



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure  
Et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

# MASTER ACADEMIQUE

**Domaine :** Sciences et de La Technologie

**Filière :** Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

**Spécialité :** Génie pétrochimique

**Par les étudiants :**

DERRADJI Aymen

DADI Ahmed Fouad

LAIB Chouaib

## Thème

**Evaluation théorique de l'efficacité anticorrosive de  
quelques composés organiques**

**Soutenu le: 03/06/2024**

**Devant le jury composé de:**

**Dr. GUERRAM Abdelmadjid**

**Président**

**Université d'El Oued**

**Dr. BOUDIAF Moussa**

**Examineur**

**Université d'El Oued**

**Dr. HACHANI Salah Eddine**

**Encadreur**

**Université d'El Oued**

**Année universitaire : 2023-2024**

# *Dédicace*

- *Remerciez Dieu de nous avoir donné la capacité d'écrire et de penser, et pourtant*

*Je dédie le fruit d'un humble travail ...*

- *Au symbole du sacrifice et du don (Ma chère mère)*

- *Au principal enseignant et au noble exemple de vérité et de bonté (cher Baba).*

- *A toute ma chère famille*

- *À ceux qui ne m'ont pas oublié leur mérite (honorables professeurs)*

- *À tous ceux-là mon cœur s'est élargi et ma plume ne pouvait pas*

***Chouaib LAIB***

## ***Dédicace***

*Avec toute ma gratitude et mon amour, je dédie ce travail à ceux qui ont été mon soutien et mon appui tout au long de mon parcours académique:*

*À mes chers parents, qui m'ont enseigné depuis mon jeune âge que la connaissance est le chemin vers le succès et l'excellence. À mon père, qui ne m'a jamais privé de ses conseils et de sa sagesse, et qui a toujours été pour moi le modèle de la patience et de la persévérance. Et à ma mère, au grand cœur, qui a toujours été une source de tendresse et de soutien inconditionnel, et qui n'a jamais ménagé ses efforts pour m'aider et me fournir l'environnement propice à l'étude et à la recherche.*

*À mes frères et sœurs, qui ont toujours été un soutien constant à chaque étape de ma vie académique. Vous avez été pour moi un soutien moral et psychologique, et vous m'avez toujours encouragé à continuer et à exceller.*

*À mes professeurs distingués à l'"Université Echahid Hama Lakhdar El oued" dont j'ai puisé le savoir et la connaissance, et qui n'ont jamais hésité à me fournir des conseils précieux et des orientations avisées. Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de recherche, qui n'a pas hésité à m'aider et à me guider, et dont les remarques pertinentes ont été essentielles à l'achèvement de cette recherche. À mes amis et collègues, qui ont été de merveilleux compagnons dans ce long voyage, et qui ont partagé avec moi des moments de joie et de défi, et m'ont soutenu dans les moments difficiles.*

*Enfin, à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à ce succès, que ce soit par un mot d'encouragement ou par une prière sincère. À vous tous, je dédie ce travail, qui n'aurait pas été possible sans votre soutien et votre amour*

***Ahmed Fouad Dadi***

## ***Dédicace***

*Je voudrais dédier le fruit de cet humble travail :*

*- À ceux qui sont dans mon cœur, qui ont veillé à notre confort et qui ont beaucoup sacrifié pour notre réussite*

*À la personne qui m'a toujours appris à réfléchir avant de prendre mes décisions, à la personne qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, à **ma mère et à mon père.***

*- À ceux qui n'ont ménagé aucun effort au profit de ma chère famille.*

*- À mes chers amis qui m'ont accompagné tout au long de ce voyage universitaire.*

*- Pour tous les camarades de ma classe.*

*- Pour tous mes professeurs de l'école primaire à l'enseignement supérieur.*

*- À tous ceux qui me sont chers.*

***Aymen DERRADJI***

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été effectué sous la direction du docteur Hachani Salah Eddine maître de conférences à l'université d'El Oued qu'il trouve ici le témoignage de notre profond respect, nous tenons à lui exprimer notre reconnaissance pour nous avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à notre formation, et pour l'aide efficace qu'il nous apportée. Ses qualités humaines et pédagogiques, et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail.

Nous adressons nos plus respectueux remerciements à monsieur Guerram Abdelmadjid, maître de conférences à l'université d'El Oued pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.

Nous adressons nos sincères remerciements à monsieur Boudiaf Moussa, maître de conférences de classe B à l'université d'El Oued pour avoir accepté de juger notre travail.

## SOMMAIRE

### RESUME

### Liste des figures

### Liste des tableaux

### Liste des abréviations

Introduction générale ..... 1

Références de l'introduction générale ..... 3

## CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction ..... 4

I.2. Définition de la corrosion ..... 4

I.3. Les différents types de corrosion ..... 5

I.3.1. Corrosion Générale..... 5

I.3.2. Fissuration par corrosion sous contrainte... 5

I.3.3. Corrosion localisée... 6

I.3.4. Corrosion par piqûres ..... 6

I.3.5. Corrosion par crevasses..... 6

I.3.6. Corrosion intergranulaire ..... 6

I.3.7. Corrosion galvanique..... 6

I.4. Les méthodes de protection contre la corrosion..... 7

I.4.1. Revêtements protecteurs ..... 7

I.4.1.1. Peintures et vernis ..... 7

I.4.1.2. Revêtements métalliques..... 7

I.4.1.3. Revêtements non métalliques ..... 7

I.4.2. Protection cathodique ..... 7

I.4.2.1. Anodes Sacrificielles..... 7

I.4.2.2. Courant imposé..... 7

I.4.3. Inhibiteurs de corrosion ..... 7

I.4.4. Alliages résistants à la corrosion ..... 8

I.4.5. Contrôle de l'environnement ..... 8

I.4.5.1. Désaération..... 8

I.4.5.2. Contrôle de l'humidité ..... 8

I.4.5.3. Contrôle du pH .....	8
I.4.5.4. Conception et maintenance.....	8
I.4.5.4.1. Conception anticorrosion.....	8
I.4.5.4.2. Maintenance régulière .....	8
I.4.6. Passivation .....	8
I.4.7. Électropolissage.....	8
I.5. Les inhibiteurs de corrosion.....	9
I.5.1. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	9
I.5.2. Mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion .....	9
I.6. Méthodes de surveillance de la corrosion.....	10
I.6.1. La méthode gravimétrique .....	10
I.6.2. Méthodes électro-analytiques.....	11
I.6.2.1. Techniques à courant continu .....	11
I.6.2.2. Techniques de courant alternatif.....	11
I.6.3. Autres techniques .....	13
I.7. Conclusion .....	15
Références de chapitre I.....	16

## CHAPITRE II: méthodes de calcul quantique et réactivité chimique

II.1. Introduction .....	18
II.2. L'intérêt de la chimie quantique .....	18
II.3. Fondement de la chimie quantique .....	19
II.3.1. L'équation de Schrödinger .....	19
II.3.2. Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger.....	20
II.3.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	20
II.3.2.2. L'approximation Hartree-Fock .....	21
II.3.2.3. La théorie fonctionnelle de la densité .....	22
II.3.2.3.1. Les équations de Kohn-Sham .....	23
II.3.2.3.2. Approximation de la densité locale de spin .....	24
II.3.2.3.3. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
II.3.3. Les bases en chimie quantique.....	26
II.3.4. Les fonctionnelles en DFT.....	26

II.3.5. Les fonctionnelles hybrides .....	27
II.3.6. Utilisation et Importance .....	27
II.4. Méthode de solvation .....	28
II.4.1. Le modèle continuum polarisable (PCM) .....	28
II.5. Réactivité chimique .....	29
II.5.1. Les descripteurs de réactivité globale.....	29
II.5.2. Les paramètres de réactivité locale.....	31
II.6. Les programmes utilisés.....	32
II.6.1. Logiciel Gaussian.....	32
II.6.2. HyperChem.....	33
Références de chapitre II .....	34

### CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	36
III.2. Travaux antérieurs .....	36
III.3. Détails de calcul .....	38
III.3.1. Calcul des indices de réactivité globale.....	39
III.3.2. Analyse des charges Mulliken .....	39
III.3.3. Calculs des paramètres SAR.....	39
III.4. Résultats et discussions.....	39
III.4.1. Les résultats des paramètres de réactivité globale .....	40
III.4.2. Résultats d'analyse des charges Mulliken... ..	43
III.4.3. Résultats des paramètres SAR.....	45
Références de chapitre III.....	48
Conclusion générale .....	49

**Abstract:**

Density Functional Theory (DFT) was used to calculate the global reactivity parameters and Mulliken charges as well as structure activity relationship SAR analysis to correlate between the electronic properties at the molecular level with the corrosion inhibition efficiency of aluminum alloy AA2024-T3 in acidic medium using two molecules namely (E)-thiophene-2-carbaldehyde oxime (Thio 1) and (E)-5-(thiophen-2-yl)-1H-tetrazole (Thio 2). The obtained outcomes of the global reactivity descriptors as well as SAR parameters show positive agreement with the experimental data of the corrosion inhibition efficacies. The analysis of Mulliken's charges gives a beneficial reactive scheme that allows determining the atomic sites responsible for the electron transfer from the studied inhibitor molecules.

**Keywords:** Density Functional Theory, global reactivity parameters, Mulliken charges, structure activity relationship, corrosion inhibition, (E)-thiophene-2-carbaldehyde oxime (Thio 1), (E)-5-(thiophen-2-yl)-1H-tetrazole (Thio 2).

**Résumé :** La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour calculer les paramètres de réactivité globale et les charges de Mulliken ainsi que l'analyse SAR de la relation structure-activité pour corrélérer les propriétés électroniques au niveau moléculaire avec l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'alliage aluminium AA2024-T3 en milieu acide en utilisant deux molécules, à savoir , à savoir (E)-thiophène-2-carbaldéhyde oxime (Thio 1) et (E)-5-(thiophène-2-yl)-1H-tétrazole (Thio 2). Les résultats obtenus des descripteurs de réactivité globale ainsi que les paramètres SAR montrent un accord positif avec les données expérimentales des efficacités d'inhibition de la corrosion. L'analyse des charges de Mulliken donne un schéma réactif bénéfique qui permet de déterminer les sites atomiques responsables du transfert d'électrons à partir des molécules inhibitrices étudiées.

**Mots-clés :** théorie fonctionnelle de la densité, paramètres de réactivité globale, charges de Mulliken, relation structure-activité, inhibition de la corrosion, (E)-thiophène-2-carbaldéhyde oxime (Thio 1), (E)-5-(thiophène-2-yl)-1H-tétrazole (Thio 2).

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> Acier doux exposé à un environnement corrosif.....	4
<b>Figure I.2:</b> Classification des inhibiteurs de corrosion .....	10
<b>Figure I.3:</b> Diagramme de a : Nyquist et Bode .....	13
<b>Figure III.1:</b> Schéma décrivant la voie de synthèse des composés testés.....	37
<b>Figure III.2:</b> Les courbes de polarisation de l'électrode AA2024-T3 dans 1 M HCl et protégée avec différentes concentrations de Thio 1 et Thio 2 à 298 K .....	38
<b>Figure III.3:</b> Diagrammes de Nyquist de l'électrode AA2024-T3 dans 1 M HCl avec différentes concentrations de Thio 1 et Thio 2 à 298 K.....	38
<b>Figure III.4:</b> Les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase aqueuse au niveau théorique DFT./B3LYP/6-31G .....	40
<b>Figure III.5:</b> La distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO à travers les structures moléculaires des inhibiteurs de corrosion étudiés .....	42
<b>Figure III.6:</b> La numérotation des atomes constitutifs pour chaque inhibiteur de corrosion étudié.....	45

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau III.1:</b> Les données de polarisation de l'électrode AA2024-T3 dans 1 M HCl et protégée avec différentes concentrations de Thio 1 et Thio 2 à 298 K.....	38
<b>Tableau III.2:</b> Les descripteurs de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculés en phase aqueuse au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G.....	41
<b>Tableau III.3:</b> Les charges Mulliken des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G .....	44
<b>Tableau III.4:</b> Les paramètres SAR des inhibiteurs de corrosion étudiés.....	45

## LISTE DES ABBREVIATIONS

DFT: Density Functional Theory

HF: Hartree Fock

GGA: Generalized Gradient Approximation

LDA: Local Density Approximation

PBE: Pedrew-Bruk-Ernezhof

B3LYP: Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

SAR: Structure-Activity Relationship

**Introduction**

**Générale**

## Introduction générale

L'aluminium (Al) est un métal d'une importance technologique significative en raison de ses propriétés exceptionnelles, notamment sa légèreté, sa formabilité, sa durabilité, sa conductivité thermique élevée, ses excellentes capacités de réflexion de la lumière et sa rentabilité [1]. Ce métal non ferreux trouve de nombreuses applications dans divers secteurs de la vie quotidienne, notamment dans l'aviation, l'emballage, les transports et la construction. Les alliages d'aluminium offrent des avantages substantiels, tels qu'une résistance mécanique améliorée, une conductivité thermique et électrique améliorée, une aptitude au traitement supérieure et des caractéristiques écologiques, surpassant celles du métal vierge [2]. Par conséquent, ils sont largement utilisés dans la technologie électronique, la gestion de l'énergie éolienne et solaire et les structures de carrosserie automobile, entre autres domaines.

La sensibilité de l'aluminium et ses alliages à la corrosion en présence de divers milieux agressifs nécessite des stratégies efficaces de contrôle de la corrosion. Plusieurs techniques, telles que la passivation cathodique ou anodique et l'application de revêtements protecteurs, peuvent être utilisées à cet effet [3].

Une approche efficace pour protéger l'aluminium et ses alliages implique l'incorporation de molécules organiques comme inhibiteurs de corrosion. Ces molécules possèdent des structures moléculaires contenant des hétéroatomes (N, P, S et O), des liaisons conjuguées et des cycles aromatiques. L'adsorption de tels composés sur la surface métallique s'est avérée être un excellent moyen de protection [4]. En utilisant ces inhibiteurs de corrosion, les effets néfastes des milieux agressifs sur l'aluminium peuvent être atténués, garantissant ainsi la préservation de son intégrité et de sa longévité.

