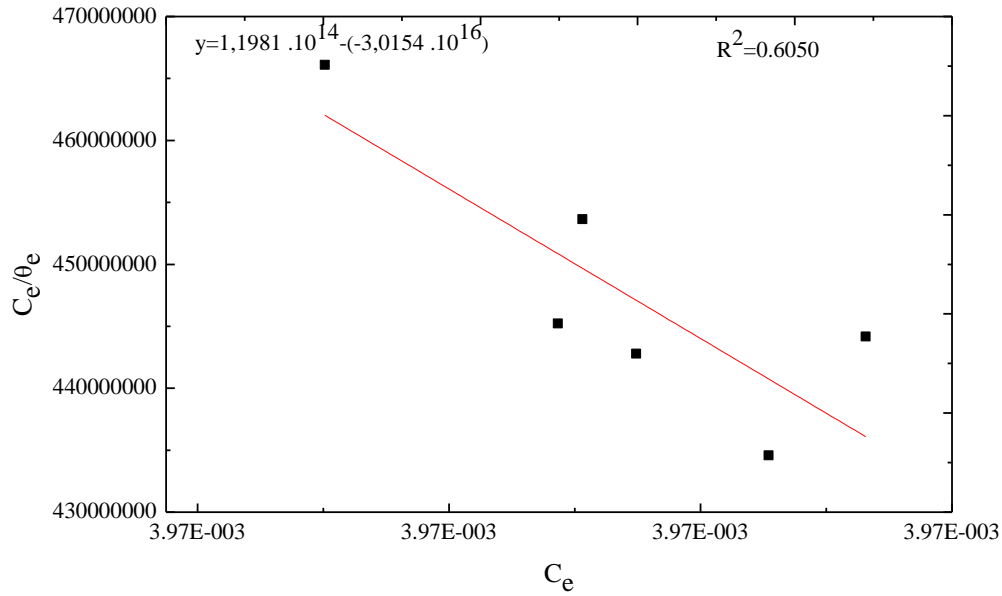
$$\text{Intersection avec l'axe } y = \frac{1}{\theta_0 K_{\text{ads}}}$$

$\theta_0$  est calculée à partir de la pente.

D'où, on obtient la constante d'équilibre de la réaction de l'adsorption des molécules d'eau sur le surface du précipité,  $K_{\text{ads}}$ .

**Tableau II. 9:** paramètre de la relation de Langmuir.

$C_e$ (mol/l)	$S_P$ (m <sup>2</sup> )	$\Theta_e = S_P / S_T$	$C_e / \Theta_0$
0,003973318	$6,32308 \cdot 10^{-13}$	$8.94544 \cdot 10^{-12}$	444172673.5
0,003973318	$6,4627 \cdot 10^{-13}$	$9.14295 \cdot 10^{-12}$	434576977
0,003973317	$6,34282 \cdot 10^{-13}$	$8.97337 \cdot 10^{-12}$	442790103.8
0,003973317	$6,30822 \cdot 10^{-13}$	$8.92441 \cdot 10^{-12}$	445218825.6
0,003973317	$6,19108 \cdot 10^{-13}$	$8.75869 \cdot 10^{-12}$	453642869.6
0,003973317	$6,02558 \cdot 10^{-13}$	$8.52456 \cdot 10^{-12}$	466102501.7



**Figure II. 26:** isotherme d'adsorption de Langmuir.

$$y = 1,1981 \cdot 10^{14} - (-3,0154 \cdot 10^{16}) \quad R^2 = 0.6050$$

L'enthalpie libre d'absorption des molécules d'eau sur la surface du précipité  $\Delta G_{ads}^0$  est calculée à partir de la relation suivante II. 34.

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln 55.5 K_{ads} \quad (\text{II. 35})$$

On tire de courbe précédente,

$$\frac{1}{\theta_0 K_{ads}} = 1,1981 \cdot 10^{14}$$

$$\frac{1}{K_{ads}} = 1,1981 \cdot 10^{14} \theta_0$$

$$\frac{1}{\theta_0} = 3,0154 \cdot 10^{16}$$

$$\theta_0 = 3.31675 \cdot 10^{-17}$$

$$K_{ads} = 251.6484434$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln 55.5 K_{ads} = -23.64726581 \text{ KJ/mol}$$

L'enthalpie d'adsorption est calculée de la relation suivante,

La chaleur d'adsorption  $\Delta H_{ads}^0$  est donnée par la formule de Clausius-Clapeyron suivante,

$$d\left(\frac{\ln C_e}{dT}\right) = \frac{-\Delta H_{ads}^0}{RT^2} \quad (\text{II. 36})$$

$$\ln C_e = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} \quad (\text{II. 37})$$

On peut déduire  $\Delta H_{ads}^0$  à partir de la pente du fitting de la courbe suivante

Le tracé la courbe  $\ln C_e = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (II. 38)

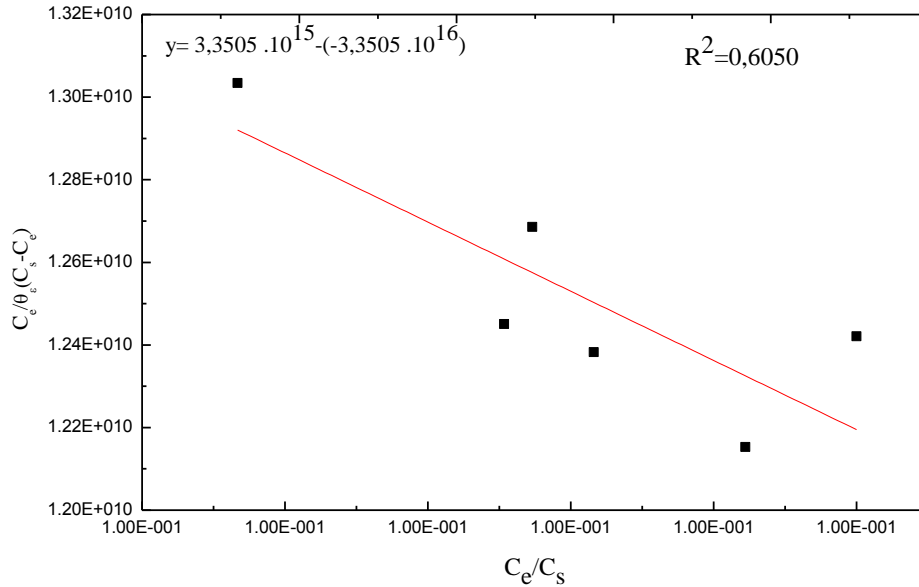
Isotherme selon le modèle de BET

$$\frac{C_e}{\theta_e C_s - C_e} = \frac{1}{K_{ads}} + C_s \quad (\text{II. 39})$$

$C_s$ : concentration de saturation (on suppose égale à 10 fois la plus grande concentration 0.039733179)

**Tableau II. 10:** paramètre de l'isotherme de BET.

$C_e / \theta_e (C_s - C_e)$	$C_e / C_s$
12420984421	0.1
12152647292	0.099999996
12382321681	0.099999991
12450239177	0.099999988
12685811806	0.099999989
13034236725	0.099999978



**Figure II. 27:** Courbe de l'isotherme de BET.

$$y = 3,3505 \cdot 10^{15} - (-3,3505 \cdot 10^{16}) \quad R^2 = 0,6050$$

$$\frac{1}{K_{\text{ads}}} = 3,3505 \cdot 10^{15}$$

$$K_{\text{ads}} = 2,99 \cdot 10^{-16}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln K_{\text{ads}} = 78,6 \text{ KJ/mol}$$

$$K_{\text{ads}} = \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT}\right)$$

$$\Delta H_{\text{ads}}^0 = 88,6 \text{ KJ}$$

La chaleur d'adsorption  $Q_{\text{ads}}$  est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  soit :

$$Q_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}}^0 = -88,6 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (\text{II. 40})$$

$$\Delta S_{\text{ads}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0 - \Delta G_{\text{ads}}^0}{T} = 0,033392208 \text{ KJ}$$

$\Delta G_{\text{ads}}^0$  Peut-être aussi estime de la relation suivante :

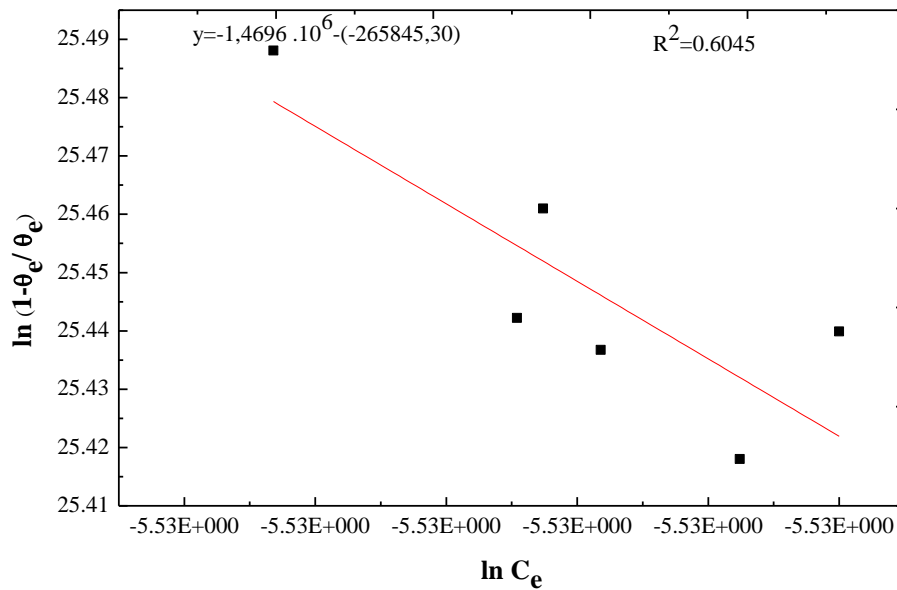
$$\ln\left(\frac{1-\theta_e}{\theta_e}\right) = \frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{\varphi} - \frac{RT \ln C_e}{\varphi} \quad (\text{II. 41})$$

