



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Hamma Lakhdar  
El Oued  
Faculté de Technologie  
Département de génie de procédés  
et pétrochimie

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء  
جامعة حمّة لخضر الوادي  
كلية التكنولوجيا

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master

Spécialité : Génie chimique

Thème

**Evaluation théorique de la protection de l'acier doux  
contre l'effet d'un milieu corrosif par des composés  
organiques contenant des hétéroatomes**

Réalisé par :

- Kahla Nabil
- Abd Elhak Belmehdi
- Guerfi Nadir
- Hammadi Lamia
- Djafour Achouak

Soutenu publiquement le **04/06/2023**

Devant le jury composé de :

Mme Lami Nassima	MCB	Président	Université de EL OUED
Mr Boudouh issam	MCA	Examineur	Université de EL OUED
Mr Hachani Salah AL-Din	MCB	Rapporteur	Université de EL OUED

Année Universitaire : 2022/2023

# Remerciement

الحمد لله السميع العليم ذو العزة والفضل العظيم والصلاة والسلام على المصطفى الهادي  
الكريم وعلى اله وصحبه اجمعين، امتثالاً لقوله تعالى : ﴿وَلَقَدْ آتَيْنَا لُقْمَانَ الْحِكْمَةَ أَنْ  
أَشْكُرَ لِلَّهِ وَمَنْ يَشْكُرْ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ ۗ وَمَنْ كَفَرَ فَإِنَّ اللَّهَ غَنِيٌّ حَمِيدٌ ﴿١٢﴾ ﴿

لقمان الاية 12.

Et grâce à Dieu avant tout, et louange à Dieu, qui nous a aidés et éclairés sur le  
chemin de la science et de la connaissance et nous a aidés à mener à bien ce travail  
J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude au Dr Hashani Salah Al-Din,  
qui a supervisé ce travail et n'a pas été avare

Nous avons ses conseils et ses conseils tout au long de ce travail, que Dieu le  
récompense de tout bien

Nous n'oublions pas de remercier sincèrement les membres du comité de  
discussion Dr.Lami Nassima et Dr.Hachani Salah AL-Din et Dr. Boudouh issam  
et félicitations à nos honorables professeurs pour ce qu'ils nous ont apporté tout au  
long du parcours universitaire.

# *Dédicaces*

Si la réalisation de ce mémoire demande beaucoup de motivation, de rigueur et d'enthousiasme, alors ce travail de recherche a besoin de la contribution de nombreuses personnes que nous tenons à remercier !

Notre superviseur, pour tous ses précieux conseils, pour son écoute active, et pour sa disponibilité. En effet, commencer et achever tout le traité en si peu de temps n'était pas une tâche facile, et nous n'aurions pas eu beaucoup de succès sans ses conseils, ainsi que sa persuasion.

Nous tenons à remercier nos parents et nos proches, qui nous ont soutenus dans les moments de doute et d'abandon, qui ont le plus cru en nous.

Enfin, nous tenons à adresser nos sincères remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin l'achèvement de cette modeste thèse.

Kahla Nabil , Nadir Guerfi , Abd Elhak Belmehdi , Djafour Achouak , Lamia Hammadi



## Liste des figures

<b>Chapitre I: Généralités sur la corrosion</b>		
<b>II.1</b>	Chronologie de la mécanique quantique à la chimie informatique	<b>24</b>
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>		
<b>III.1</b>	La formule linéaire de la molécule AZA et HTA	<b>43</b>
<b>III.2</b>	formule structurale de la molécule AZA et HTA	<b>44</b>
<b>III.3</b>	La distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO à travers les structures moléculaires des inhibiteurs de corrosion étudiés.	<b>47</b>
<b>III.4</b>	La numérotation des atomes constitutifs pour chaque inhibiteur de corrosion étudié	<b>51</b>

## Liste des Tableaux



### Chapitre III : Résultats et discussions

<b>III.1</b>	La formule linéaire de la molécule AZA et HTA.	<b>43</b>
<b>III.2</b>	formule structurale de la molécule AZA et HTA .	<b>45</b>
<b>III.3</b>	Les charges Mulliken des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++.	<b>50</b>
<b>III.4</b>	Les paramètres SAR des inhibiteurs étudiés.	<b>52</b>