Les techniques de laboratoire, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), l'analyse gravimétrique et la microscopie électronique à balayage (MEB), servent de principal moyen d'investigation expérimentale sur l'activité anticorrosion des espèces chimiques susmentionnées. Ces techniques présentent cependant certaines limites. Ils peuvent être coûteux, prendre du temps, ne pas toujours être facilement disponibles et fournir une profondeur insuffisante pour comprendre pleinement le phénomène étudié et ses mécanismes associés [5].

Heureusement, les progrès de la technologie informatique ont ouvert la voie à l'utilisation de la chimie computationnelle comme outil puissant pour mieux comprendre les ambiguïtés rencontrées dans les résultats expérimentaux [6]. En exploitant les capacités de la chimie computationnelle, une compréhension plus complète des processus de corrosion et des

mécanismes associés peut être obtenue, offrant ainsi des contributions précieuses au domaine de la recherche sur la corrosion. Les approches de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) se sont révélées très efficaces dans le domaine de la chimie computationnelle. En utilisant des descripteurs de réactivité globale basés sur la DFT, il devient possible d'élucider les raisons sous-jacentes de l'ordre d'efficacité de l'inhibition observé lors des tests expérimentaux des composés étudiés. De plus, en utilisant des analyses de fonctions de Fukui, les atomes spécifiques impliqués dans le transfert d'électrons au cours du processus d'inhibition peuvent être identifiés et caractérisés avec précision [7]. Ces résultats mettent en évidence les contributions significatives des méthodologies DFT dans la compréhension des mécanismes complexes régissant le processus d'inhibition et fournissent des informations précieuses sur les propriétés électroniques et la réactivité des composés testés.

Dans une étude récente, le potentiel du (E)-thiophène-2-carbaldéhyde oxime (Thio 1) et du (E)-5-(thiophène-2-yl)-1H-tétrazole (Thio 2) pour protéger l'aluminium contre la corrosion en milieu acide a fait l'objet d'études approfondies. Les résultats ont révélé que ces deux composés testés présentent des propriétés inhibitrices exceptionnelles, protégeant efficacement l'aluminium de la corrosion. De plus, une comparaison de leurs efficacités d'inhibition a démontré que le Thio 2 surpasse le Thio 1, indiquant qu'il offre une protection supérieure contre la corrosion pour les substrats en alliage d'aluminium [8].

La recherche susmentionnée ne dispose pas d'un contexte théorique complet pour expliquer les observations expérimentales complexes précédemment rapportées. Dans cette contribution scientifique actuelle, des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et des analyses de relation structure-activité (SAR) ont été utilisés pour bien comprendre la relation entre l'activité anticorrosive des dérivés de thiophène étudiés avec leurs propriétés électroniques à l'échelle moléculaire. Ce mémoire de fin d'étude représente une étude théorique basée sur les calculs DFT et SAR afin de fournir une explication du rendement d'inhibition à l'échelle moléculaire.

Ce manuscrit est articulé autour de trois chapitres principaux:

- Le premier chapitre présente un état d'art sur la corrosion et les méthodes de protection.
- Le deuxième chapitre traite en détail les méthodes de calcul quantique, la réactivité chimique globale, la réactivité chimique locale et les logiciels utilisés dans cette étude.
- Le troisième chapitre expose la procédure de calcul et discute les différents résultats théoriques obtenus.

- [1] Fangrui Lin, Zhixing Chen, Bin Liu, Yong Liu, Chengshang Zhou, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 90, 2020, 105225.
- [2] Xiyan Xu, Shuming Liu, Kate Smith, Yong Cui, Zhangqing Wang, Journal of Cleaner Production, 276, 2020, 124079.
- [3] K.F. Khaled, Electrochimica Acta, 55, 22, 2010, Pages 6523-6532.
- [4] Said Abbout, Meryem Zouarhi, Driss Chebabe, Mohamed Damej, Avni Berisha, Najat Hajjaji, Heliyon,6, 2020, e03574.
- [5] Ohoud S. Al-Qurashi, Nuha Wazzan, Journal of Saudi Chemical Society, 26, 2022, 101566.
- [6] X.Y. Zhang, Q.X. Kang, Y. Wang, Computational and Theoretical Chemistry, 1131, 2018, 25-32.
- [7] A. H. Ahmed, M. El-Sayed Sherif, S. Hany Abdo, E. S. Gad, ACS Omega, 6, 2021, 14525-14532.
- [8] N. Arrousse et al. RSC Adv., 2022, 12, 10321.

# **Chapitre I : Généralités sur la Corrosion**

### **I.1. Introduction:**

Le premier chapitre présente une vue d'ensemble du phénomène de corrosion, incluant ses impacts économiques et les différents types de corrosion. Ensuite, il détaille les méthodes de prévention et de lutte contre la corrosion, ainsi que les techniques de surveillance utilisées pour contrôler ce phénomène. Ce chapitre se conclut par une synthèse des points abordés.

### **I.2. Définition de la corrosion:**

La corrosion est un phénomène naturel qui entraîne une détérioration de la surface des métaux en raison de l'interaction avec leur environnement. La corrosion métallique se produit parce que pratiquement tous les métaux sont instables ayant une énergie élevée et ont tendance à revenir à leur état initial. Tous les métaux sont instables à haute énergie et ont tendance à revenir à leur état d'origine plus stable à plus faible énergie en se combinant avec les éléments présents dans l'environnement. Les processus de corrosion sont principalement responsables de nombreuses pertes dans l'industrie et sont devenus un défi majeur pour ces industries qui s'efforcent continuellement de trouver des moyens de lutter contre cette menace. Plus de 50 % des diverses incidences conduisant à des dans les industries du pétrole et du gaz sont liés à la corrosion [1].



**Figure I.1:** Acier doux exposé à un environnement corrosif.

Dans la plupart des cas signalés, la corrosion est causée par des fluides circulant dans le pipeline et contenant des acides organiques, de la saumure et des gaz tels que le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone [2, 3]. La détérioration des oléoducs due à la corrosion entraîne souvent de graves conséquences économiques et environnementales et conduit parfois à l'arrêt de la production pétrolière. Selon une étude publiée en 2016, le coût global de

la corrosion a été estimée à 2,5 billions de dollars par an, ce qui équivaut à 3,4 % du PIB annuel mondial [4]. L'étude a également révélé que la mise en œuvre des meilleures pratiques en matière de prévention de la corrosion pourrait permettre de réaliser des économies annuelles de 375 à 875 milliards de dollars à l'échelle mondiale. En outre, des mesures appropriées de contrôle de la corrosion permettent d'éviter de nombreuses catastrophes potentielles qui entraînent souvent des pertes de vies humaines, des impacts sociaux négatifs et la pollution des ressources en eau et de l'environnement [5].

La corrosion est un processus électrochimique impliquant la réaction du métal avec son environnement, généralement catalysée par l'humidité et l'oxygène. Le mécanisme électrochimique de base de la corrosion aqueuse implique l'apparition d'une réaction anodique et d'une réaction cathodique simultanée. Ces deux réactions sont toujours couplées pour former un processus complet de l'électrode. Comme l'illustre la figure 1.1 pour la corrosion du fer, la première étape du processus est l'oxydation anodique du Fe en ions  $Fe^{2+}$  de la surface du métal qui passent dans la masse de la solution. Dans le même temps, une réaction cathodique simultanée se produit lorsque la paire d'électrons libérée par l'anode métallique est acceptée par les molécules d'oxygène. Ces processus peuvent conduire à une corrosion uniforme si la surface se détériore uniformément, ou à d'autres formes de corrosion telles que la corrosion par crevasses, la corrosion par piqûres, la corrosion galvanique sous contrainte, etc. etc. Comme le montre la figure 1.1, la formation de rouille se poursuit jusqu'à ce que la masse totale du métal comme le montre la figure 1.1, la formation de rouille se poursuit jusqu'à ce que toute la masse du métal soit totalement dégradée, en fonction d'un certain nombre de facteurs environnementaux [6].

### **I.3. Les différents types de corrosion:**

#### **I.3.1. Corrosion générale:**

La corrosion générale, également appelée corrosion uniforme ou sèche, détériore uniformément la surface métallique. L'oxygène est la principale cause de cette corrosion, fréquente dans la fonte et l'acier exposés à l'humidité, qui prennent alors l'apparence de la rouille. Des études montrent qu'aucune corrosion ne se produit au-dessus de l'acide sulfurique et seulement une corrosion superficielle au-dessus de l'eau [7].

#### **I.3.2. Fissuration par corrosion sous contrainte:**

Ce type de corrosion affecte divers utilisateurs de métaux et peut être catastrophique sans signes préalables. Elle résulte de contraintes appliquées sur le matériau dans un environnement corrosif, souvent à haute température. La fissuration est due à des contraintes internes ou externes. Trois facteurs sont nécessaires : un matériau sensible, un environnement corrosif et des contraintes de traction. Le phénomène dépend aussi du temps et des taux de propagation des fissures [8].

### **I.3.3. Corrosion localisée:**

Contrairement à la corrosion générale, la corrosion localisée affecte de petites zones de la surface métallique. Ces zones deviennent des anodes en raison d'un approvisionnement limité en oxygène, tandis que les zones bien approvisionnées deviennent des cathodes. La corrosion localisée se divise en corrosion par piqûres et corrosion par crevasses [9].

### **I.3.4. Corrosion par piqûres:**

Ce type de corrosion localisée commence par de petites zones qui deviennent plus grandes et profondes, formant des piqûres. Une concentration d'oxygène plus faible sous les impuretés ou l'eau forme une anode, et la cathode reste ailleurs. Le mécanisme électrochimique est responsable, lié à l'acidité des solutions ou au déplacement des anions. La corrosion par piqûres est dangereuse car difficile à détecter et à prévoir [10].

### **I.3.5. Corrosion par crevasses:**

Problématique dans les applications marines, elle affecte surtout les aciers inoxydables en présence de chlorure. Cette corrosion se produit dans des espaces restreints où l'oxygène est limité, formant une anode dans les crevasses et une cathode à l'extérieur. La corrosion par crevasses est amorcée par des gradients de concentration d'ions chlorure et se produit à des températures plus basses que la corrosion par piqûres [11].

### **I.3.6. Corrosion intergranulaire:**

Elle se produit lorsque les bords de la surface métallique sont plus exposés que le cœur. Elle peut masquer la résistance à la corrosion du matériau et a été particulièrement étudiée dans les alliages Al-4%Cu. Certains éléments comme Si et P influencent cette corrosion, contrairement à d'autres comme C, N, O, Mn, et S [12].

### **I.3.7. Corrosion galvanique:**

Ce type de corrosion électrochimique se produit entre deux métaux différents en contact électrique dans un électrolyte approprié. Le métal à la cathode est protégé, tandis que celui à l'anode est corrodé. La vitesse de corrosion dépend de la différence de potentiel entre les deux métaux. Par exemple, dans un couple Zn-Cu, Zn se corrode car il est moins noble que Cu [13].

#### **I.4. Les méthodes de protection contre la corrosion [14]:**

La corrosion est un phénomène naturel qui entraîne la détérioration des matériaux, principalement des métaux, par réaction chimique ou électrochimique avec leur environnement. Pour protéger les matériaux contre la corrosion, plusieurs méthodes peuvent être employées. Voici un détail des principales méthodes de protection contre la corrosion :

##### **I.4.1. Revêtements protecteurs:**

###### **I.4.1.1. Peintures et vernis:**

Les peintures et vernis créent une barrière physique qui isole le métal de l'environnement corrosif. Elles peuvent contenir des inhibiteurs de corrosion pour renforcer la protection.

###### **I.4.1.2. Revêtements métalliques:**

- **Galvanisation:** Application de zinc sur l'acier ou le fer. Le zinc agit comme une couche sacrificielle et se corrode à la place du métal sous-jacent.
- **Placage:** Dépôt d'une fine couche de métal (comme le nickel, le chrome, ou le cuivre) sur un autre métal par des procédés électrochimiques ou chimiques.

###### **I.4.1.3. Revêtements non métalliques:**

- **Polymères et plastiques:** Utilisation de matériaux comme le PTFE (polytétrafluoroéthylène) pour isoler le métal de l'environnement corrosif.

##### **I.4.2. Protection cathodique:**

###### **I.4.2.1. Anodes Sacrificielles:**

Des anodes en métal plus réactif (comme le magnésium, le zinc ou l'aluminium) sont attachées au métal à protéger. Les anodes se corrodent à la place du métal principal.

###### **I.4.2.2. Courant imposé:**

Un courant électrique externe est appliqué pour neutraliser le processus de corrosion. Cela est souvent utilisé dans les pipelines, les réservoirs et les coques de navires.

##### **I.4.3. Inhibiteurs de corrosion:**

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques ajoutées à l'environnement corrosif pour réduire le taux de corrosion. Ils peuvent fonctionner en formant une couche

protectrice sur la surface du métal ou en modifiant l'environnement chimique pour le rendre moins corrosif.

### **I.4.4. Alliages résistants à la corrosion:**

L'utilisation d'alliages qui résistent naturellement à la corrosion, comme les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium et les alliages de titane, peut être une solution efficace. Ces matériaux sont conçus pour former une couche passivante protectrice qui empêche la progression de la corrosion.

### **I.4.5. Contrôle de l'environnement:**

#### **I.4.5.1. Désaération:**

Réduire la teneur en oxygène dissous dans l'eau ou d'autres milieux aqueux peut diminuer la vitesse de corrosion.

#### **I.4.5.2. Contrôle de l'humidité:**

Dans les environnements où l'humidité est un facteur, l'utilisation de déshumidificateurs ou la maintenance d'une faible humidité peut aider à prévenir la corrosion.

#### **I.4.5.3. Contrôle du pH:**

Ajuster le pH de l'environnement pour le rendre moins corrosif. Par exemple, alcaliniser l'eau pour diminuer la corrosion dans les systèmes de chauffage.

#### **I.4.5.4. Conception et maintenance:**

##### **I.4.5.4.1. Conception anticorrosion:**

Concevoir des structures de manière à éviter les zones de rétention d'eau, favoriser le drainage et minimiser les zones de stagnation.

##### **I.4.5.4.2. Maintenance régulière:**

Inspection et maintenance régulières pour identifier les premiers signes de corrosion et effectuer des réparations préventives. Cela peut inclure le nettoyage, la réparation des revêtements, et le remplacement des pièces endommagées.