$\varphi$  : Constante se pose de l'approche de la physique statistique,  
 $\Delta G_{\text{ads}}^0$  : est calculé directement pour chaque température en traçant

$$\ln\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) \text{ Vs } \ln C_e \quad (\text{II. 42})$$

**Tableau II. 11:** Valeur de  $C_e$  et  $\theta_e$  utilisé pour le calcul de  $\Delta G$ .

$\ln C_e$	$\ln\left(\frac{1-\theta_e}{\theta_e}\right)$
-5.5281538	25.43987775
-5.528153838	25.41803749
-5.528153891	25.4367603
-5.528153923	25.44223038
-5.528153913	25.46097473
-5.528154016	25.48807014



**Figure II. 28:** Courbe de  $C_e$  et  $\theta_e$  utilisé pour le calcul de  $\Delta G$

$$y = -1,4696 \cdot 10^6 \cdot (-265845,30) \quad R^2 = 0,6045$$

$$\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{\varphi} = -1,4696 \cdot 10^6$$

$$\frac{RT}{\varphi} = 265845,30$$

$$\phi = 0.009319601$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -13.65321478 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -13.65321478 = -RT55,5 K_{\text{ads}}$$

$$K_{\text{ads}} = 0.018117584$$

$$K_{\text{ads}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \quad (\text{II. 43})$$

**Tableau II. 12:** Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité.

T(K)	$\Delta G_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta H_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta S_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$Q_{\text{ads}}$ (Kj)
298	-23,6470	$3,4373 \cdot 10^{-06}$	0,0794	$-3,43731 \cdot 10^{-06}$
	78,6	88,6	0,0334	-88,6
	-13.6532	9.9372	0.0792	-9.9372

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

A l'issue de ce travail on peut conclure qu'on peut mesurer l'épaisseur de la couche d'un film de sulfate de calcium formée sur une surface d'un acier au carbone de type XC70.

Egalement on a aussi pu déterminer les fractions volumiques de chaque constituant à savoir:

- ✓ la fraction volumique d'eau ;
- ✓ la fraction volumique de carbonate de calcium ;
- ✓ la fraction volumique de sulfate de calcium selon un modèle modifié de Castela.

La surface totale de pores des molécules d'eau adsorbées sur le précipité.

Les fonctions thermodynamiques d'absorption des molécules d'eau sur la surface de précipité de sulfate calcium sont aussi calculées.

# *Bibliographie*

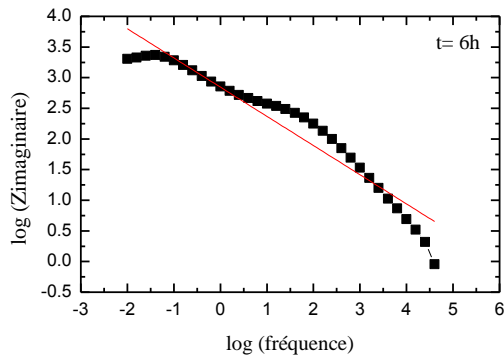
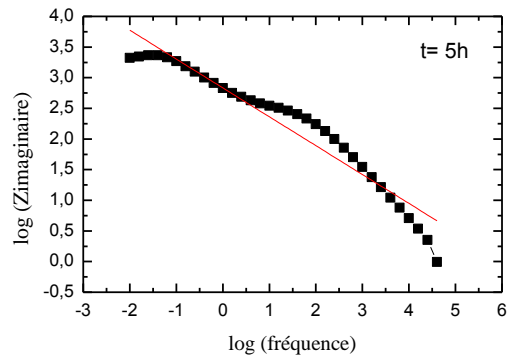
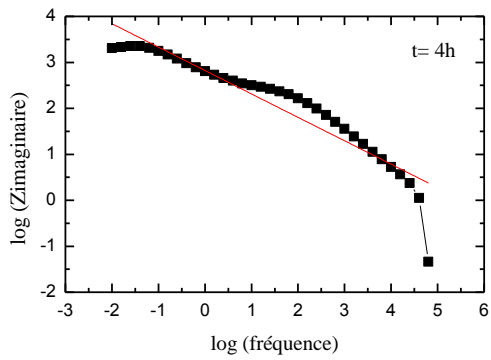
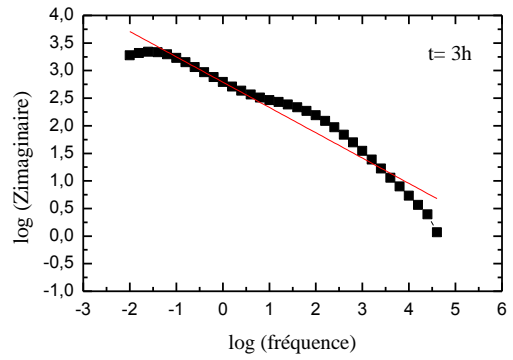
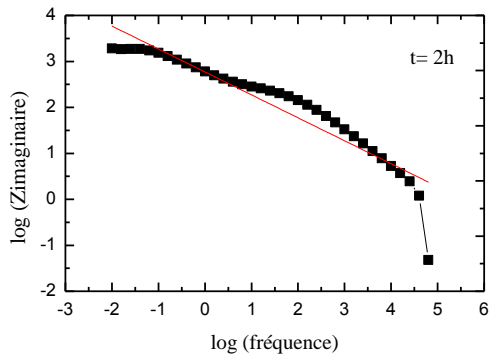
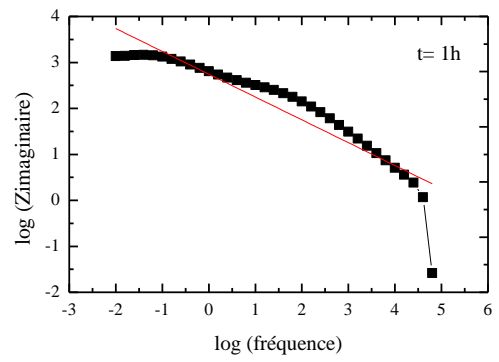
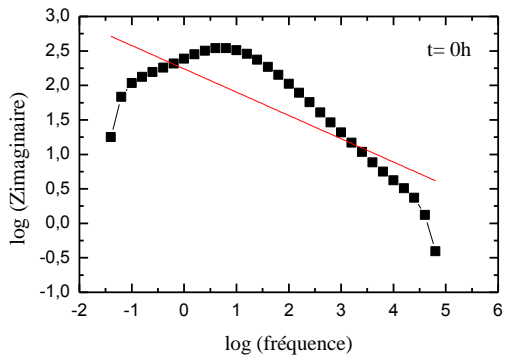
## Bibliographie

- [1] I. BENAOUADA, « *Etude de système de dessalage au champ Ourhoud* », Mémoire de Master en Génie chimique, Université kasdi Merbah Ouargla, 2013.
- [2] Google earth ,2014.
- [3] R. COSSE, le gisement, Technip, Paris, 1988, p 3.
- [4] L. ZERROK, « *inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud* », Mémoire de Magister en Chimie organique physico-chimie et moléculaire, université kasdi Merbah d'Ouargla, 2008.
- [5] N.ARBAOUI, « *Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien* », Mémoire de Magister en Chimie analytique et contrôle de l'environnement, université kasdi Merbah d'Ouargla ,2004.
- [6] A.BELAID, « *Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique l'épaisseur d'un film de sulfate de métaux au niveau des installations industriels et des puits pétroliers de la région Ourhoud* », Mémoire de master en génie chimique, Université d'El OUED, 2013.
- [7] Laboratoire des Techniques et Production, Analyse Moyennes des eaux, Sonatrach, Hessi-Massoud, 1993.
- [8] [www.easywater.com/blog/2011/03/31/the-problem-with-limescale/](http://www.easywater.com/blog/2011/03/31/the-problem-with-limescale/), Mai 2014.
- [9] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate\\_de\\_calcium](http://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_calcium) , Mai 2014.
- [10] Y.HANAFI, « *caractérisation électrochimique de l'entartage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de baba-ali*», Mémoire de Magister en chimie appliquée, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2005.
- [11] N.BOUDIEB, « *Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques*», Mémoire de magister en chimie, université de Boumerdes, 2008.
- [12] Jean-Baptiste JORCIN, « *spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*», Thèse de Doctorat en génie de matériaux, l'institut national polytechnique de TOULOUSE, 2007, p 12-13.
- [13] CEFRACOR, « *Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, deuxième partie : propriétés et caractérisation des surface et interfaces*», 2013, p 24.