### **I.4.6. Passivation:**

La passivation est un traitement chimique qui améliore la formation de la couche d'oxyde naturelle sur les métaux comme l'acier inoxydable, réduisant ainsi leur réactivité avec l'environnement.

### **I.4.7. Électropolissage:**

L'électropolissage est un processus électrochimique qui lisse et polit la surface des métaux, réduisant ainsi la surface active et améliorant la résistance à la corrosion.

Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients et peut être choisie en fonction du type de matériau, de l'environnement corrosif et des exigences spécifiques de l'application. Une

approche combinée utilisant plusieurs de ces méthodes peut souvent offrir la meilleure protection contre la corrosion.

### **I.5. Les inhibiteurs de corrosion:**

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration à un environnement agressif, minimise le risque de corrosion ou prévient la corrosion [15].

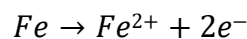
#### **I.5.1. Classification des inhibiteurs de corrosion:**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés sur la base de :

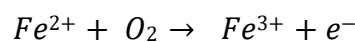
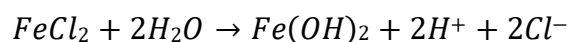
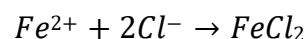
- Leur nature chimique en tant qu'inhibiteurs organiques ou inorganiques.
- Leur mode d'action en tant qu'inhibiteurs de type anodique, cathodique, mixte et d'adsorption.

#### **I.5.2. Mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion:**

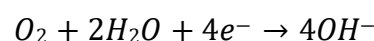
La série de réactions conduisant à la corrosion de l'acier doux est résumée ci-dessous. Premièrement, au contact du milieu corrosif, le Fe subit une oxydation pour former du  $Fe^{2+}$  comme suit [16] ;



Le  $Fe^{2+}$  généré au cours du processus se combine avec les ions chlorure dans le milieu, puis avec des molécules d'eau et des atomes d'oxygène dans une série de réactions comme suit.

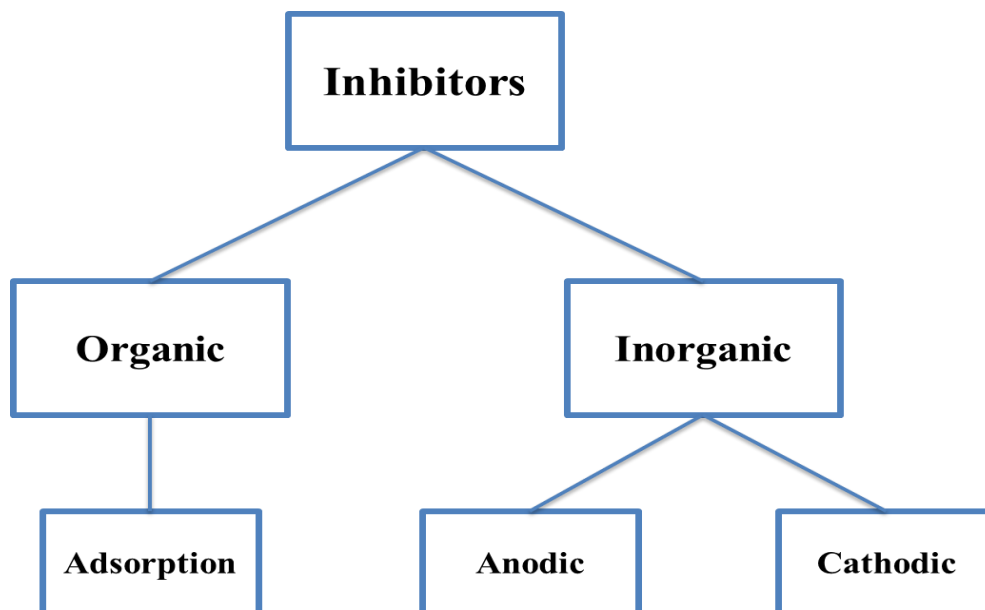


La réaction cathodique qui achève le processus électrochimique est représentée comme suit.



Les réactions anodiques et cathodiques combinées forment des précipités de  $Fe(OH)_2$  qui s'accumulent progressivement à la surface du métal et réagissent avec l'oxygène dissous pour donner des produits de corrosion complexes [17]. Bien que le mécanisme détaillé de l'inhibition de la corrosion par les inhibiteurs ne soit pas bien documenté, on pense généralement que l'inhibition se produit de l'une ou l'autre des manières suivantes [18]:

- L'inhibiteur s'adsorbe chimiquement sur la surface du métal, formant ainsi une fine pellicule protectrice capable d'empêcher l'attaque par la corrosion (chimisorption). Les molécules organiques contenant des hétéroatomes avec des électrons non liants, telles que l'imidazole et ses dérivés, en sont des exemples [19].
- L'inhibiteur s'adsorbe physiquement sur la surface du métal grâce à l'attraction électrostatique entre le métal et les sites riches en électrons de l'inhibiteur formant ainsi une barrière protectrice (physisorption). Les molécules porteuses de charge telles que les surfactants en sont des exemples [20].
- L'inhibiteur accélère la formation d'une couche d'oxyde sur le métal, qui passive le métal et empêche l'attaque par la corrosion (passivation). Il s'agit par exemple de sels d'ions tels que le chromate [21] et le nitrite [22].
- L'inhibiteur réagit avec un composant corrosif potentiel présent dans les milieux aqueux, ce qui entraîne la formation d'un produit complexe et empêche en même temps l'attaque du métal par la corrosion (piégeage). L'hydrazine et le sulfite de sodium en sont des exemples [23].



**Figure I.2:** Classification des inhibiteurs de corrosion.

## **I.6. Méthodes de surveillance de la corrosion:**

### **I.6.1. La méthode gravimétrique:**

La mesure gravimétrique (perte de poids) est la méthode la plus simple et la plus ancienne pour mesurer la vitesse de corrosion. Dans cette méthode, un échantillon pesé (coupon) du

métal ou de l'alliage étudié, dont la surface est connue avec précision, est immergé dans la solution corrosive et laissé au repos pendant un laps de temps raisonnable. L'échantillon est ensuite retiré, nettoyé de tous les produits de corrosion et séché. La perte de poids est convertie en taux de corrosion (CR) à l'aide de l'équation [24].

$$CR = \frac{\text{weight loss} \times k}{\text{metal density (gcm}^{-3}\text{)} \times \text{exposed area (A)} \times \text{exposure time (hr)}}$$

Où K = constante et fonction de l'unité de vitesse de corrosion souhaitée. Le tableau 1.1 donne des exemples d'unités de vitesse de corrosion ainsi que les valeurs de surface et de K correspondantes.

Cette technique est simple et ne nécessite aucun instrument complexe ou sophistiqué. Elle fournit des vitesses de corrosion directes sans approximation théorique et s'applique à tous les milieux corrosifs et à toutes les formes de métaux ou d'alliages.

### **I.6.2. Méthodes électro-analytiques:**

#### **I.6.2.1. Techniques à courant continu:**

Dans ces techniques, un potentiel fixe est appliqué à un substrat métallique et le courant qui en résulte est mesuré. Bien que les techniques en courant continu aient été efficaces dans la surveillance de la corrosion, elles sont souvent confrontées à des interférences inévitables telles que les courants vagabonds provenant des structures d'alignement voisines, des centrales électriques, etc. Les exemples de techniques en courant continu sont [24] : la mesure du gradient de tension en courant continu, l'étude du potentiel proche, le courant de protection cathodique et les mesures de la conductance du revêtement.

#### **I.6.2.2. Techniques de courant alternatif:**

Dans les techniques à courant alternatif, les atténuations ou les chutes de tension causées par le courant appliqué sont mesurées. Les exemples de techniques basées sur le courant alternatif sont [24] : la mesure du gradient de tension alternatif, le système à ondes trans, l'étude de Pearson et l'atténuation du courant électromagnétique, ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), couramment utilisée.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante utilisée pour la corrosion et d'autres études de surface et électrochimiques. Il s'agit d'une technique moins intrusive qui peut fournir des informations sur un processus donné dans une réaction sans trop

perturber la réaction, en appliquant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude au système. En raison de sa capacité à révéler le mécanisme de formation d'un film à la surface d'un métal donné et la persistance ou non de ces films, c'est une technique généralement adoptée dans les études d'inhibition de la corrosion.

Dans les études sur l'inhibition de la corrosion. D'autres applications de SIE sont : les revêtements de protection contre la corrosion, la formation de films sur les métaux et l'analyse des produits de corrosion [5]. Cette technique fournit des informations telles que les propriétés interfaciales d'un métal où les réactions microscopiques de base ont lieu et à partir de ces propriétés, les paramètres électrochimiques d'une surface conductrice d'électricité sont extraits.

En SIE, l'impédance d'un échantillon métallique est mesurée en appliquant un potentiel alternatif (sinusoïdal) et en mesurant le courant qui le traverse. L'impédance est représentée comme une variable complexe comme suit.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varnothing) = Z_0(\cos \varnothing + j \sin \varnothing)$$

$$E = E_0 \exp(j\omega t)$$

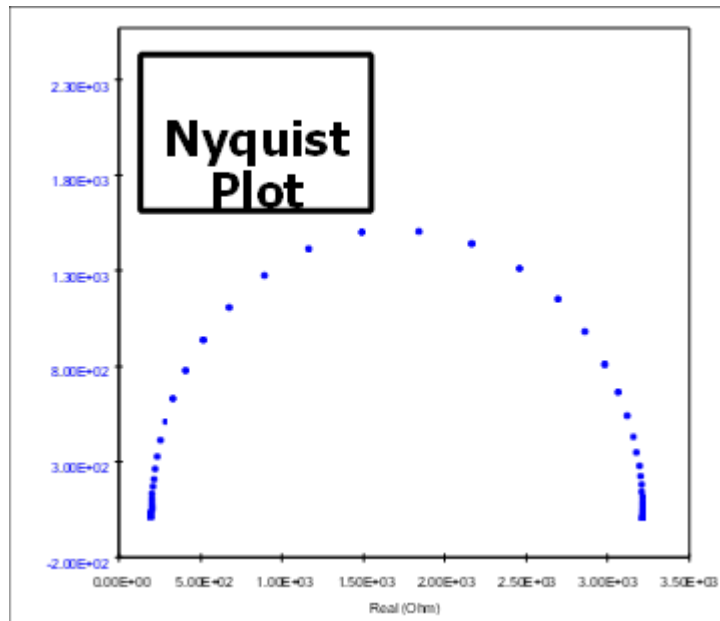
$$I = I_0 \exp(j\omega t)$$

Les données SIE sont présentées sous forme de diagrammes de Nyquist ou de Bode, comme le montrent les figures 1.4 et 1.5.

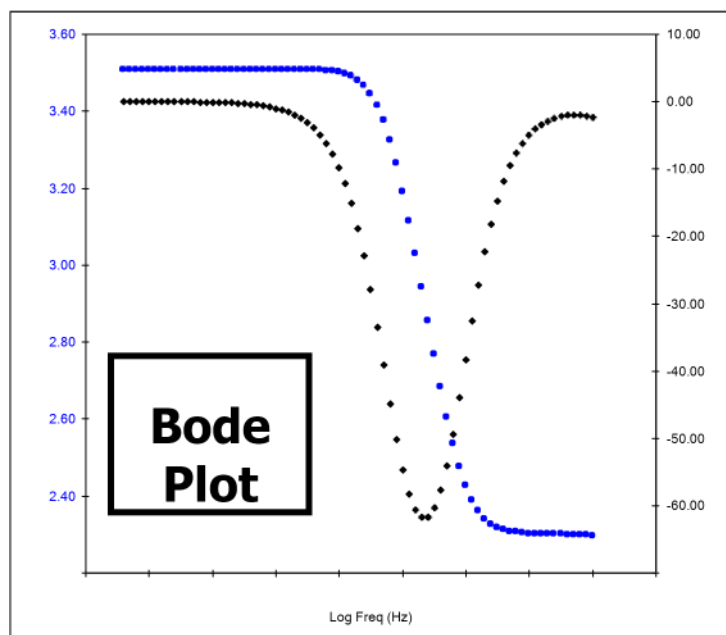
À partir de ces tracés, les paramètres EIS tels que la résistance de l'électrolyte à la polarisation ( $R_s$ ), la résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ), la résistance de l'échantillon à la polarisation ( $R_p$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) sont déterminés et, en utilisant l'expression de la résistance au transfert de charge (équation 1.10), la densité du courant d'échange de corrosion peut être calculée.

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFt_0}$$

Où  $R$  = constante des gaz,  $T$  est la température,  $n$  est le nombre d'électrons transférés et  $F$  est la constante de Faraday.



a



b

**Figure I.3:** Diagramme de a : Nyquist et b : Bode.

### I.6.3. Autres techniques:

D'autres techniques électro-analytiques utilisées dans la surveillance de la corrosion comprennent la résistance de polarisation linéaire (RPL), la polarisation potentiodynamique

(PDP), la surveillance galvanique, le blindage cathodique et les mesures de résistance électrique.

La RPL est une technique non destructive dans laquelle l'échantillon métallique est polarisé, typiquement dans l'ordre de  $\pm 10$  mV par rapport à son potentiel de circuit ouvert. Le courant circule donc entre l'électrode de travail et la contre-électrode, et la résistance de l'échantillon à la polarisation est mesurée à partir de la pente de la courbe du potentiel en fonction du courant. À partir de la résistance à la polarisation, le courant de corrosion  $R_p$  peut être obtenu en utilisant l'équation de Stern-Geary [25].

Où  $R_p$  = résistance de polarisation ;  $i_{corr}$  courant de corrosion ;  $\beta_a$  la pente anodique et  $\beta_c$  la pente cathodique. À partir du courant de corrosion, la vitesse de corrosion peut être obtenue à l'aide de l'équation.

$$i_{corr} = \frac{1}{2.303R_p} \left( \frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right)$$

Où  $K$  est une constante,  $EW$  le poids équivalent en grammes/équivalent,  $d$  la densité en g/cm<sup>3</sup> et  $A$  la surface de l'échantillon en cm<sup>2</sup>.

Dans la PDP, le potentiel du métal est modifié à une vitesse déterminée par l'application d'un courant. Le potentiel est balayé anodiquement et cathodiquement et la courbe de polarisation de Tafel qui en résulte (Fig. 1.6) permet d'obtenir des informations sur la vitesse de corrosion, la susceptibilité aux piqûres, la passivité, etc. du matériau étudié. Une fois que les pentes anodiques et cathodiques sont établies, la densité de courant au point où les vitesses de réaction anodique et cathodique sont équivalentes est le courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). La vitesse de corrosion peut être déterminée à l'aide de l'équation.

$$CR = \frac{i_{corr} \times k \times EW}{d \times A}$$

La surveillance galvanique implique l'utilisation de deux électrodes métalliques différentes immergées dans l'électrolyte corrosif pour surveiller le potentiel entre elles. Dans cette technique, la vitesse de corrosion est directement liée au courant généré dans le processus.

Dans le cas du blindage cathodique, le courant de protection provenant de la cathode est protégé du métal anodique au moyen de films résistifs, tandis que dans le cas des mesures de résistance électrique, des sondes de résistance électrique sont utilisées pour mesurer in situ la

perte de masse d'un métal lorsqu'il est exposé à l'électrolyte corrosif. La résistance électrique résultante est ensuite liée à la longueur et à la section transversale du métal, ce qui permet de déduire la vitesse de corrosion.

### **I.7. Conclusion:**

La corrosion est un phénomène naturel qui provoque la dégradation et la défaillance d'un composant. Bien que l'attaque générale ou uniforme entraîne une destruction maximale du composant métallique, elle est plus facile à prévenir. Cependant, d'autres types de corrosion comme la corrosion inter granulaire ou la corrosion sous contrainte sont très destructeurs pour les composants d'ingénierie. Tous ces types de corrosion ont un impact sur l'environnement, l'économie et la vie humaine. Les résultats de diverses recherches ont permis de conclure que des mesures de protection opportunes pouvaient résister à la corrosion.

- [1] Q. Sheng, K.C.d. Silveira, W. Tian, C. Fong, N. Maeda, R. Gubner, C.D. Wood, *Energy & Fuels*, 31 (2017) 6724-6731.
- [2] J.J. Moloney, W.Y. Mok, C.G. Gamble, *Compatible Corrosion And Kinetic Hydrate Inhibitors For Wet Sour Gas Transmission Lines*, in: CORROSION 2009, NACE International, Atlanta, Georgia, 2009, pp. 23.
- [3] C.I. Ossai, B. Boswell, I.J. Davies, *Engineering Failure Analysis*, 53 (2015) 36-58.
- [4] D. Guzonas, R. Novotny, S. Penttilä, A. Toivonen, W. Zheng, 5 - Corrosion, in: D. Guzonas, R. Novotny, S. Penttilä, A. Toivonen, W. Zheng (Eds.) *Materials and Water Chemistry for Supercritical Water-cooled Reactors*, Woodhead Publishing, 2018, pp.139-218.
- [5] L.A.C.J. Garcia, C.J.B.M. Joia, E.M. Cardoso, O.R. Mattos, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3879-3886.
- [6] I.B. Obot, E.E. Ebenso, M.M. Kabanda, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 431-439.
- [7] Davis, J. R. (2001). *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. ASM International, 279.
- [8] Décarie, E. L., & Geider, R. J. (2017). Predictions of response to temperature are contingent on model choice and data quality. *Ecol Evol*, 7(23), 10467-10481.
- [9] Eliaz, N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*. 12(3),400-407. doi: 10.3390/ma12030407
- [10] Evgueni, B., Nikolay P., & Boris S. (2004). Truncated-determinant diagrammatic monte carlo for fermions with contact interaction. *Phys. Rev.* 70, 15-28.
- [11] Fernandes, J. S., & Montenor, F. (2015). Corrosion. *Materials For Construction And Civil Engineering*, 2, 679-716. doi:10.1007/978-3-319-08236-3\_15
- [12] Giurlani & Innocenti, M. (2018). Electroplating for decorative applications: recent trends in research and development walter. *Coatings*, 8, 149-260. doi:10.3390/coatings8080260
- [13] Goldstein, E. M. (1960). *The Corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*. *J. Chem. Educ.* 37, 662-672.
- [14] Hoar, T. P. (1949). Bulk metallic glasses: an overview. *Trans. Faraday Soc.* 45, 683-692.
- [15] B.D.B. Tiu, R.C. Advincula, *Reactive and Functional Polymers*, 95 (2015) 25-45.
- [16] A. Zeino, I. Abdulazeez, M. Khaled, M.W. Jawich, I.B. Obot, *Journal of Molecular Liquids*, 250 (2018) 50-62.
- [17] S. Saker, N. Aliouane, H. Hammache, S. Chafaa, G. Bouet, *Ionics*, 21 (2015) 2079-2090.

- [18] H. Ju, Z.-P. Kai, Y. Li, *Corrosion Science*, 50 (2008) 865-871.
- [19] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836-1843.
- [20] Y. Zhu, M.L. Free, R. Woollam, W. Durnie, *Progress in Materials Science*, 90 (2017) 159-223.
- [21] A. Igual Muñoz, J. García Antón, J.L. Guiñón, V. Pérez Herranz, *Corrosion Science*, 49 (2007) 3200-3225.
- [22] H.S. Ryu, J.K. Singh, H.S. Lee, M.A. Ismail, W.J. Park, *Construction and Building Materials*, 133 (2017) 387-396.154
- [23] A.A. Olajire, *Journal of Molecular Liquids*, 248 (2017) 775-808.
- [24] C. Andrade, C. Alonso, *Construction and Building Materials*, 10 (1996) 315-328.
- [25] F. Mansfeld, K.B. Oldham, *Corrosion Science*, 11 (1971) 787-796.

**Chapitres II :**  
**Généralités sur les**  
**méthodes de calcul**  
**quantique**

### II.1. Introduction:

Ce deuxième chapitre aborde l'importance de la chimie quantique, en commençant par l'équation de Schrödinger et ses méthodes de résolution. Il examine ensuite les différentes approximations et méthodes employées dans les calculs quantiques. Par la suite, les descripteurs de réactivité globale et locale sont détaillés. Enfin, le chapitre se conclut par une brève description des logiciels de calcul utilisés dans cette étude.

### II.2. L'intérêt de la chimie quantique:

La chimie quantique est une branche de la chimie qui applique les principes de la mécanique quantique, notamment l'équation de Schrödinger, pour étudier et comprendre les propriétés et le comportement des systèmes chimiques. Elle joue un rôle crucial dans la compréhension des réactions chimiques, de la structure moléculaire et des propriétés des matériaux.

Voici quelques-uns des principaux intérêts de la chimie quantique:

- **Compréhension des réactions chimiques:** La chimie quantique permet de prédire et d'expliquer les mécanismes réactionnels, les taux de réaction, les produits de réaction et les énergies d'activation. Cette capacité aide les chimistes à concevoir des réactions plus efficaces et à développer de nouveaux catalyseurs.
- **Prédiction de la structure moléculaire:** Grâce à la chimie quantique, il est possible de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules, y compris les longueurs de liaison, les angles de liaison et les interactions intermoléculaires. Cela facilite la compréhension des propriétés chimiques et physiques des molécules, telles que la polarité, la solubilité et la réactivité.
- **Étude des propriétés des matériaux:** La chimie quantique est utilisée pour explorer les propriétés des matériaux, comme la conductivité électrique, la conductivité thermique, la capacité d'adsorption et la résistance mécanique. Cela permet de concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques pour des applications variées telles que l'électronique, les batteries, les catalyseurs et les matériaux magnétiques.
- **Modélisation des processus chimiques complexes:** La chimie quantique permet de modéliser des systèmes chimiques complexes, tels que les réactions enzymatiques, les réactions en phase gazeuse et les interactions entre molécules dans des conditions

réelles. Cela conduit à une meilleure compréhension des processus chimiques complexes et à l'optimisation des conditions expérimentales.

- **Conception de médicaments:** La chimie quantique joue un rôle crucial dans la conception de médicaments en prédisant l'activité biologique des composés chimiques, en comprenant leur interaction avec les protéines cibles et en modélisant leur stabilité et leur pharmacocinétique. Cela facilite le développement de médicaments plus efficaces et plus sûrs.

En résumé, la chimie quantique offre un outil puissant pour comprendre et prédire le comportement des systèmes chimiques. Elle permet d'améliorer les processus chimiques, de concevoir de nouveaux matériaux et de développer des médicaments plus efficaces. Son utilisation continue à progresser et à avoir un impact significatif dans de nombreux domaines de la chimie et des sciences des matériaux.

### II.3. Fondement de la chimie quantique:

#### II.3.1. L'équation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger est une équation qui décrit la fonction d'onde ou fonction d'état d'un certain système de mécanique quantique [1]. Cette équation porte le nom d'Erwin Schrödinger, qui l'a postulé pour la première fois en 1925 et l'a publié en 1926 [2]. Il est universellement reconnu que l'équation de Schrödinger exerce des effets significatifs sur la structure électronique description:

$$H\Psi = E\Psi$$

Où H est l'opérateur hamiltonien et  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, E est la valeur propre correspondante de cette équation représentant le système énergie. L'opérateur hamiltonien peut s'écrire par deux termes, le potentiel énergie et énergie cinétique :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V$$

Où est  $2\pi$ , m est la masse, V est l'énergie potentielle et  $\nabla$  est un symbole d'opérateur de Laplace :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Ici, x, y et z sont des positions de coordination cartésienne tridimensionnelle. Compte tenu de la complexité de tous les termes associés, l'équation de Schrödinger peut ne peut être résolue que pour des systèmes très simples comme l'atome d'hydrogène et  $H_2^+$  ion moléculaire. Pour

aborder des systèmes plus complexes, des approches numériques sont introduit pour être combiné avec le l'équation de Schrödinger.

1. Le problème à N corps est un problème concernant de nombreuses particules interactives dans un système microscopique, où la mécanique quantique est nécessaire adopté. Dans le système de chimie quantique, l'interaction entre les particules comprend l'interaction électron-électron, l'interaction électron-noyau et de nombreux d'autres interactions croisées. Il est impossible d'obtenir une estimation exacte et précise calcul.

### **II.3.2. Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger:**

#### **II.3.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer [3]:**

Cette approximation est utilisée pour simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que les noyaux sont statiques et les électrons sont dans l'état fondamental à cause des électrons dans les molécules et les solides se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux à tout instant. C'est à dire, le système peut être considéré comme des noyaux gelés avec des électrons environnants se déplaçant à l'état fondamental, et l'opérateur hamiltonien total peut être séparé en termes de parties de noyaux et termes d'électrons:

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$$

Où  $T_n$  et  $T_e$  sont des opérateurs cinétiques des noyaux et des électrons, respectivement.  $V_{nn}$ ,  $V_{ne}$  et  $V_{ee}$  représentent les opérateurs potentiels d'interaction coulombienne noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron. Avec l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger peut être écrite dans la partie noyau et la partie électron :

$$\Psi(r, R) = \Psi_n(R)\Psi_e(r, R)$$

Où  $\Psi(R)$  est la fonction d'onde décrivant les noyaux, et elle ne concerne que position des noyaux  $R$ ; tandis que  $\Psi_e(r, R)$  est la fonction d'onde décrivant les électrons, et cela concerne non seulement la position des noyaux  $R$  mais aussi la position des électrons  $r$ . De même, l'équation de Schrödinger est appliquée pour résoudre l'énergie électronique et l'énergie des noyaux à nouveau :

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = E_e\Psi_e(r, R)$$

$$H_n(R)\Psi_n(R) = E_n\Psi_n(R)$$

Où  $E_e$  est l'énergie électronique ;  $E_n$  représente l'énergie des noyaux. L'énergie totale du système peut donc se résumer à la différence entre l'énergie électronique totale et l'énergie d'interaction nucléaire-nucléaire:

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} - E_{\text{nucléaire-nucléaire}}$$

### II.3.2.2. L'approximation Hartree-Fock:

Bien que les fonctions d'onde du noyau et des électrons soient séparées selon l'Approche Born-Oppenheimer, il reste encore des difficultés à résoudre l'Équation de Schrödinger en raison d'un trop grand nombre d'électrons dans un système. Hartree a proposé la méthode Hartree en 1928, qu'il a appelée champ auto-cohérent méthode, pour simplifier la description de la fonction d'onde et le calcul de l'énergie des atomes et ions [4]. Dans la méthode Hartree, les mouvements des électrons sont approximativement indépendants pour une molécule ou un atome stable ; chaque électron se déplace dans le champ électronique formé par le noyau et d'autres électrons ; chaque l'état électronique peut être décrit par l'électron unique correspondant la fonction d'onde et les états électroniques totaux sont obtenus en multipliant simplement toutes les fonctions d'onde à l'électron chantant ensemble. En d'autres termes, la fonction d'onde d'un Le système à n électrons peut être traité comme un système simplifié de n électrons uniques fonction d'onde :

$$\Psi_{(r)} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_n(r_n)$$

Alors qu'en 1930, Slater [5] et Fock [6] soulignaient que Hartree ni obéi au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde ni pris la situation de spin en considération. Ils proposent ensuite une méthode pour mieux décrire les fonctions d'onde électronique d'un système, à savoir l'approche Hartree-Fock. Ici, la méthode considère les électrons comme des fermions, c'est-à-dire que deux électrons ne peuvent pas être situés dans le même état quantique selon le principe d'exclusion de Pauli. L'électron 1 occupe  $\Psi_1$  de spin  $\alpha$  ; l'électron 2 occupe  $\Psi_1$  avec spin  $\beta$  et ainsi de suite. Pour satisfaire en même temps le principe d'antisymétrie, Le déterminant de Slater est utilisé pour représenter la fonction d'onde du système N électrons comme suit :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \dots & x_n(1) \\ x_1(2) & x_2(2) & \dots & x_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1(N) & x_2(N) & \dots & x_n(N) \end{vmatrix}$$

Où les colonnes sont des fonctions d'onde uniques et les lignes sont des électrons coordonnées. Conformément à nos connaissances mathématiques, le signe de l'équation changera lorsque nous échangerons deux lignes ou colonnes, ce qui garantit le principe d'antisymétrie.