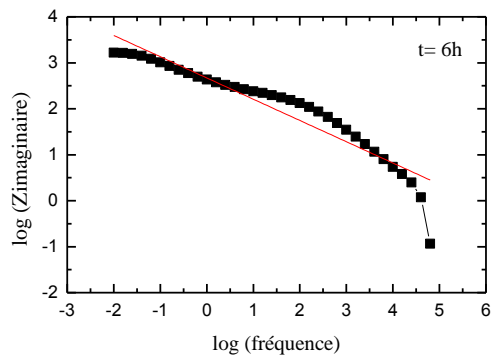
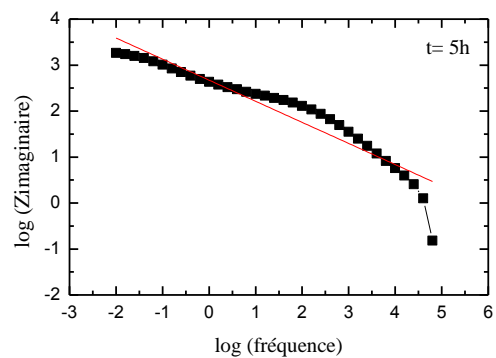
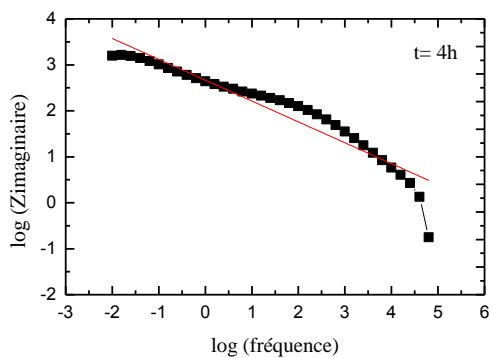
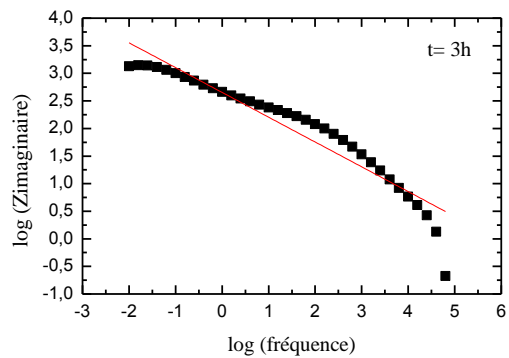
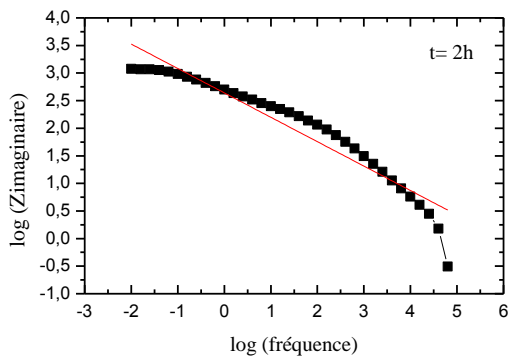
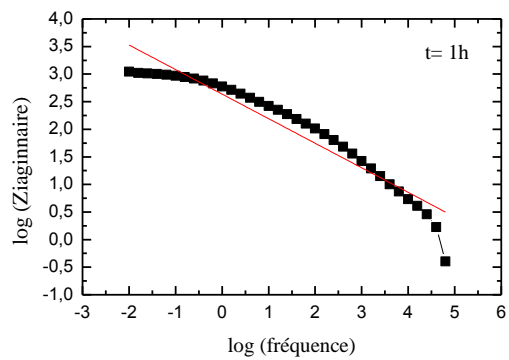
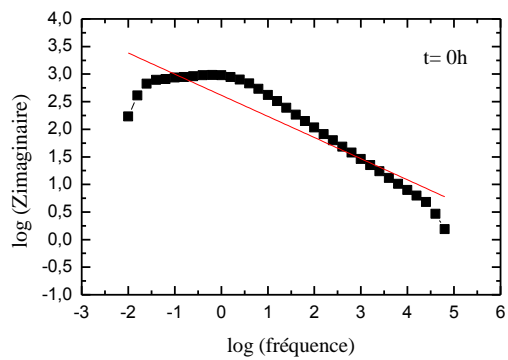
- [14] S.GASTAUD, «*influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz*», Thèse de Doctorat, l'institut national des sciences appliquées de LYON, 2002, p72.
- [15] C.GABRIELLI, «*Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances*». Technique d'Ingénieur, PE 2210, Physique des Liquides et Electrochimie, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris ,1994.
- [16] A.BENALI, «*synthèse et caractérisation électrochimique du polypyrrole, application comme primaire*», Mémoire de magister en génie des polymères, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2009.
- [17] Laboratoire des Techniques et Production, Analyse Moyennes des eaux, Sonatrach, Zone industrielle BP 43, Hessi- Massoud, 2010.
- [18] T. WILDI et G. SYBILLE, «*électrotechnique*», Ingénieur, instut de recherche d'hydro-québec, 3éme édition.
- [19] L. HARTSHORN, N.J.L. MEGSON, E. RUSHTON, J. Soc. Chem. Ind 56 (1937) 266r.
- [20] D.M. BRASHER, A.H. KINGSBURY; J. Appl. Chem. 4. (1954) 62.
- [21] P.BOURDET, F. VACCANDIO, L. ARGEME, S. ROSSI, Y. MASSIANI, Thin Solid film, 483(1-2), 2005, p205-210.
- [22] A. C. MANCA, M. BUDA, T. VISAN, U. P.B. Sci.Bull, series B. vol.72,Iss.4,2010.
- [23] A. S. Castela and A.M, simodes, corros.sci,45,1631, 2003.

# *Annexe*

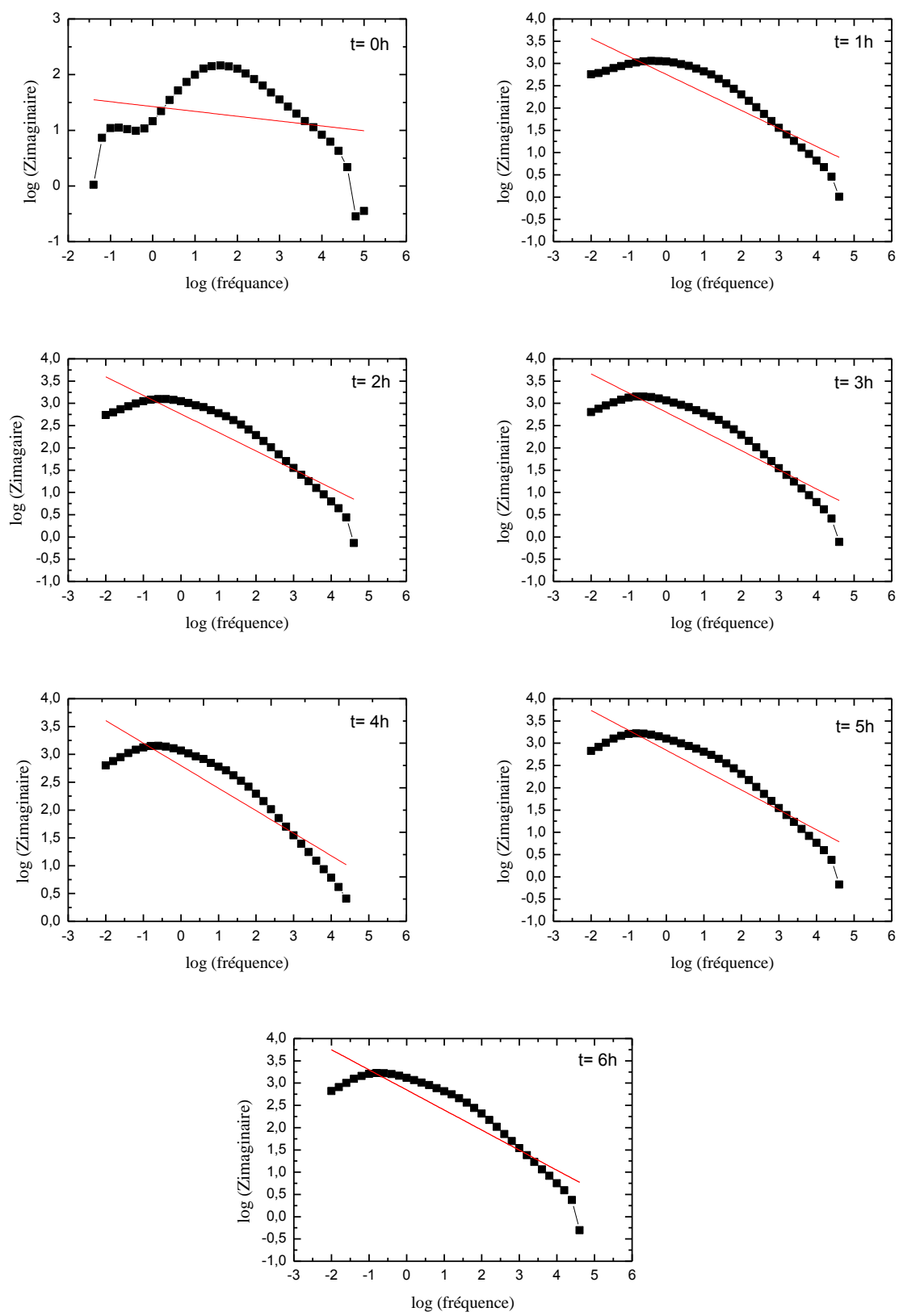
Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu (50A-50G).