Assurez-vous que deux électrons différents n'occuperont pas le même état électronique en raison de deux lignes ou colonnes équivalentes donnant la valeur de déterminant zéro.

En résumé, l'algorithme Hartree-Fock, basé sur cinq éléments essentiels simplifications, permet de résoudre le problème à plusieurs corps. Cinq les principales approximations sont répertoriées comme suit :

- L'approximation de Born-Oppenheimer est une hypothèse en soi. La fonction d'onde d'une molécule comprend non seulement les électrons mais aussi le noyau dans le système.
- Tous les effets relativistes sont négligés dans l'approximation. Les opérateurs appliqués sont tous non relativistes.
- La solution est supposée être une combinaison linéaire de fonctions de base qui devrait être orthogonal.
- La fonction propre énergétique est supposée obtenue par un seul déterminant Slater, en d'autres termes, fonction d'onde à un électron avec caractéristique d'antisymétrie.
- Les effets de corrélation électronique sont négligés dans le modèle Hartree-Fock puisque l'approximation est utilisée dans un environnement de champ moyen. En raison de l'approximation la plus significative, le dernier des Hartree-Fock méthode, cela conduit à de grands écarts entre les résultats de l'expérience et le calcul résultats. Les effets de corrélation sont donc définis comme : corrélation HF exacte

$$E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} = E_{\text{correlation}}$$

Dans certaines situations, la méthode Hartree-Fock peut être remplacée par la méthode de densité théorie des fonctions, qui peut prendre en compte à la fois l'échange et énergies de corrélation entre-temps.

### II.3.2.3. La théorie fonctionnelle de la densité :

Dans les années 1960, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée comme alternative de la méthode Hartree-Fock avec des coûts de calcul inférieurs. Cette méthode détermine les propriétés d'un système à plusieurs électrons en utilisant le 24 fonctionnelles de la densité électronique spatialement dépendante dans le remplacement de fonctions d'onde. Cela remonte au modèle de Thomas-Fermi [7, 8] dans 1927, qui supposait une distribution approximativement uniforme des électrons dans un atome. Cependant, ce modèle présente toujours des erreurs dans l'énergie d'échange et néglige la corrélation électronique. La théorie fonctionnelle de la densité a été construite une base théorique solide avec la publication du Hohenberg-Kohn théorèmes [9].

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn dans les années 1960, une méthode appelée théorie de la fonction de densité (DFT) a été développée pour calculer l'énergie totale d'un système avec à la fois échange et corrélation considéré. Pierre Hohenberg et Walter Kohn [9] ont démontré que l'énergie électronique de l'état fondamental a été déterminée par la densité électronique  $\rho(r)$  en 1964. Deux théorèmes principaux sont proposés dans cet article :

- **Théorème 1:** Le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  et l'énergie totale obtenue  $E_{\text{totale}}$ , sont fonctionnels de la densité électronique  $\rho(r)$ .
- **Théorème 2:** Seule la densité est la densité de l'état fondamental, l'énergie du système atteint l'énergie la plus basse, ce qui signifie toutes les autres énergies avec un caractère aléatoire la densité du système est supérieure à l'énergie avec la densité de l'état fondamental

$$E_{\text{GS}}[\rho(r)] \geq E_{\text{GS}}[\rho_{\text{GS}}(r)]$$

L'indice GS est l'abréviation de l'état fondamental ;  $E_{\text{GS}}[\rho(r)]$  est le système énergie calculée par densité aléatoire ; tandis que  $E_{\text{GS}}[\rho_{\text{GS}}(r)]$  est le minimum énergie due à l'état de densité atteignant l'état fondamental. A faire suite l'expression plus simplement, l'indice GS est omis ; donc l'énergie fonction, avec l'approximation de Born–Oppenheimer peut être exprimée comme suit:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] + V_{\text{en}}[\rho(r)]$$

Où  $T[\rho(r)]$ ,  $V_{\text{ee}}[\rho(r)]$  et  $V_{\text{en}}[\rho(r)]$  représente la dynamique cinétique, électron-électron et les énergies électron-nucléaire respectivement. Si nous séparons l'énergie intriqué par l'interaction entre les électrons et le potentiel externe, total l'énergie est indiquée ci-dessous en fonction de la densité électronique :

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \\ &= T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \end{aligned}$$

### II.3.2.3.1. Les équations de Kohn-Sham:

D'après les théorèmes de Hohenberg-Kohn, si l'on veut obtenir le total l'énergie, nous sommes censés trouver d'abord la densité de l'état fondamental du système ; cependant, la relation reste inconnue entre densité et énergie. Kohn- Sham, a proposé une méthode en 1965 [10], basée sur un Équation de Schrödinger, pour déterminer la densité  $\rho$ , qui est auto-

cohérente équations incluant les effets d'échange et de corrélation. L'équation primaire dérivée par Kohn-Sham. Cette équation réduit considérablement la complexité de la fonction d'onde à plusieurs électrons à un seul déterminant de Slater d'une fonction d'onde électronique.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r)$$

Où  $v_{eff}$  est appelé potentiel de Kohn-Sham, représentant le potentiel effectif externe dans lequel se déplacent les particules sans interaction.  $\varphi_i(r)$  est la fonction orbitale de Kohn-Sham et la valeur  $\varepsilon$  est la valeur propre correspondant l'orbitale Kohn-Sham, représentant l'énergie de cette orbitale. L'électron la densité peut être calculée avec l'équation suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$$

$N$  est le nombre d'électrons dans le système et  $v_{eff}(r)$  peut s'écrire comme suit:

$$v_{eff}(r) = E_{eff}(r) + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r)$$

L'énergie totale avec le potentiel externe de Kohn-Sham est exprimée par l'équation :

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ee}(\rho) + \int v_{eff}(r)\rho(r)dr + V_{xc}(\rho)$$

Dans cette expression,  $T(\rho)$  est l'énergie cinétique des électrons non interactifs,  $E_{ee}(\rho)$  est l'énergie d'interaction entre les électrons et les électrons,  $v_{eff}(r)$  est potentiel externe tel que défini précédemment et  $V_{xc}(\rho)$  est la corrélation d'échange potentiel, exprimé comme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)}$$

$E_{xc}(\rho)$  est constitué de quatre termes : la fonctionnelle coulombienne, l'échange fonctionnelle, la fonctionnelle de corrélation et la fonctionnelle cinétique. Donc une bonne approximation de  $E_{xc}(\rho)$  terme conduit à une méthode précise et efficace, telle que la densité locale Approximation (L(S)DA) et approximation du gradient généralisé (GGA), tous deux universellement reconnus dans le DFT moderne recherches

### II.3.2.3.2. Approximation de la densité locale de spin :

L'approximation locale de la densité de spin (L(S)DA) est l'une des méthodes les plus simples. Les approximations qui peuvent fournir une corrélation d'échange assez précise fonction. Cette méthode a été proposée dans l'article de Kohn-Sham [10] mais suivie

revenons au modèle de Thomas-Fermi [11]. Le L(S)DA suppose que la densité est considérée comme homogène partout. En d'autres termes, L'énergie de corrélation avec LSDA et LDA peut s'écrire:

$$E_{xc}^{LCDA}(\rho(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), r_{\uparrow}, r_{\downarrow}) dr$$

$$E_{xc}^{LCDA}(\rho(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  représente l'énergie d'échange-corrélation de chaque particule. Cette approche décrit donc les molécules, les géométries et bonnes fréquences de vibration [12] mais est mauvais pour prédire les énergies de liaison (plus que 10%). De plus, pour mieux comprendre, il peut être séparé en deux parties : terme d'échange et terme de corrélation, respectivement.

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

$E_x$  est relativement plus facile à résoudre que  $E_c$ . L'énergie d'échange, également appelé échange Dirac peut être exprimé par la formule suivante :

$$E_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr$$

Cependant, l'équation explicite pour décrire l'énergie de corrélation n'a pas été proposée jusqu'à présent.  $E_c$  est construit à partir de Monte Carlo quantique (QMC) simulations du groupe de Jianmin [13].

### II.3.2.3.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L(S)DA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange et surestimer l'énergie de corrélation [14] en raison de la densité homogène hypothèse. Le gradient de densité est introduit pour compenser l'erreur causé par la non-homogénéité de la densité électronique réelle. Dégradé généralisé Approximation (GGA), incluant non seulement la densité, mais également la densité du gradient pour décrire  $E_x$ , améliore le résultat des géométries moléculaires et énergies de l'état fondamental. L'expression est désignée par spin:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r_{\uparrow}, r_{\downarrow}, \nabla r_{\uparrow}, \nabla r_{\downarrow})) dr$$

Avec l'amélioration du développement de la théorie théorique, plusieurs fonctions GGA sont développés pour réduire l'erreur, comme PBE [15] et PW91 [16]. Avec GGA, nous pouvons corriger les sous-estimations, dans une certaine mesure. Mais il existe une autre faiblesse, comme la surestimation du réseau des éléments les plus lourds constante et sous-estimation de la bande interdite. Peser le coût du temps CPU et équilibrer l'exactitude des résultats, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) la méthode [17-18] avec fonctionnalité GGA est considérée comme la

méthode électronique la plus appropriée 29 approche de fonction de calcul de structure, qui a été appliquée tout au long dans l'ensemble des projets de thèse

En chimie quantique, les bases, les fonctionnelles et les fonctionnelles hybrides jouent un rôle crucial dans les calculs de structure électronique, particulièrement dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Voici une description de ces concepts :

### II.3.3. Les bases en chimie quantique :

Les bases en chimie quantique se réfèrent aux ensembles de fonctions de base utilisées pour représenter les orbitales électroniques dans un calcul quantique. Ces fonctions de base sont cruciales pour les méthodes de la chimie quantique telles que la méthode de Hartree-Fock (HF) et la DFT.

Les fonctions de base sont généralement des combinaisons linéaires de fonctions mathématiques simples, comme les fonctions gaussiennes ou les fonctions d'onde de Slater. Les ensembles de base couramment utilisés incluent :

- **STO-3G**: Une base minimaliste qui utilise trois fonctions gaussiennes pour approximer chaque orbitale de type Slater.
- **6-31G**: Un ensemble de base plus sophistiqué avec des fonctions gaussiennes additionnelles pour améliorer la précision.
- **cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ**: Des bases corrélées consistant en un ensemble hiérarchisé d'ensembles de base pour capturer la corrélation électronique de manière systématique.

### II.3.4. Les fonctionnelles en DFT:

Les fonctionnelles en DFT sont des formules mathématiques utilisées pour décrire l'énergie totale d'un système en fonction de la densité électronique. Elles permettent de calculer l'énergie de systèmes complexes en fonction de la distribution des électrons dans l'espace. Les fonctionnelles les plus courantes incluent :

- **LDA (Local Density Approximation)** : Approximations basées sur la densité électronique locale, souvent utilisées pour des systèmes uniformes ou presque uniformes.

- **GGA (Generalized Gradient Approximation)** : Prend en compte non seulement la densité électronique locale mais aussi son gradient. Exemples incluent PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) et BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr).
- **Meta-GGA** : Améliore les GGA en incorporant des informations sur la dérivée seconde de la densité électronique. Exemples incluent TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria).

### II.3.5. Les fonctionnelles hybrides:

Les fonctionnelles hybrides combinent des aspects de la théorie de Hartree-Fock avec des fonctionnelles DFT pour obtenir une meilleure précision dans les calculs d'énergie électronique. Elles mélangent l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange-corrélation DFT. Quelques exemples notables de fonctionnelles hybrides sont :

- **B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr)** : Une fonctionnelle hybride très populaire qui combine une fonctionnelle GGA avec un pourcentage de l'échange de Hartree-Fock.
- **PBE0 (ou PBE1PBE)** : Une fonctionnelle hybride dérivée de PBE avec une portion d'échange Hartree-Fock.
- **HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)** : Inclut un écran pour l'échange Hartree-Fock, utile pour les solides et les matériaux.

### II.3.6. Utilisation et Importance :

- **Bases**: La qualité de l'ensemble de base influence grandement la précision des calculs. Des bases plus larges capturent mieux les détails des interactions électroniques mais augmentent aussi le coût computationnel.
- **Fonctionnelles DFT** : Choisir la bonne fonctionnelle est crucial pour obtenir des résultats précis. Les fonctionnelles LDA, GGA et meta-GGA sont souvent utilisées en fonction des besoins spécifiques du système étudié.
- **Fonctionnelles hybrides**: Offrent un bon compromis entre précision et coût computationnel, particulièrement utiles pour des études sur des molécules organiques et des matériaux complexes.

En résumé, les bases, les fonctionnelles et les fonctionnelles hybrides sont des éléments essentiels de la chimie quantique moderne, permettant de réaliser des calculs précis de la structure électronique et des propriétés des systèmes moléculaires et des matériaux.

### **II.4. Méthode de solvation [19]**

Nous avons vu comment obtenir l'énergie électronique, la densité électronique et l'énergie pour une molécule isolée. Cependant, intégrer les effets dus au solvant dans le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques demeure un défi en chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et, par conséquent, l'ajout de complexités supplémentaires. Étant donné que la majorité des réactions chimiques et biologiques se produisent en solution, les chimistes théoriciens cherchent à utiliser des modèles qui tiennent compte des effets du solvant. Deux grandes classes de modèles de solvation sont distinguées :

1. Modèles discrets : Dans ces modèles, les molécules de solvant sont traitées explicitement dans le calcul. Ils sont adaptés pour prendre en compte les interactions à courte distance entre le soluté et le solvant. L'inconvénient majeur de cette technique est l'augmentation considérable de la taille du système à modéliser.
2. Modèles de continuum : Dans ces modèles, les effets du solvant sont simulés par un diélectrique. Ils sont adaptés pour reproduire les interactions entre le soluté et le solvant en simulant un champ électrique créé par le solvant. Cette technique est utilisée dans le présent travail.