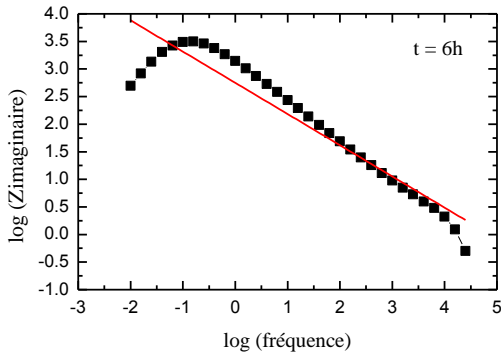
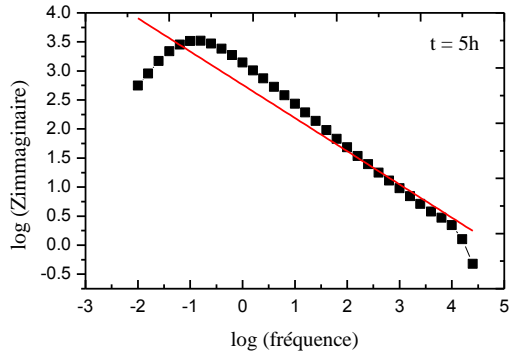
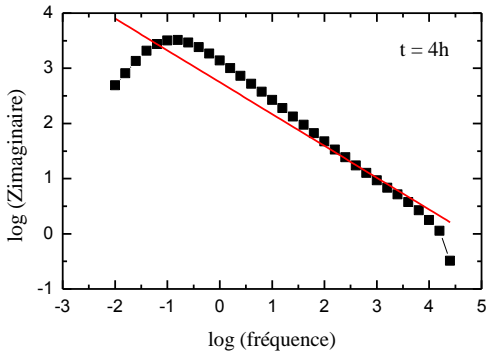
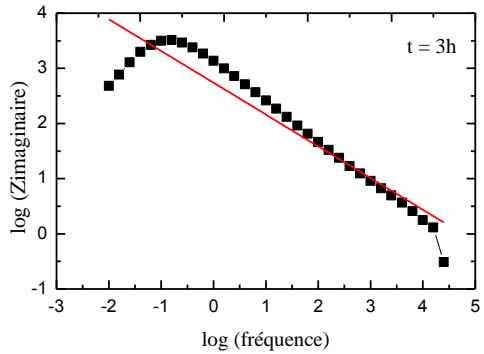
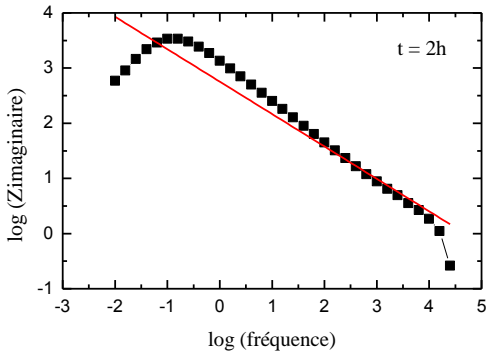
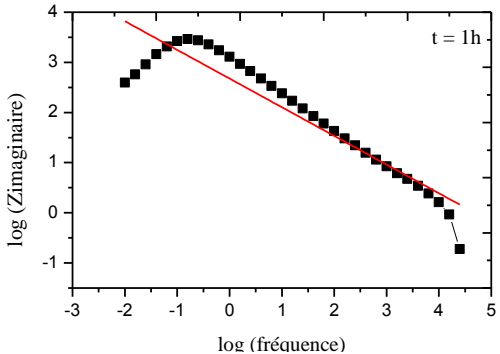
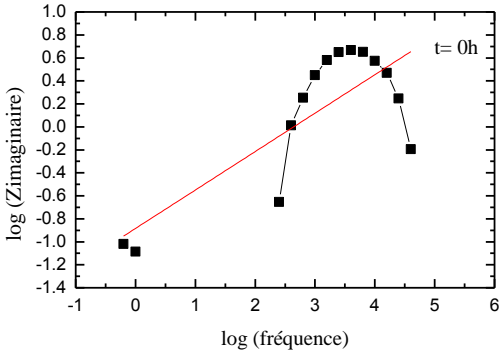
Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu (60A-40G).



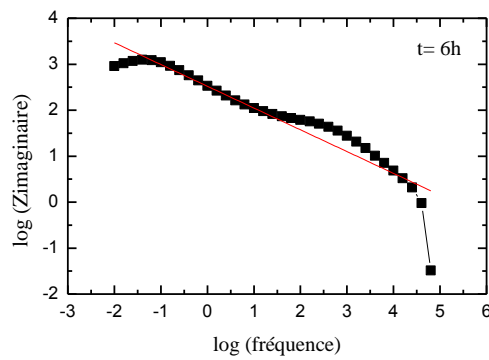
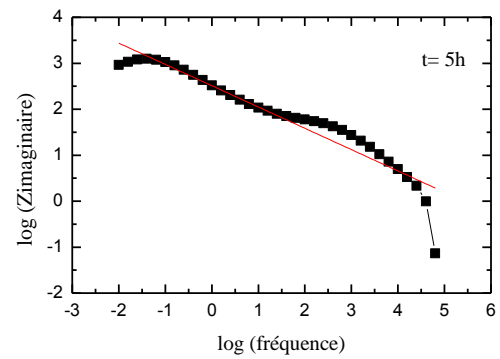
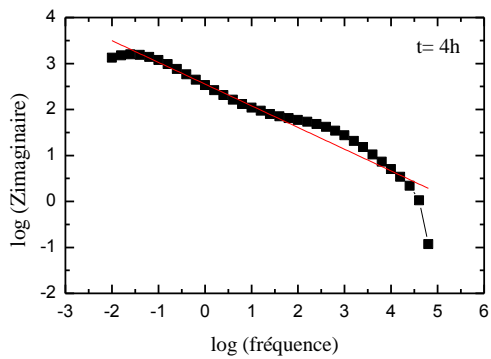
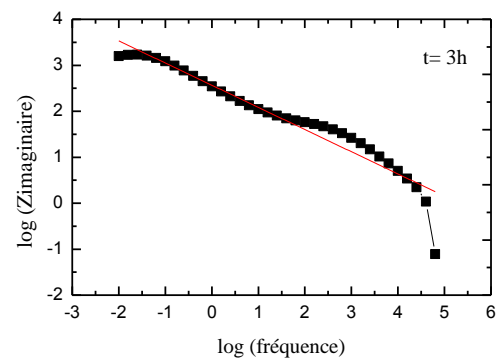
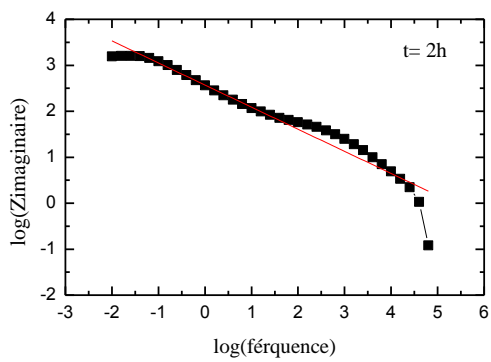
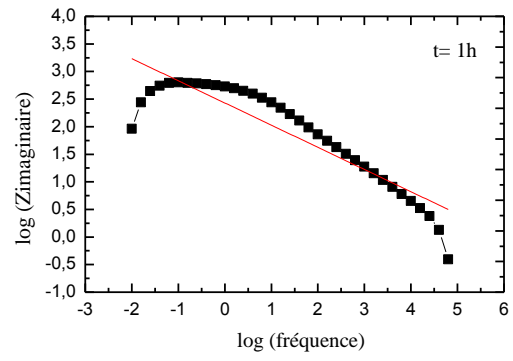
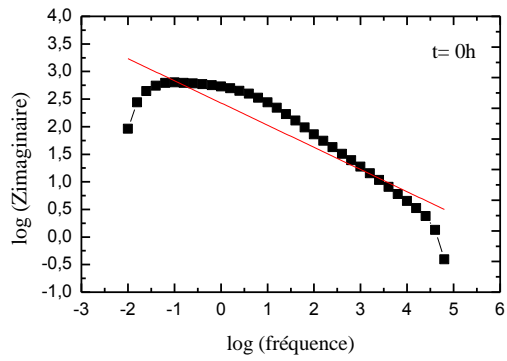
Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu (80A-20G).



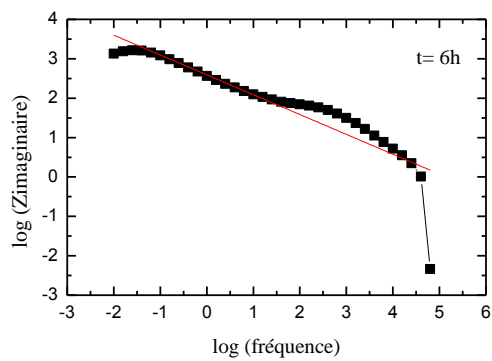
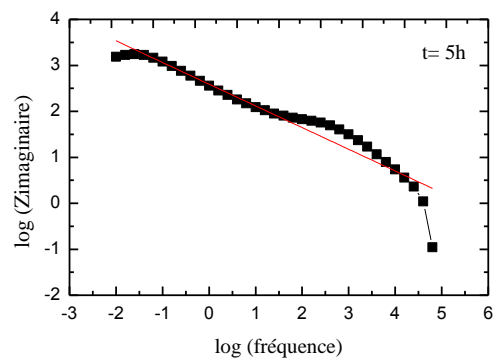
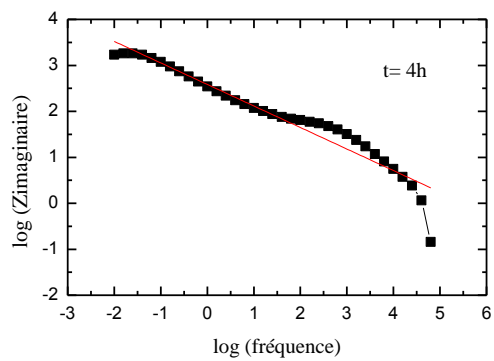
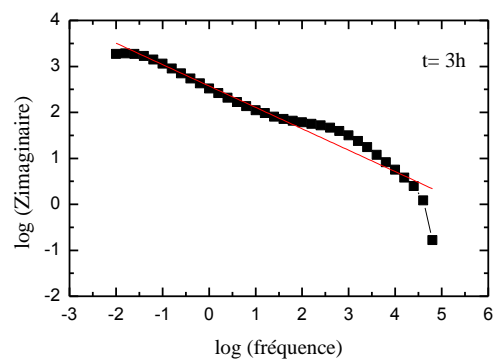
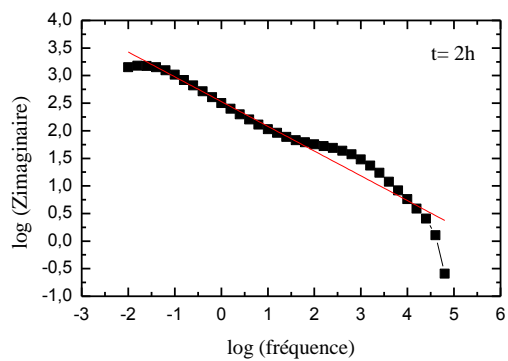
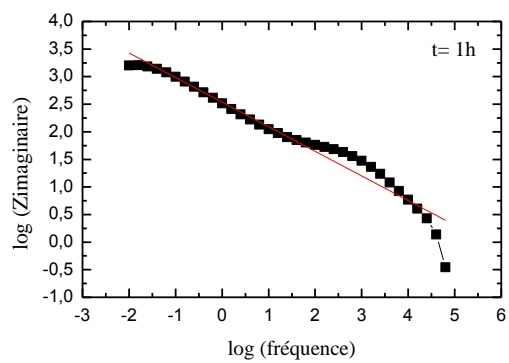
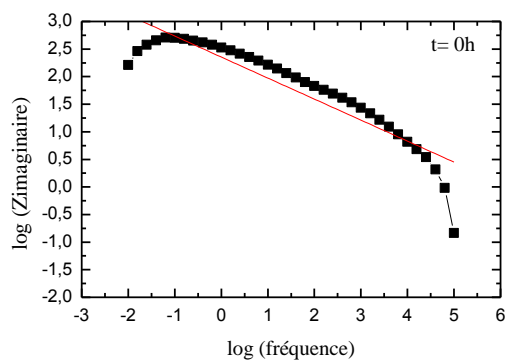
Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu



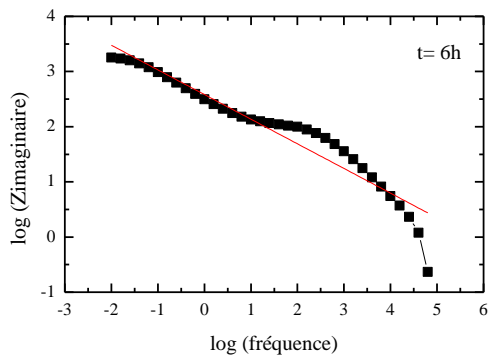
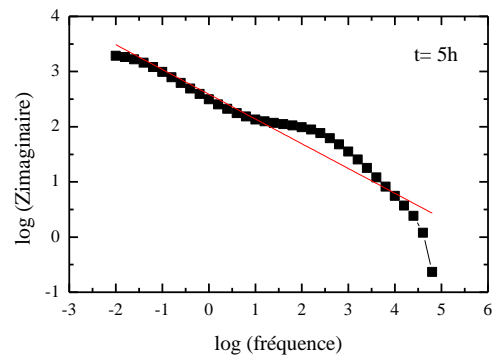
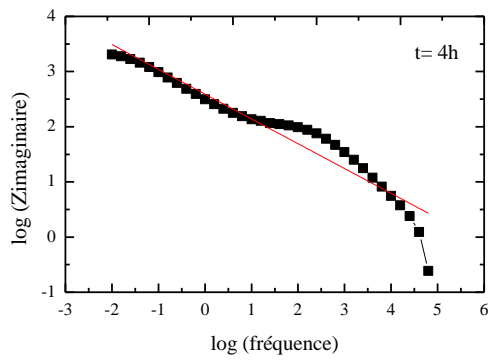
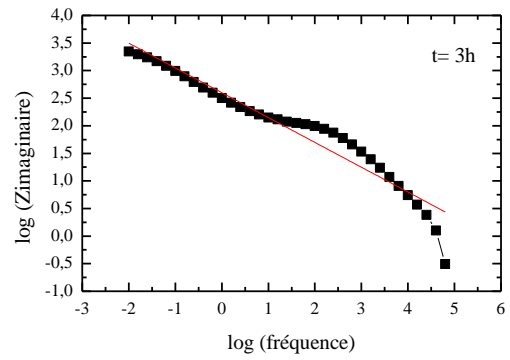
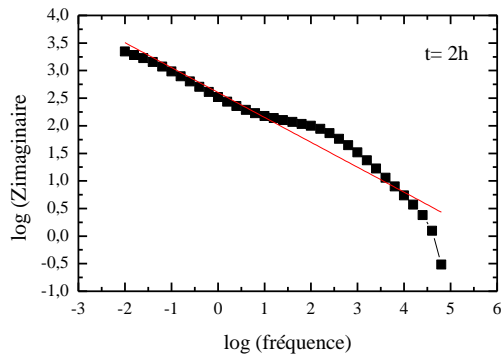
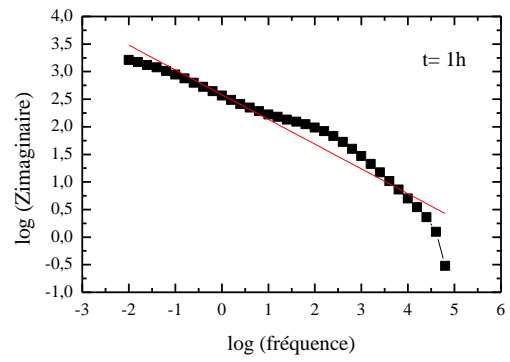
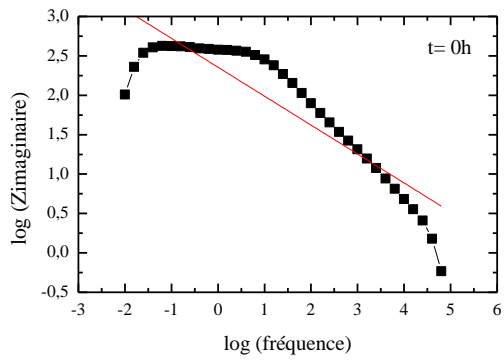
Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu (60G-40A).



Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu (70G-30A).

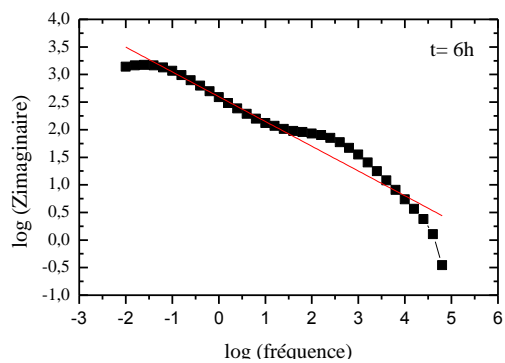
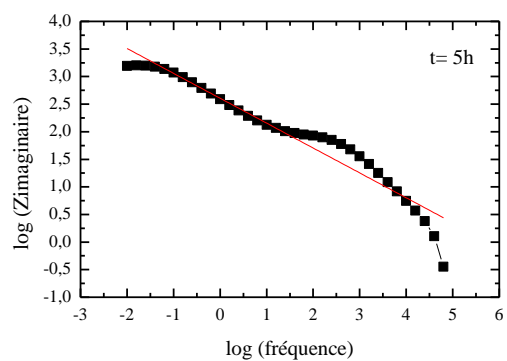
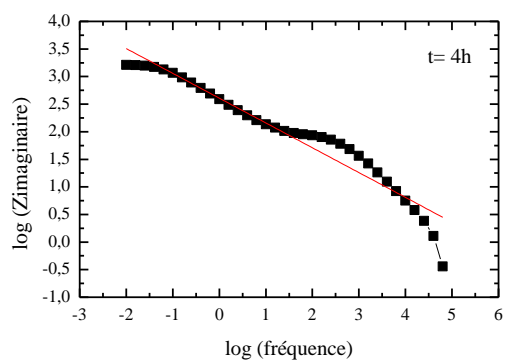
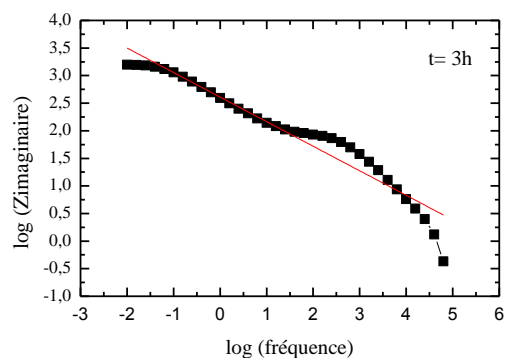
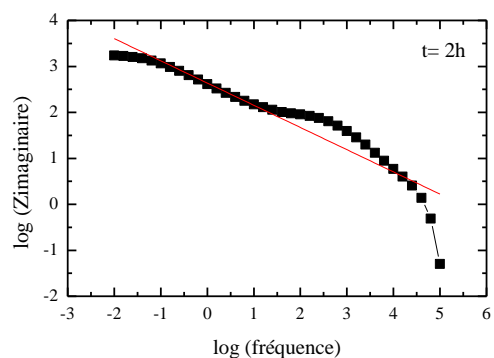
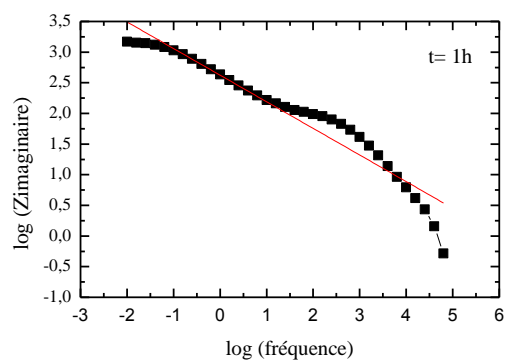
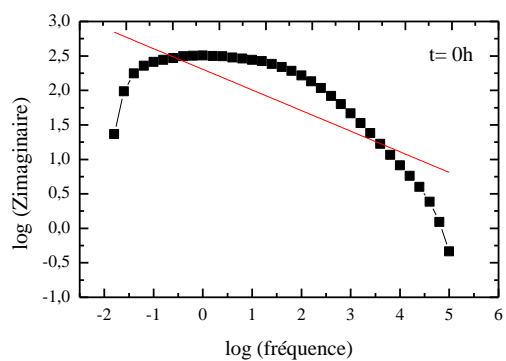


Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu (80G-20A).