#### **II.4.1. Le modèle continuum polarisable (PCM) [19]:**

Le modèle PCM (Polarizable Continuum Model) est une approche efficace pour représenter les effets de solvation en raison de son temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage du modèle de continuum est qu'il ne nécessite pas de construire les couches de solvation pour chaque système étudié. Dans ce modèle, le système considéré est une solution infiniment diluée à l'équilibre, représentée par la constante diélectrique du solvant réel. Grâce à ce modèle, basé sur le principe du champ de réaction auto-cohérent (SCRF), l'ensemble des interactions moyennes entre le soluté et le solvant à l'équilibre thermique est calculé. Cette approximation est valable uniquement s'il n'existe aucune interaction spécifique entre le soluté et le solvant.

Pour calculer l'énergie d'interaction soluté-solvant, la première étape consiste à définir la limite soluté-solvant en formant une cavité qui englobe le soluté au sein du milieu diélectrique et qui est inaccessible au solvant. Cette cavité est construite à l'aide de sphères centrées sur

chaque atome afin de respecter la forme du soluté; elle possède un constant diélectrique égal à 1 pour simuler le vide. Le milieu diélectrique extérieur possède la constante diélectrique du solvant considéré. Ensuite, le soluté est placé dans la cavité et il interagit avec le continuum. Cette interaction se produit par le biais de la distribution de charge du soluté, qui polarise la surface de la cavité du continuum. Des charges apparaissent à l'interface soluté-continuum et induisent un potentiel de réaction qui modifie la densité électronique du soluté. Le continuum doit ensuite s'adapter à une nouvelle modification de la distribution de charges qui apparaît à l'interface soluté-continuum, et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une convergence électrostatique entre la distribution des charges du soluté et celle de la surface de la cavité.

L'énergie totale d'interaction soluté-solvant est donnée par :

Les termes de dispersion et de répulsion sont liés aux interactions soluté-solvant à l'interface de la cavité. L'énergie électronique totale de la molécule solvatée est la somme de l'énergie électronique du soluté calculée par la méthode DFT en l'absence du solvant et de l'énergie d'interaction entre le soluté et le solvant. Le modèle PCM utilisé dans ce travail suit le formalisme des équations intégrales de Cancès et Tomasi, implémenté dans le logiciel Gaussian.

### II.5. Réactivité chimique:

#### II.5.1. Les descripteurs de réactivité globale:

Ces dernières années ont montré que les méthodes DFT se sont avérées efficaces pour fournir un aperçu des indices de réactivité chimique tels que la dureté chimique ( $\eta$ ), le gap énergétique ( $\Delta E = \text{HOMO-LUMO}$ ), électronégativité ( $\chi$ ), potentiel chimique ( $\mu$ ), affinité protonique (PA), l'électrophilicité ( $\omega$ ) et nucléophilicité ( $\varepsilon$ ) [20], en termes de descripteurs de réactivité globale [9].

Les indices de réactivité globale tels que l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ) et le potentiel chimique ( $\mu$ ) sont définis comme des dérivées par rapport au nombre d'électrons ( $N$ ) de l'électronique énergie ( $E$ ) au potentiel externe,  $v(r)$ . Les opérations mathématiques liées à ces concepts sont donné via les équations suivantes [10]:

$$x = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) (vr)$$
$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right) v(r) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right) v(r)$$

Pearson et Parr se sont vu présenter les définitions opérationnelles et approximatives en fonction sur l'affinité électronique ( $A$ ) et le potentiel d'ionisation (IP) de toute espèce chimique (atome, ion ou molécule) pour la dureté chimique, qui mesure la résistance d'une

espèce chimique à transfert de charge, l'électronégativité de la douceur ( $\sigma$ ) et potentiel chimique à la lumière de la méthode des différences [11].

Le théorème de Koopmans [16] proposé dans les années 1930 peut être considéré comme un pont entre Théorie orbitale moléculaire et théorie fonctionnelle de la densité conceptuelle et fournit une méthode alternative pour prédire l'énergie d'ionisation et les affinités électroniques des espèces chimiques. Selon cette théorie, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique d'une molécule sont approximativement égales aux valeurs négatives de ses énergies orbitales HOMO et LUMO, respectivement :

$$I = -E_{HOMO} \quad (1)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (2)$$

Dans le cadre du théorème de Koopmans, l'électronégativité et la dureté, la mollesse sont donnés par les équations suivantes [14]:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

Le concept d'électrophilicité ( $\omega$ ) en tant qu'indice de réactivité global similaire à celui des produits chimiques la dureté et le potentiel chimique ont été introduits par Parr et al. [15]. Cette nouvelle réactivité descripteur mesure la stabilisation en énergie lorsque le système acquiert une énergie supplémentaire charge électronique  $\Delta N$  de l'environnement. L'électrophilicité est calculée par l'équation suivante:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta}$$

L'indice global d'électrophilicité ( $\omega$ ) est un descripteur de réactivité qui permet une classification quantitative de la nature électrophile globale d'une molécule. A la lumière de cet indice, le pouvoir électrophile d'un composé chimique est associé avec son électronégativité et sa dureté chimique. La nucléophilicité ( $\varepsilon$ ) est physiquement l'inverse de l'électrophilicité comme indiqué dans l'équation ci-dessous :

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega}$$

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de l'inhibiteur au métal déficitaire d'électrons a été calculée à l'aide de la formule de Pearson élaborée avec la dureté globale et le principe d'égalisation de l'électronégativité:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{in}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{in})} \quad (6)$$

Dans la formule (6) ci-dessus,  $\chi_{me}$  et  $\chi_{in}$  sont dédiés respectivement à l'électronégativité du métal et à celle de l'inhibiteur.  $\eta_{me}$  et  $\eta_{in}$  représentent respectivement la dureté absolue du métal en vrac et celle de l'inhibiteur étudié.

### II.5.2. Les paramètres de réactivité locale:

Afin d'évaluer les régions de réactivité locale de les molécules étudiées, les indices de Fukui ont été explorés pour localiser les régions où les cellules électrophiles et nucléophiles des attaques sont susceptibles de se produire. Les indices de Fukui ont été défini comme la dérivée première de la densité des électrons d'un système  $r(r)$  par rapport au nombre total de électrons ( $N$ ) à un potentiel externe fixe  $n(r)$  comme indiqué dans l'équation suivante [21]:

$$F(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] v(r) = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right] v(r)$$

Roy et coll. [22], ont en revanche défini les fonctions Fukui électrophiles, nucléophiles et radicalaires pour le site  $k$  dans une molécule en utilisant les dé- dérivées par rapport au nombre d'électrons ( $N$ ) comme dans l'équation. Pour nucléophile, électrophile et radical attaque respectivement:

$$f_{K(r)}^+ = \rho_k(N + 1) - \rho_k(N)$$

$$f_{K(r)}^- = \rho_k(N) - \rho_k(N - 1)$$

$$f_{K(r)}^0 = \frac{\rho_k(N + 1) - \rho_k(N - 1)}{2}$$

Où  $\rho_k$  est la charge brute de l'atome  $k$  dans la molécule,  $N$  est le nombre d'électrons dans la molécule,  $N+1$  correspond à un anion auquel un électron est ajouté le LUMO de la molécule neutre,  $N-1$  correspond à un cation après retrait d'un électron du HOMO de la molécule neutre [21].

Fonction Fukui du deuxième ordre ( $F^2(r)$ ) connue sous le nom descripteur duel de Fukui, est un autre descripteur local introduit par Morell et coll. [23]. Il a été défini comme la différence entre Fukui nucléophile et électrophile fonctionne comme dans l'équation. (15) :

$$F^2(r) = F_k^+ - F_k^-$$

Si  $f \frac{\partial r}{\partial P} > 0$ , alors le site  $k$  préfère l'attaque nucléophile, alors que si  $f \frac{\partial r}{\partial P} < 0$ ; alors le site  $k$  préfère un électrophile attaque [24]. Cela indique que  $f \frac{\partial r}{\partial P}$  sert d'indice de sélectivité envers les attaques nucléophiles ou électrophiles [23].

## II.6. Les programmes utilisés:

### II.6.1. Logiciel Gaussian:

Gaussian est un logiciel de chimie numérique très puissant, créé à l'origine par John Pople et lancé en 1970. Il doit son nom à l'utilisation d'orbitales gaussiennes par Pople, ce qui permet d'accélérer les calculs par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Gaussian peut prédire les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration, ainsi que de nombreuses autres propriétés moléculaires. Selon le manuel le plus récent, Gaussian est capable d'effectuer les calculs suivants :

#### Mécanique moléculaire :

- AMBER.
- Champs de force UFF.
- Champs de force DREIDING.

#### Calculs semi-empiriques :

- AM1, PM3, CNDO/2, INDO, MINDO/3, MNDO.

#### Méthodes SCF :

- RHF, UHF, et ROHF.

#### Théorie de la perturbation de Møller-Plesset :

- MP2, MP3, MP4, MP5.

#### Méthodes DFT :

- B3LYP et autres fonctionnelles hybrides.

**Fonctionnelles d'échange :**

- PBE, MPW, PW91, Slater, X-alpha, Gill96, TPSS.

**Fonctionnelles de corrélation :**

- PBE, TPSS, VWN, PW91, LYP, PL, P86, B95.

**ONIOM :**

- Méthode QM/MM.

**Calculs MCSCF. Calculs Cluster couplé. Méthodes QCI.**

**Méthodes composites :**

- CBS-QB3, CBS-4, CBS-Q, CBS-Q/APNO, G1, G2, G3, W1 (méthodes haute précision).

**II.6.2. HyperChem:**

HyperChem est un logiciel de modélisation moléculaire développé par Hypercube Inc. Il combine la visualisation et l'animation 3D avec des calculs de chimie quantique, de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire. Il est réputé pour sa facilité d'utilisation et sa flexibilité.

La version HyperChem Release 8.0 intègre des outils de chimie computationnelle encore plus puissants et prend en charge plusieurs applications tierces. Ses capacités de dessin et de rendu, ainsi que sa facilité d'utilisation, en font une référence dans l'industrie.

- [1] Griffiths, D.J., Introduction to Quantum Mechanics (2nd ed.). 2004, New Jersey, U.S.: Prentice Hall.
- [2] Schrödinger, E., Physical Review, 1926. 28(6): p. 1049-1070.
- [3] R, B.M.a.O., Annals of Physics, 1927. 389: p. 457-484.
- [4] Hartree, D.R., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928. 24(1): p. 89-110.
- [5] Slater, J.C., Physical Review, 1930. 35(2): p. 210-211.
- [6] Fock, V., Zeitschrift für Physik 1930. 61: p. 126-148.
- [7] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927. 23(5): p. 542-548.
- [8] Fermi, E., Rend. Accad. Naz. Lincei., 1927. 6: p. 602-607.
- [9] Hohenberg, P. and W. Kohn, Physical Review, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
- [10] Kohn, W. and L.J. Sham, Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
- [11] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927. 23(5): p. 542-548.
- [12] P. Hu, D.A.K., S. Crampin, M. H. Lee and M. C. Payne, Chemical Physics Letters 1994. 230(6): p. 501-506.
- [13] John P. Perdew, A.R., Jianmin Tao, Viktor N. Staroverov, Gustavo E. Scuseria, and Gábor I. Csonka, The Journal of Chemical Physics, 2005. 123: p. 062201.
- [14] Becke, A.D., J. Chem. Phys., 2014. 140(18A): p. 301.
- [15] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 1996. 77(18): p. 3865-3868.
- [16] Perdew, J.P. and Y. Wang, Phys Rev B Condens Matter, 1992. 45(23): p. 13244-13249.
- [17] Cheng, J., et al., Journal of Catalysis, 2008. 254(2): p. 285-295.
- [18] Cheng, J., et al., Topics in Catalysis, 2010. 53(5-6): p. 326-337.
- [19] Cheng, J., et al., Chain Growth Mechanism in Fischer–Tropsch Synthesis: A DFT Study of C–C Coupling over Ru, Fe, Rh, and Re Surfaces. Vol. 112. 2008.
- [20] Carrasco, J., A. Hodgson, and A. Michaelides, Nat Mater, 2012. 11(8): p. 667-74.
- [21] Kim, D., J. Shi, and Y. Liu, J Am Chem Soc, 2018. 140(29): p. 9127-9131.
- [22] L. Pauling, P.D., Sc.D. and E. B. Wilson, Jr., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1936. 55(44): p. 861.

[23] Lipkowitz, K.B.B., D. B., *Reviews in Computational Chemistry*. 1990, New York, N.Y.Hoboken, N.J.: VCH

[24] Smith, S.J.S.B.T., *Reviews in Computational Chemistry*, 1997. 10: p. 271-316.

# **Chapitre III :**

## **Résultats Et**

## **Discussions**

### III.1. Introduction:

Le dernier chapitre de notre étude se consacre à la corrélation des résultats expérimentaux précédemment rapportés sur la corrosion, dans le but de mieux comprendre le comportement des inhibiteurs de corrosion à l'échelle moléculaire. Ce chapitre adopte une approche exhaustive.

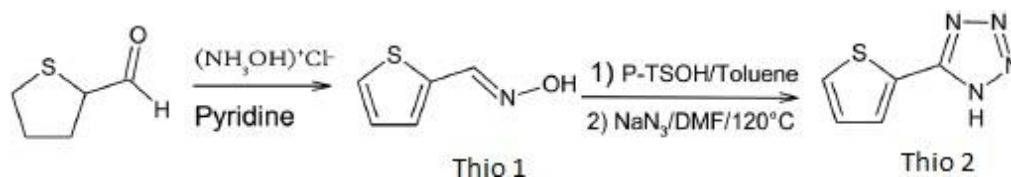
Tout d'abord, nous présentons en détail l'étude expérimentale sélectionnée, en mettant en lumière les informations essentielles telles que les matériaux utilisés, les conditions expérimentales, et les résultats obtenus. Un accent particulier est mis sur les paramètres de corrosion mesurés, tels que la vitesse de corrosion, la perte de masse, et tout autre indicateur pertinent.

Ensuite, nous décrivons minutieusement la procédure des calculs DFT et SAR. Nous expliquons les principes sous-jacents de ces méthodes et leur application dans notre étude. Cette section met en évidence les aspects moléculaires et électroniques impliqués dans le processus de corrosion et l'efficacité des inhibiteurs étudiés.