Fitting des courbes Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) en milieu (90G-10A).

E  
/  
E  
E



Les équations obtenues du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion (échelle logarithmique) en milieu (50A-50G).

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = 2.2401 - 0.3377x$	0,5901	0,000916095	0,000540992
1	$y = 2.7440 - 0.4965x$	0,8438	0,000287105	0,001726199
2	$y = 2.7710 - 0.4991x$	0,8766	0,000269799	0,001836923
3	$y = 2.7909 - 0.4590x$	0,9405	0,000257715	0,001923052
4	$y = 2.8219 - 0.5095x$	0,8744	0,000239961	0,002065337
5	$y = 2.8323 - 0.4710x$	0,9315	0,000234283	0,002115392
6	$y = 2.8323 - 0.4710x$	0,9262	0,000227531	0,002178166

60A-40G

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = 2.6167 - 0.3833x$	0,8245	2,72062E-05	0,00128763
1	$y = 2.6369 - 0.4453x$	0,9178	2,59697E-05	0,001348935
2	$y = 2.6208 - 0.4425x$	0,9098	2,69505E-05	0,001299843
3	$y = 2.6540 - 0.4497x$	0,9026	2,49671E-05	0,001403107
4	$y = 2.6661 - 0.4540x$	0,9004	2,42811E-05	0,00144275
5	$y = 2.6717 - 0.4588x$	0,8962	2,397E-05	0,001461473
6	$y = 2.6705 - 0.4626x$	0,8861	2,40363E-05	0,001457441

80A-20G

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = 1.4266 - 0.8703x$	0,0247	0,000421471	8,31172E-05
1	$y = 2.7548 - 0.4045x$	0,7943	1,97956E-05	0,001769665
2	$y = 2.7624 - 0.4159x$	0,8034	1,94522E-05	0,001800906
3	$y = 2.8010 - 0.430x$	0,8245	1,77979E-05	0,001968298
4	$y = 2.7975 - 0.4046x$	0,8245	1,79419E-05	0,0019525
5	$y = 2.8437 - 0.4467x$	0,8292	1,61312E-05	0,002171656
6	$y = 2.8472 - 0.4510x$	0,8209	1,60018E-05	0,002189228

90A-10G

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = -0.8837 + 0.3344x$	0,593	0,086112782	4,06809E-07
1	$y = 2.6770 - 0.5718x$	0,8729	2,36792E-05	0,001479418
2	$y = 2.7544 - 0.5878x$	0,901	1,98138E-05	0,001768035
3	$y = 2.7375 - 0.5754x$	0,8911	2,06E-05	0,001700556
4	$y = 2.7472 - 0.5771x$	0,8933	2,0145E-05	0,001738965
5	$y = 2.7626 - 0.5724x$	0,9021	1,94432E-05	0,001801735
6	$y = 2.7499 - 0.5659x$	0,896	2,00202E-05	0,00174981

60G-40A

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = 2.4299 - 0.4022x$	0,8117	4,18281E-05	0,000837512
1	$y = 2.5797 - 0.493x$	0,9233	2,96256E-05	0,001182472
2	$y = 2.5699 - 0.4808x$	0,935	3,03017E-05	0,001156088
3	$y = 2.5666 - 0.4825x$	0,9212	3,05329E-05	0,001147337
4	$y = 2.5529 - 0.4726x$	0,9265	3,15114E-05	0,001111709
5	$y = 2.5101 - 0.4635x$	0,9	3,4775E-05	0,001007374
6	$y = 2.5202 - 0.4736x$	0,8738	3,39756E-05	0,001031077

## 70G-30A

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = 2.3543 - 0.3808x$	0,8319	4,97815E-05	0,000703705
1	$y = 2.5375 - 0.4459x$	0,9515	3,26488E-05	0,001072978
2	$y = 2.5296 - 0.4490x$	0,9414	3,32482E-05	0,001053637
3	$y = 2.5741 - 0.4659x$	0,9341	3,00101E-05	0,001167323
4	$y = 2.5852 - 0.4685x$	0,9286	2,92528E-05	0,001197543
5	$y = 2.5905 - 0.472x$	0,9191	2,8898E-05	0,001212247
6	$y = 2.5920 - 0.5038x$	0,8131	2,87984E-05	0,001216441

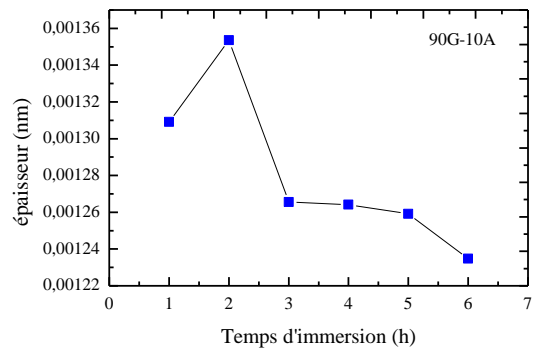
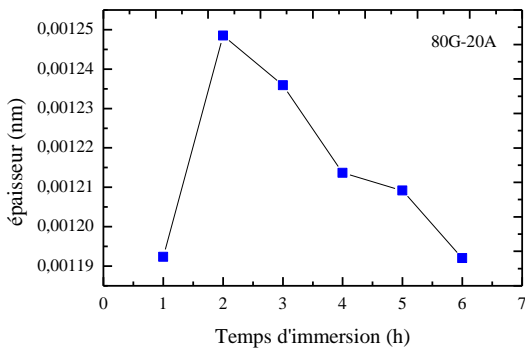
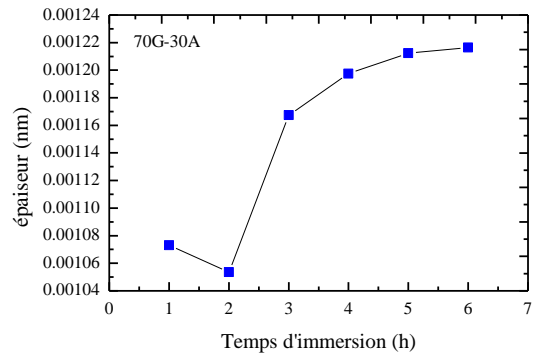
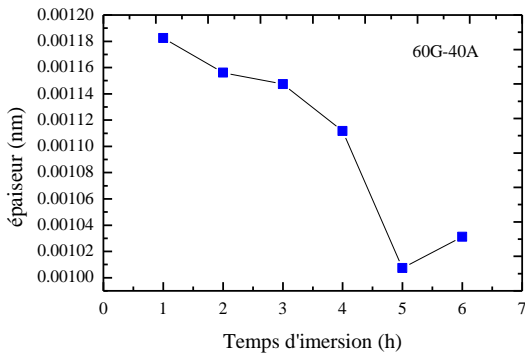
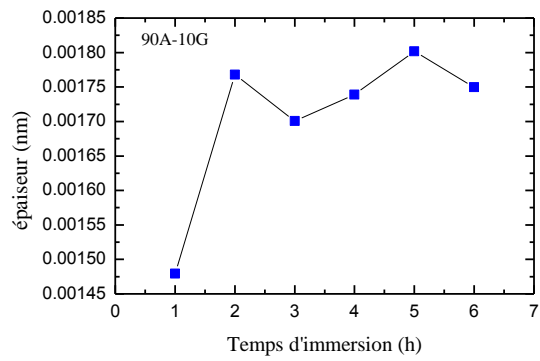
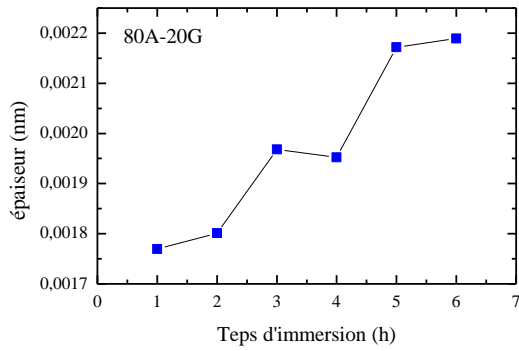
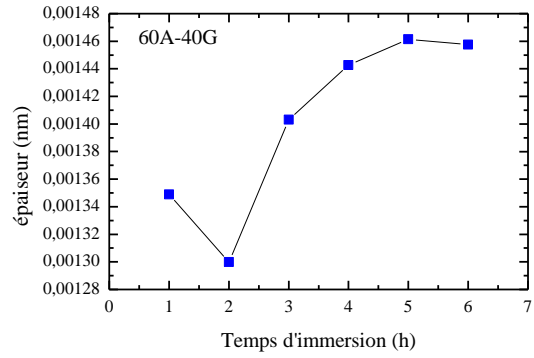
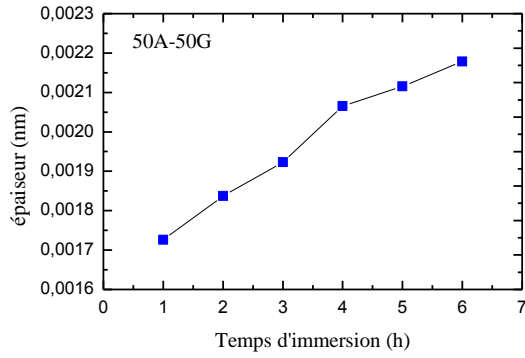
## 80G-20A

t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = 2.3555 - 0.3671x$	0,7953	4,96441E-05	0,000705653
1	$y = 2.5833 - 0.448x$	0,9287	2,93811E-05	0,001192315
2	$y = 2.6033 - 0.4519x$	0,9316	2,80587E-05	0,001248507
3	$y = 2.5989 - 0.4502x$	0,9309	2,83444E-05	0,001235922
4	$y = 2.5910 - 0.4498x$	0,9223	2,88647E-05	0,001213643
5	$y = 2.5894 - 0.4492x$	0,9194	2,89713E-05	0,00120918
6	$y = 2.5832 - 0.4470x$	0,9172	2,93878E-05	0,00119204