Enfin, nous menons une discussion approfondie sur les paramètres de réactivité globale. Nous analysons également les charges de Mulliken pour mieux comprendre la distribution électronique des molécules étudiées. De plus, nous examinons les indices SAR pour évaluer la relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et leur activité anticorrosion. L'objectif de cette discussion est de clarifier le rôle de chaque molécule étudiée et d'identifier les facteurs clés contribuant à leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

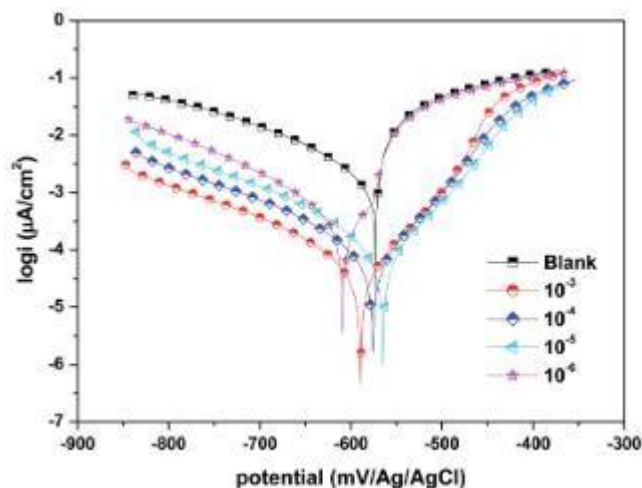
### III.2. Travaux antérieurs:

N. Arousse et collaborateurs ont synthétisé deux dérivés du thiophène, à savoir le (E)-thiophène-2-carbaldéhyde oxime (Thio 1) et le (E)-5-(thiophène-2-yl)-1H-tétrazole (Thio 2). Le schéma réactionnel suivant résume les étapes de cette synthèse est montrée dans la Figure III.1 [1]:

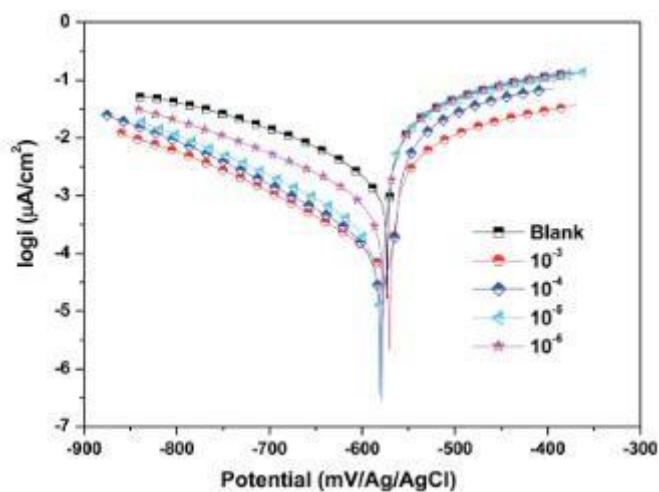


**Figure III.1:** Schéma décrivant la voie de synthèse des composés testés.

Leur propriété anticorrosion pour l'alliage d'aluminium AA2024-T3 dans une solution HCl de concentration 1 M a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique à 293 K. Les résultats rapportés sont montrés dans les Figures III.2 et III.3 ainsi que le Tableau III.1.

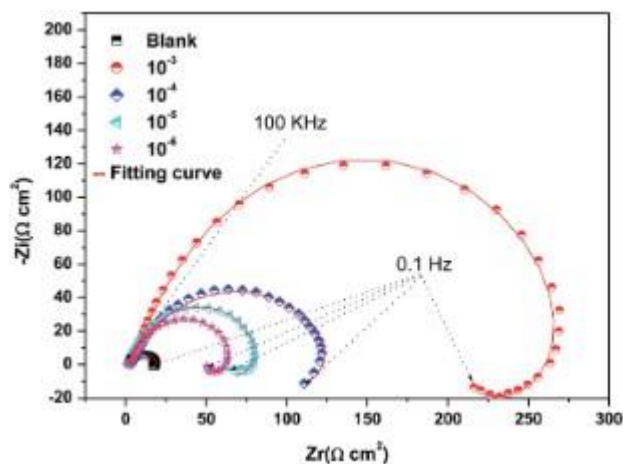


**Thio 1**

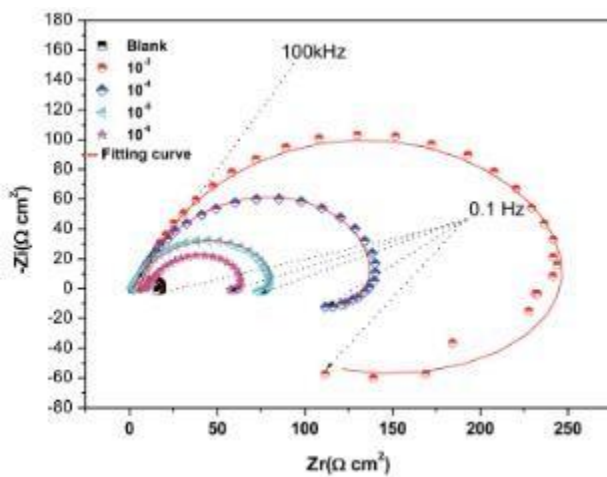


**Thio 2**

**Figure III.2:** Les courbes de polarisation de l'électrode AA2024-T3 dans 1 M HCl et protégée avec différentes concentrations de Thio 1 et Thio 2 à 298 K [1].



Thio 1



Thio 2

**Figure III.3:** Diagrammes de Nyquist de l'électrode AA2024-T3 dans 1 M HCl avec différentes concentrations de Thio 1 et Thio 2 à 298 K [22].

**Tableau III.1:** Les données de polarisation de l'électrode AA2024-T3 dans 1 M HCl et protégée avec différentes concentrations de Thio 1 et Thio 2 à 298 K.

Milieu	Concentration (mol/L)	$E_{corr}$ (Mv/Ag/AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$-\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI (%)
1 M HCl		-574	2888	35	183	
Thio 1	$10^{-6}$	-606	558	37	117	88
	$10^{-5}$	-591	316	21	127	89
	$10^{-4}$	-584	206	18	104	92
	$10^{-3}$	-607	90	26	119	96
Thio 2	$10^{-6}$	-736	651	16	139	77
	$10^{-5}$	-581	334	14	161	88
	$10^{-3}$	-594	116	15	128	94

D'après les résultats précédents, on constate que le rendement d'inhibition de corrosion de la molécule Thio 2 est supérieur à celui de la molécule Thio 1. Nous faisons un calcul théorique pour comprendre l'étroite relation entre l'efficacité anticorrosive des dérivés thiophène étudiés et leurs propriétés électroniques à l'échelle moléculaire.

### **III.3. Détails de calcul:**

#### **III.3.1. Calcul des indices de réactivité globale:**

Dans cette étude théorique, le programme Gaussian 03 a été utilisé pour effectuer les calculs nécessaires en phase aqueuse des paramètres de réactivité globale. Le programme GaussView 6.0 a été utilisé pour traiter les fichiers Mol des composés étudiés et lancer le calcul quantique. L'optimisation géométrique des structures moléculaires des inhibiteurs de corrosion étudiés est basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), associée avec la fonctionnelle hybride très populaire B3LYP Becke, trois paramètres, Lee-Yang-Par. Pour assurer l'exactitude des calculs, la base 6-31G a été utilisée, reconnue pour sa précision élevée dans la détermination des géométries et des propriétés électroniques pour une large gamme de composés organiques [2].

Étant donné que la corrosion électrochimique se produit dans une phase liquide, il est approprié de considérer l'effet du solvant dans les calculs. À cet effet, la théorie du champ de réaction cohérent (SCRF) avec le modèle de continuum polarisé (PCM) de Tomasi a été employée pour effectuer les calculs en solution. Cette approche théorique modélise les molécules de solvant comme un champ de constante diélectrique uniforme ( $\epsilon = 78,5$ ) et définit une cavité où le soluté est placé comme une série uniforme de sphères atomiques imbriquées [3]. Les résultats de type Log sont utilisés pour calculer les indices de réactivité globale, comme mentionné dans le chapitre II. Les fichiers chk sont employés pour visualiser les orbitales frontières HOMO et LUMO ainsi que la distribution de potentiel électrostatique au sein des molécules sous enquête.

#### **III.3.2. Analyse des charges Mulliken:**

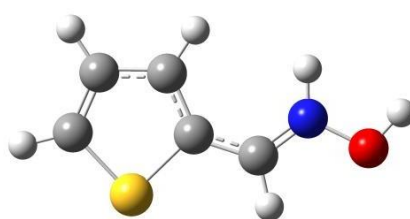
La contribution de chaque atome dans le transfert électronique entre les inhibiteurs examinés et le substrat métallique lors de protection contre la corrosion dans a été estimée en analysant les charges Mulliken, ces charges sont calculées au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G.

### III.3.3. Calculs des paramètres SAR:

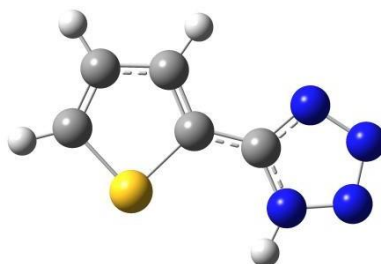
Les indices de relation structure-activité (SAR), incluant la polarisabilité, la surface, le volume moléculaire et le coefficient de partage Log P, ont été calculés à l'aide du logiciel HyperChem 8.0.

### III.4. Résultats et discussions:

La Figure III.4 montre les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase aqueuse au niveau théorique DFT./B3LYP/6-31G.



**Thio 1**



**Thio 2**

**Figure III.4:** Les structures moléculaires optimisées des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase aqueuse au niveau théorique DFT./B3LYP/6-31G.

#### III.4.1. Les résultats des paramètres de réactivité globale:

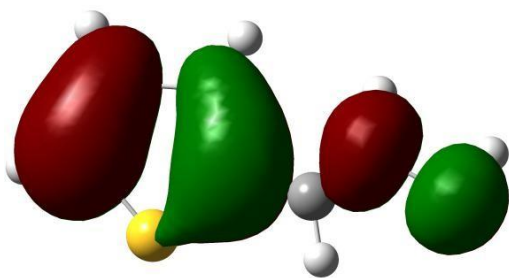
Les paramètres chimiques quantiques tels que  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , le gap énergétique ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), la dureté chimique et sa réciproque la mollesse chimique, l'électronégativité, le potentiel chimique, l'affinité protonique, l'électrophilicité et la nucléophilicité sont des indices très efficaces et utiles dans les études de corrosion des métaux. Les indices de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés ont été calculés en phase aqueuse, puis collectés dans le Tableau III.2. Dans ce qui suit, nous discuterons de l'effet de chacun des descripteurs

mentionnés dans les tableaux sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'alliage de l'aluminium.

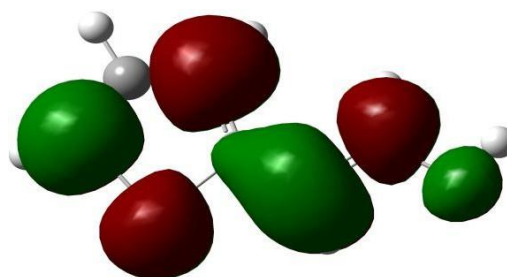
**Tableau III.2:** Les descripteurs de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculés en phase aqueuse au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G.

Paramètre	Thio 1	Thio 2
$\mu$	7.5793	8.6449
$E_{\text{HOMO}}$	-7.1425	-6.6659
$E_{\text{LUMO}}$	-3.0270	-1.9033
$\Delta E$	4.1155	4.7626
$I$	7.1425	6.6659
$A$	3.0270	1.9033
$\eta$	2.0577	2.3813
$\sigma$	0.4860	0.4199
$\chi$	5.0848	4.2846
$\omega$	6.2824	3.8545
$\Delta N$	2.3357	3.1589

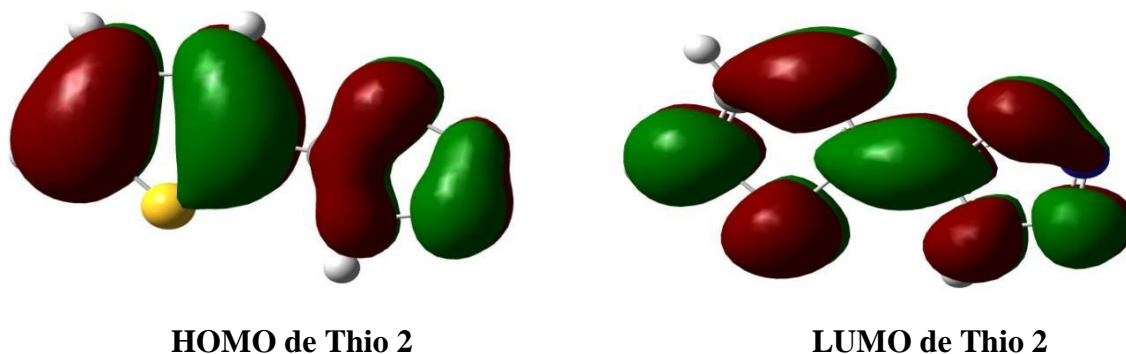
Le concept de frontière moléculaire orbitale (FMO) proposé par Fukui Kinachi est très utile pour interpréter la réactivité chimique. La transition électronique est attribuée aux interactions superposées entre les orbitales HOMO et LUMO des réactifs étudiés. Il a été constaté que le pouvoir d'une molécule inhibitrice de corrosion de donner un électron au substrat métallique déficient augmente avec l'augmentation de sa valeur d'énergie HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) [4]. En général, une énergie HOMO plus élevée se traduit par une efficacité d'inhibition accrue. Les résultats d'énergie  $E_{\text{HOMO}}$  présentés dans le tableau III.2 ont révélé que l'inhibiteur Thio 2 possède une énergie  $E_{\text{HOMO}}$  plus élevée que celle de Thio 1, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de l'efficacité d'inhibition précédemment rapportés.



**HOMO de Thio 1**



**LUMO de Thio 1**



**Figure III.5:** La distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO à travers les structures moléculaires des inhibiteurs de corrosion étudiés.