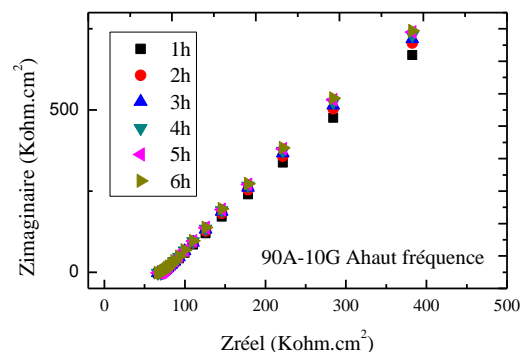
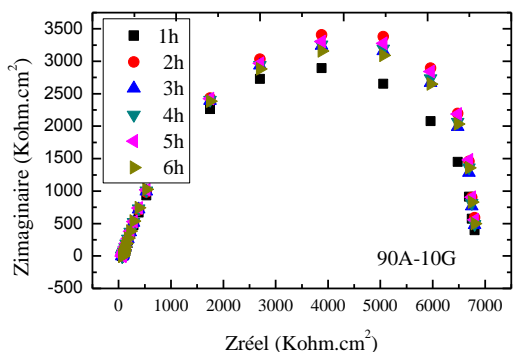
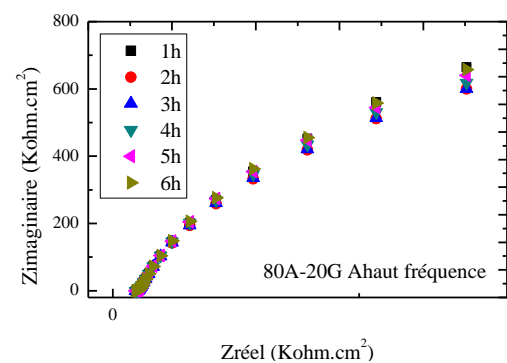
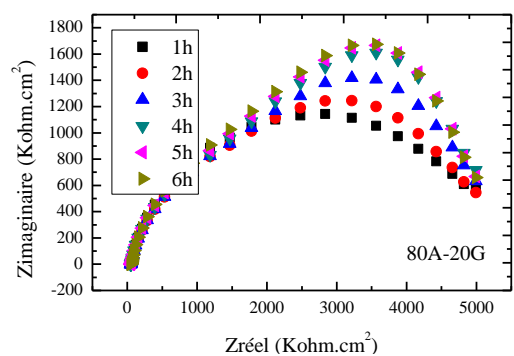
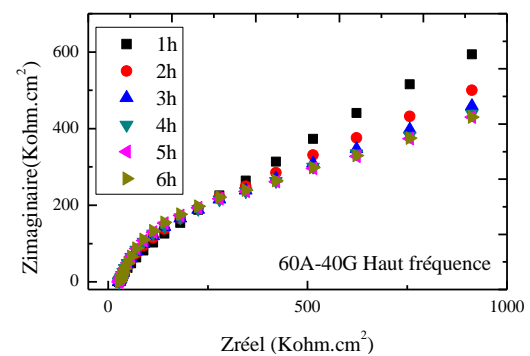
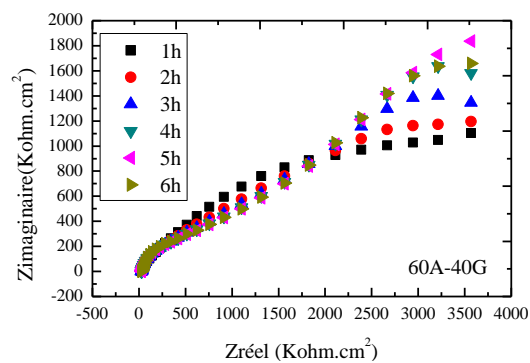
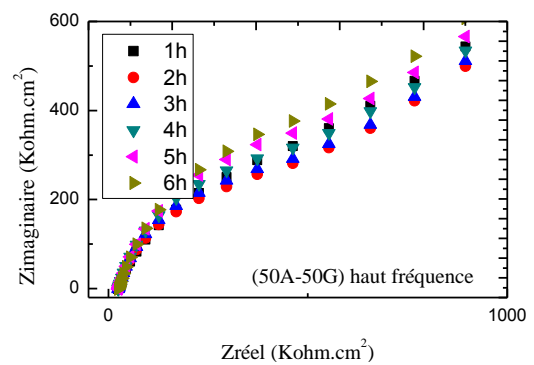
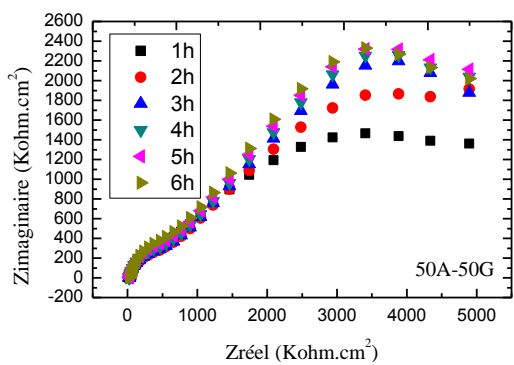
## 90G-10A

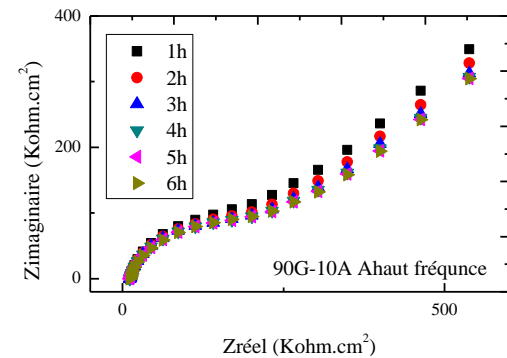
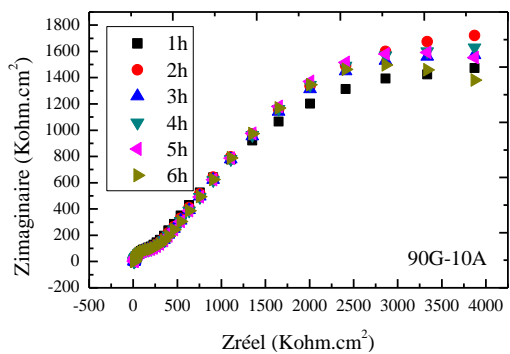
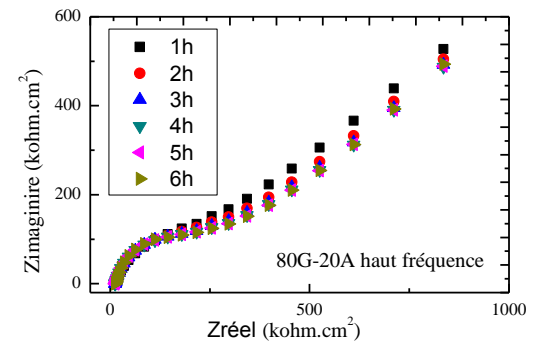
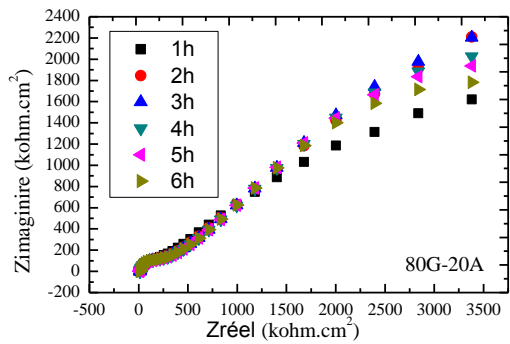
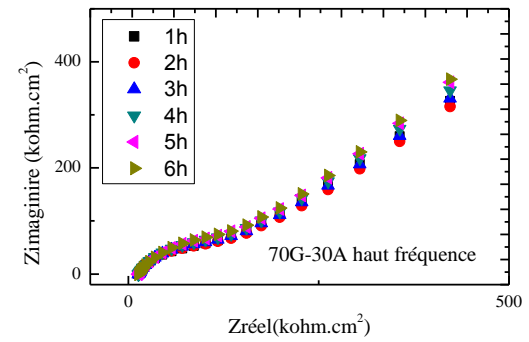
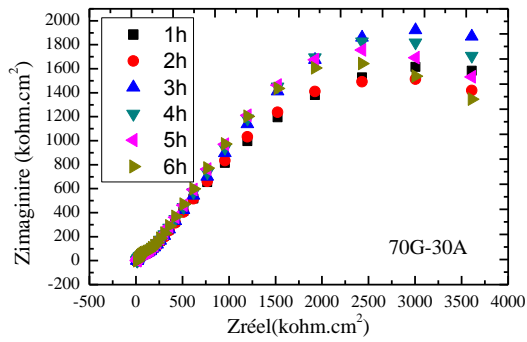
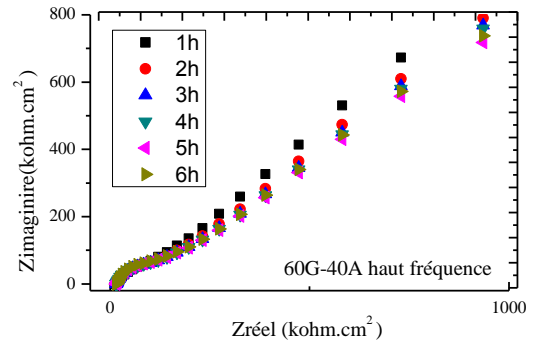
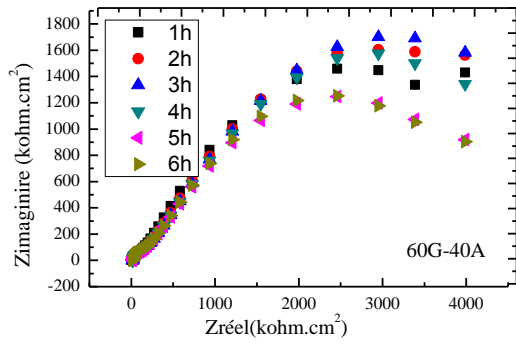
t(h)	Equation	R <sup>2</sup>	C(F)	d(nm)
0	$y = 2.3061 - 0.2990x$	0,5899	4,90194E-05	0,000714646
1	$y = 2.6239 - 0.4342x$	0,931	2,67589E-05	0,001309155
2	$y = 2.6384 - 0.4834x$	0,8898	2,58802E-05	0,001353602
3	$y = 2.6092 - 0.4451x$	0,9369	2,76801E-05	0,001265584
4	$y = 2.6087 - 0.4499x$	0,9354	2,7712E-05	0,001264128
5	$y = 2.6070 - 0.4513x$	0,936	2,78207E-05	0,001259189
6	$y = 2.5985 - 0.4493x$	0,9335	2,83705E-05	0,001234784

# Evolution de l'épaisseur en fonction du temps d'immersion.

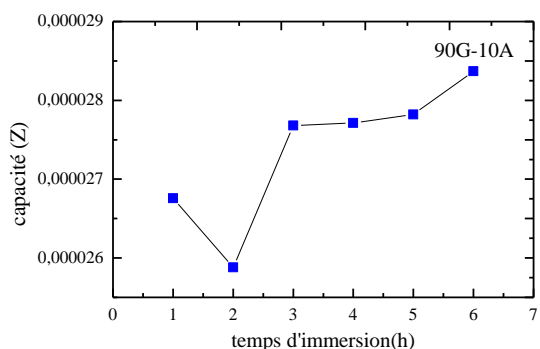
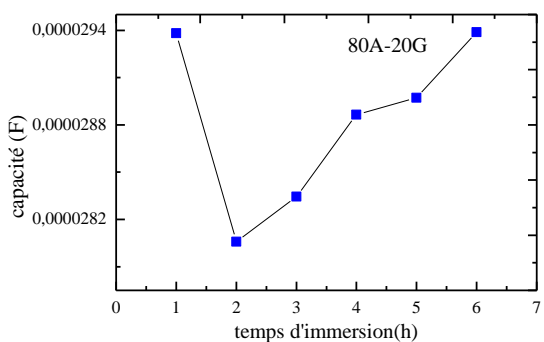
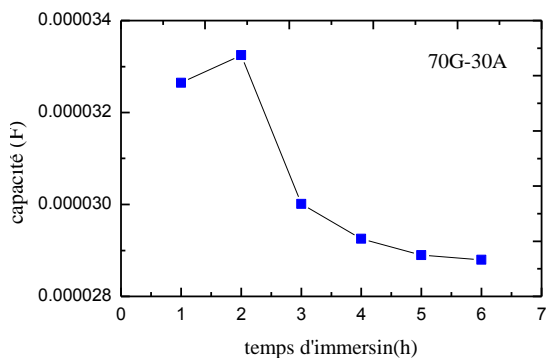
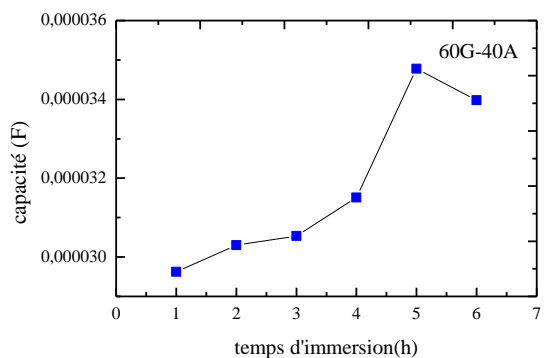
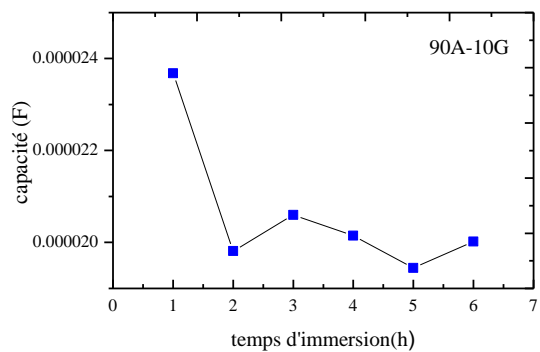
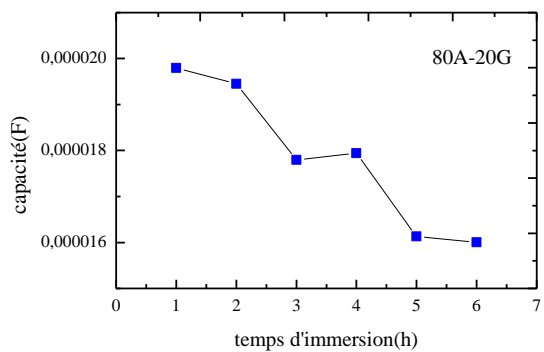
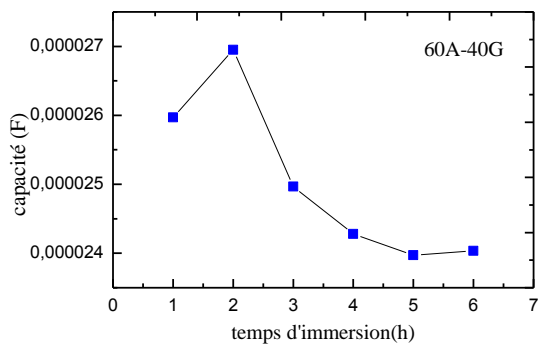
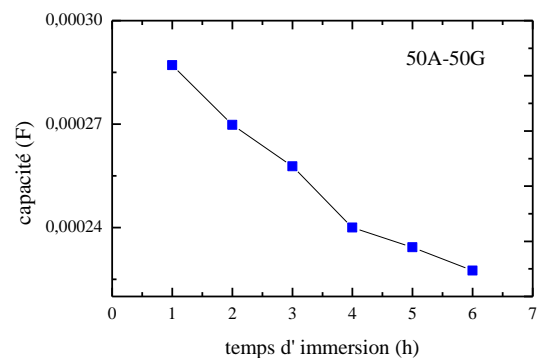


Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues et leurs zooms à différents temps d'immersion.





## Evolution de capacité en fonction du temps d'immersion.



## Fonctions thermodynamiques obtenues à différent température.

T(K)	$\Delta G_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta H_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta S_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$Q_{\text{ads}}$ (Kj)
308	/	$8,27398 \cdot 10^{-06}$	/	$-8,2740 \cdot 10^{-06}$
	/	/	/	/
	13,6962	-9,9641	-0,0768	9,9641

T(K)	$\Delta G_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta H_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta S_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$Q_{\text{ads}}$ (Kj)
318	/	$8,2740 \cdot 10^{-06}$	/	$-8,2740 \cdot 10^{-06}$
	79,7	-89,6	-0,5682	89,6
	-13,6963	-9,9372	0,0126	9,9372

T(K)	$\Delta G_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta H_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$\Delta S_{\text{ads}}^0$ (Kj)	$Q_{\text{ads}}$ (Kj)
328	-23,6473	$1,5622 \cdot 10^{-05}$	0,0721	$-1,5622 \cdot 10^{-05}$
	95,9	107	0,0334	-107
	-15,0758	10,9376	0,0793	-10,9376

## ملخص

إن تحديد المعايير الترموديناميكية لتوازنات ترسب أفلام الأملاح غير قابلة الذوبان على سطح المعادن يساعدنا على فهم أفضل لهذه الظاهرة.

في هذا العمل اقترحنا تحديد بعض المعايير التيرموديناميكية للتوازن كالأنتالبي الحرة والحرارة والمحتوى الحراري وهذا بدراسة تأثير درجة الحرارة على تشكل فلم من السلفات المنتج من خلال التفاعل بين أيونات السلفات الموجودة في مياه الحقن مع الكاتيون المعدني  $Ca^{2+}$  الموجودة في مياه حقول البترول. التقنية المتبعة هي مطيافية الممانعة الكهروكيميائية. إن الهدف من تحديد هذه المعايير هو تحسين القيم التيرموديناميكية التجريبية لتوازنات الترسيب.

**الكلمات المفتاحية:** الودائع؛ كبريتات الكالسيوم؛ الإنتاج بمساعدة تشكيل المياه؛ مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.

## RESUME

La détermination des paramètres thermodynamiques des équilibres de déposition des films des sels insolubles sur la surface des métaux peut aider à une meilleure compréhension de ce phénomène. Dans ce projet on se propose de déterminer quelques paramètres thermodynamiques d'équilibre, à savoir l'enthalpie libre, la chaleur et l'entropie et ce par l'étude de l'effet de température sur la formation d'un film de sulfates, produits à partir de la réaction entre les ions sulfates contenues dans les eaux d'injection et le cation métallique  $Ca^{2+}$  contenues dans les eaux du gisement. La technique utilisée est la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'objectif de détermination des paramètres thermodynamiques de l'équilibre de déposition de film du sulfate sur la surface de métal est de permettre la meilleure perdition des valeurs thermodynamiques expérimentales d'équilibre de déposition.

**MOTS-CLE:** dépôts ; Sulfate de calcium ; production assistée ; eau de gisement ; eau d'Albien ; spectroscopie d'impédance électrochimique.