La réactivité chimique des molécules inhibitrices est également évaluée à l'aide d'un autre descripteur quantique important : le gap énergétique ( $\Delta E$ ), qui est la différence entre les valeurs  $E_{LUMO}$  et  $E_{HOMO}$ . On prévoit qu'une espèce chimique avec le plus petit gap énergétique sera plus réactive et protégera mieux la surface métallique [5]. Les résultats théoriques, présentés dans le tableau III.2, montrent que les valeurs  $\Delta E$  des inhibiteurs de corrosion étudiés suivent la tendance : Thio 2 > Thio 1, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

La dureté chimique globale ( $\eta$ ) et son inverse; la mollesse chimique ( $\sigma$ ), sont deux indicateurs de réactivité ; la dureté chimique quantifie la résistance d'une molécule à la déformation ou à la polarisation du nuage électronique induite par une réaction chimique. Les molécules inhibitrices de corrosion ayant des valeurs de dureté chimique plus faibles sont plus efficaces pour protéger les métaux [6]. Les résultats présentés dans le Tableau III.2 indiquent que la dureté chimique des dérivés de thiophène suit la tendance : Thio 2 > Thio 1, ce qui implique que la mollesse chimique suit la tendance inverse : Thio 1 > Thio 2. Ces résultats ne valident pas l'ordre de l'efficacité inhibitrice de corrosion précédemment rapportée.

L'électronégativité ( $\chi$ ) représente la capacité d'un atome dans un composé chimique à attirer vers lui la paire d'électrons partagée. Cet indice quantique est utile pour évaluer la réactivité chimique des inhibiteurs de corrosion. Les molécules ayant une électronégativité plus faible devraient avoir un excellent effet d'inhibition [7]. Comme le montre le Tableau III.2, l'électronégativité ( $\chi$ ) de Thio 2 est inférieure à celle de Thio 1, suggérant que Thio 2 pourrait protéger l'alliage de l'aluminium contre la corrosion mieux que Thio 1, ce qui valide les observations expérimentales précédemment rapportées.

La fraction d'électrons ( $\Delta N$ ) transférés de l'inhibiteur de corrosion vers le métal déficient en électrons est un paramètre quantique important qui peut être calculé à l'aide de l'équation de Pearson. Une molécule inhibitrice peut donner des électrons au métal si son paramètre ( $\Delta N$ ) est positif et inférieur à 3,6. Une valeur plus élevée de  $\Delta N$  indique une tendance accrue de l'inhibiteur à offrir des électrons à l'orbitale d déficiente de la surface métallique, conduisant à une protection maximale contre la corrosion [8]. Les données  $\Delta N$  indiquent que les inhibiteurs étudiés sont des donneurs d'électrons, avec un don d'électrons suivant la séquence : BA1 < BA2, ce qui est en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Le moment dipolaire ( $\mu$ ) vérifie la polarité des espèces chimiques avec des liaisons covalentes. Un composé chimique ayant une valeur de moment dipolaire différente de zéro est polaire. Le moment dipolaire ( $\mu$ ) est un paramètre de réactivité bénéfique ; une molécule inhibitrice avec un moment dipolaire élevé peut facilement adhérer au métal, formant ainsi une couche barrière capable de protéger la surface contre différents agents agressifs, augmentant ainsi l'efficacité de l'inhibition [9]. Les valeurs du moment dipolaire ( $\mu$ ) recueillies dans le tableau III.2 augmentent comme suit: Thio 1 < Thio 2. Ce résultat est en excellente accordance avec les résultats expérimentaux d'inhibition de la corrosion précédemment rapportés.

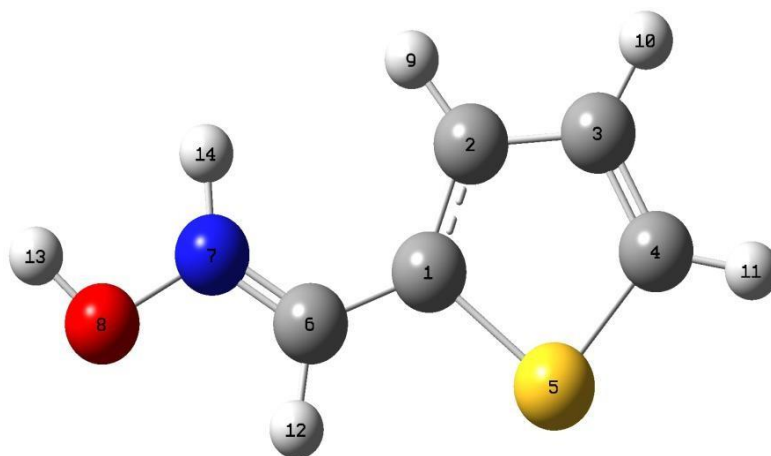
#### **III.4.2. Résultats d'analyse des charges Mulliken:**

L'utilisation des charges de Mulliken est une méthode couramment employée pour identifier les sites d'attaque électrophile et nucléophile dans une molécule. Ces charges fournissent une distribution des densités électroniques entre les différents atomes, ce qui aide à comprendre la réactivité chimique des diverses régions de la molécule. Les charges de Mulliken sont obtenues à partir des coefficients des orbitales moléculaires et des densités de population électronique calculées par les méthodes de calcul quantique y compris la méthode Hartree-Fock ou la DFT. En attribuant une densité électronique spécifique à chaque atome, elles permettent d'évaluer la répartition des électrons dans la molécule.

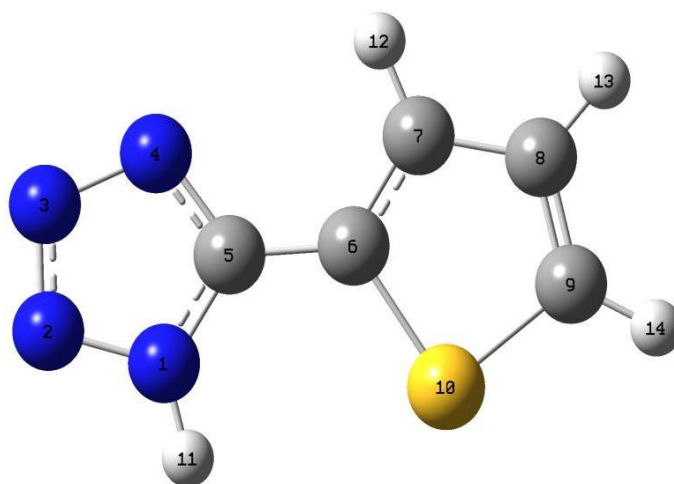
Les nucléophiles sont des espèces riches en électrons qui attaquent des régions pauvres en électrons. Dans une molécule, les sites nucléophiles sont généralement les atomes présentant des charges de Mulliken négatives ou des charges plus négatives comparativement aux autres atomes de la molécule [10].

Les électrophiles sont des espèces pauvres en électrons qui attaquent des régions riches en électrons. Dans une molécule, les sites électrophiles sont généralement les atomes présentant des charges de Mulliken positives ou des charges moins négatives par rapport aux autres atomes de la molécule [10].

La distribution de charge Mulliken à travers une molécule peut être utilisée pour prédire l'éventuelle centrale d'adsorption. Pour les inhibiteurs de corrosion, plus la charge est négative est grande, plus sa capacité à donner des électrons est grande. Les régions les plus chargées négativement sont les centres d'adsorption les plus probables. Les charges de Mulliken et leur numérotation pour chaque inhibiteur de corrosion étudié sont répertoriées dans le Tableau III.3 et la Figure III.6, respectivement. A partir des valeurs listées dans le tableau mentionné, on peut voir que le plus sites favorables à l'interaction entre Thio 1 et la surface métallique sont les atomes suivants: C1 et C4, car ces atomes ont une charge négative plus importante, suggérant que ces centrales actives avec des charges en excès peuvent agir comme un réactif nucléophile. Pour Thio 2, les atomes N1, N2 et N3 possèdent les charges négatives les plus élevées par rapport aux autres atomes ce qui indique la grande tendance de ces atomes à participer à l'attaque nucléophile avec le métal déficitaire en électrons.



**Thio 1**



**Thio 2**

**Figure III.6:** La numérotation des atomes constitutifs pour chaque inhibiteur de corrosion étudié.

**Tableau III.3:** Les charges Mulliken des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G.

<b>Thio 1</b>		<b>Thio 2</b>	
<b>Atome</b>	<b>Charge</b>	<b>Atome</b>	<b>Charge</b>
C1	-0.3766	N1	-0.1419
C2	0.2083	N2	-0.0250
C3	0.1380	N3	-0.1437
C4	-0.2011	N4	-0.3796
S5	0.5094	C5	0.5132
C6	0.5000	C6	-0.3106
N7	0.1712	C7	0.1510
O8	0.0507	C8	0.1101
-	-	C9	-0.2266
-	-	S10	0.4530

### III.4.3. Résultats des paramètres SAR:

Les calculs SAR ont été réalisés à l'aide du logiciel HyperChem, et les paramètres obtenus sont répertoriés dans le Tableau III.4.

**Tableau III.4:** Les paramètres SAR des inhibiteurs de corrosion étudiés.

Paramètre	Thio 1	Thio 2
$\alpha$	13.81	16.03
LogP	1.31	0.41
V	414.54	439.27
S	289.56	295.25
EH	-17.29	-13.42

La polarisabilité ( $\alpha$ ) mesure la capacité des espèces chimiques à modifier leur distribution électronique sous l'influence d'un champ électrique. Une augmentation de la polarisabilité accroît la valeur moléculaire intrinsèque, facilitant ainsi l'adhésion de l'inhibiteur au substrat métallique [11]. Les résultats du tableau 4 montrent que Thio 2 présente une polarisabilité ( $\alpha$ ) supérieure à celle de Thio, en excellente corrélation avec les taux d'inhibition précédemment rapportés.

Le coefficient de partage (Log P) est un indicateur clé pour évaluer l'efficacité anticorrosive des espèces chimiques testées. À mesure que l'hydrosolubilité de l'inhibiteur diminue en raison de son caractère hydrophobe croissant, le transport électronique vers la surface métallique devient plus difficile et plus lent. Cela réduit l'adhérence de la molécule inhibitrice au substrat métallique [11]. Comme indiqué dans le tableau 4, le Log P décroît dans l'ordre suivant : Thio 1 > Thio 2, ce qui valide les résultats expérimentaux.

L'énergie d'hydratation (EH) d'une molécule indique son degré de dissolution. Ce paramètre est crucial pour évaluer l'activité anticorrosive. Une augmentation de l'énergie d'hydratation (EH) tend à améliorer l'efficacité de l'inhibition de la molécule [11]. Les données du tableau 4 montrent que l'énergie d'hydratation suit l'ordre : Thio 1 < Thio 2, validant ainsi les résultats expérimentaux.

La surface spécifique (SA) est un indicateur essentiel de protection contre la corrosion. Un inhibiteur avec une plus grande surface spécifique a tendance à s'adsorber plus largement sur la surface métallique, augmentant ainsi son efficacité [11]. Les résultats du tableau 4 démontrent que Thio 2 possède une surface spécifique plus grande que celle de Thio 1, ce qui

entraîne une couverture de surface plus étendue et une efficacité inhibitrice accrue, en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

Le volume moléculaire (V) illustre la capacité d'un composé inhibiteur à couvrir une surface métallique. Les molécules ayant une structure plate et un volume moléculaire important ont une forte tendance à couvrir une grande surface métallique, offrant ainsi des performances de protection élevées. L'efficacité d'inhibition augmente donc avec le volume moléculaire [11]. Une comparaison des valeurs de volume moléculaire des structures étudiées révèle l'ordre suivant : Thio 2 > Thio 1, suggérant que l'efficacité de l'inhibition suit l'ordre Thio 2 > Thio 1, en parfaite cohérence avec les données expérimentales rapportées.

- [1] N. Arrousse et al. *RSC Adv.*, 2022, 12, 10321.
- [2] K. R. Ansari, M. A. Quraishi and A. Singh, *Measurement*, **2015**, 76,136-147.
- [3] R. Solmaz, E. A. Sahin, A. Doner and G. Kardas, *Corros. Sci.*, **2011**, 53, 3231-3240.
- [4] H. Muster, A. E. Hughes, S. A. Furman, T. Harvey, N. Sherman, S. Hardin, P. Corrigan, D. Lau,, Scholes, P. A. White, M. Glenn, S. J. Garcia and J. M. C. Mol, *Electrochim. Acta.*, **2009**, 54, 3402-3411.
- [5] C. O. Gretir, B. Mihci and G. Bereket, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 488, 223-231.
- [6] Y. Chen, Z. Chen and Y. Zhuo, *Materials*, **2022**, 15, 4218.
- [7] M. Dehdab, M. Shahraki and S. M. Habibi-Khorassani, *Amino Acids*, **2016**, 48, 291-306.
- [8] I. Lukovits, E. Kalman and F. Zucchi, *Corrosion*, **2001**, 57, 3-8.
- [9] T. Lu and F. Chen, *J Comput Chem*, **2012**, 33, 580-592.
- [10] A. El Assyry, B. Benali, B. Lakhrissi, M. El Faydy, M. Ebn Tou-hami, R. Tourir, M. Touil, *Res Chem Intermed.* **2015**, 41, 3419-3431.
- [11] A. M. Al Sabagh, N. M. Nasser, A. A. Farag, M. A. Migahed, A. M. F. Eissa and T. Mahmoud, *Egypt. J. Petrol.*, **2013**, 22, 101-116.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Dans cette contribution scientifique, nous avons fait des calculs DFT en phase aqueuse au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G ainsi que le calcul de la relation structure-activité pour corréler le pouvoir anticorrosive des dérivés de thiophène étudiés avec leur propriétés électroniques à l'échelle moléculaire. Les résultats de chapitre III discussions permettent de conclure :

- Les descripteurs de réactivité globale, y compris le moment dipolaire,  $E_{\text{HOMO}}$ , l'électronégative, l'électrophilicité en sont en excellente accordance avec l'ordre de l'efficacité d'inhibition de corrosion précédemment reporté.
- Les paramètres SAR incluant la polarisabilité, le coefficient de partage, la surface, l'énergie d'hydratation et le volume valident les résultats expérimentaux.
- L'analyse de charge Mulliken pour les deux inhibiteurs étudiés est convaincante et présente un schéma réactif qui surveille les sites atomiques actifs responsables du transfert électronique.