## *Sommaire*

Dédicaces	
Remerciement	
Liste des figures	I
Liste des Tableaux	II
Sommaire	III
Introduction générale	1
<b>Chapitre I: Généralités sur la corrosion</b>	
<b>I.1. Introduction.</b>	<b>5</b>
<b>I.2. La corrosion.</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Cause de la corrosion.</b>	<b>6</b>
<b>I.4. Facteurs affectant la corrosion.</b>	<b>6</b>
<b>I.4.1. Nature du métal.</b>	<b>7</b>
I.4.1.1. Position dans la série galvanique.	7
I.4.1.2. La pureté du métal.	7
I.4.1.3. Nature du film de surface.	7
I.4.1.4. Nature du produit corrosif.	7
I.4.2. Nature de l'environnement corrosif.	8
1.4.2.1. Température.	8
1.4.2.2. L'humidité de l'air.	8
1.4.2.3. Effet du pH.	8
I.5. Le coût de la corrosion pour la société.	9
<b>I.6. Mécanisme de corrosion.</b>	<b>9</b>
6.1. Réactions anodiques.	10
6.2. Réactions cathodiques.	10
6.2.1. Par dégagement d'hydrogène.	10
6.2.2. Par absorption d'oxygène.	11
I.7. Les types de corrosion:	12
I.7.1. Corrosion générale.	12
I.7.2. Fissuration par corrosion sous contrainte.	12
I.7.3. Corrosion localisée.	13
I.7.4. Corrosion par piqûres.	13
I.7.5. Corrosion par les crevasses.	14
I.7.6. Corrosion intergranulaire.	14

I.7.7. Corrosion galvanique.	15
I.8. Prévention de la corrosion.	15
I.8.1. Prétraitement des métaux.	16
I.8.2. Méthode sacrificielle.	16
I.8.3. Protection cathodique.	17
I.8.4. Protection par barrière.	17
I.8.5. La galvanoplastie.	18
I.8.6. Galvanisation au zinc par trempage à chaud.	18
I.9. Conclusion.	19
<b>Chapitre II: Généralités sur les méthodes de calcul quantique</b>	
II.1. Introduction.	23
II.2. Chimie quantique.	23
II.3. Equation de Schrödinger.	25
II.4. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.	25
II.5. Approximation de Hartree-Fock.	27
II.6. La théorie de densité fonctionnelle DFT.	27
II.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).	28
II.8. Bases et fonctions de base.	30
II.9. Fonctionnelles.	32
II.10. Les fonctionnels hybrides.	32
II.11. La réactivité locale.	33
II.11.1. La réactivité globale.	33
II.11.2. La réactivité locale.	35
II.12. Les programmes de calcul utilisés dans cette étude [29].	37
II.12.1. Logiciel Gaussian.	37
II.12.2. HyperChem.	38
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Introduction.	42
III.2. Rapport d'étude expérimentale.	42
III.3. Détails de calcul.	43
III.3.1. Calcul des indices de réactivité globale.	43
III.3.2. Analyse des charges Mulliken.	44
III.3.3. Calculs des paramètres SAR.	44
III.4. Résultats et discussions.	44

III.4.1. Les résultats des paramètres de réactivité globale.	<b>44</b>
III.4.2. Les résultats d'analyse des charges Mulliken.	<b>49</b>
III.4.3. Les résultats des paramètres SAR.	<b>51</b>
Conclusion générale.	<b>56</b>

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

L'acier doux est un excellent matériau d'ingénierie largement utilisé pour son excellente malléabilité et sa haute résistance mécanique dans plusieurs applications industrielles telles que le stockage et le transport de produits chimiques. L'acier doux peut être facilement corrodé sous l'effet de différents milieux agressifs, ce qui conduit à altérer ses propriétés physiques, et donc à réduire ses performances industrielles [1].

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est devenue une méthode fiable utilisée pour protéger l'acier doux contre les agents corrosifs. Les molécules hétérocycliques contenant des groupes fonctionnels polaires et des doubles liaisons conjuguées devraient être des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier doux. La performance inhibitrice de ces composés chimiques est attribuée à leur adhérence sur la surface métallique via soit une adsorption physique par des interactions électrostatiques entre une surface métallique chargée opposée et l'inhibiteur de corrosion, soit une adsorption chimique utilisant des liaisons de coordination des électrons de la paire isolée d'hétéroatomes (O, S, N, et P) ou un anneau isolé dans la structure de l'inhibiteur de corrosion avec une surface métallique [2].

Les mécanismes d'inhibition de la corrosion peuvent être étudiés en utilisant des techniques chimiques et analytiques telles que des mesures électrochimiques et des tests de perte de poids. Ces techniques expérimentales sont coûteuses et chronophages, et dans certains cas, elles ne suffisent pas à expliquer les phénomènes observés [3].

La révolution gigantesque dans le domaine de l'informatique facilite l'analyse et l'interprétation de toutes les propriétés physiques et chimiques en utilisant des calculs quantiques théoriques basés sur de nombreuses théories telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est devenue un outil fiable largement utilisé pour fournir des explications précieuses sur les mécanismes d'inhibition. Des études théoriques sur les inhibiteurs de corrosion en phase gazeuse et aqueuse ont montré que l'efficacité d'inhibition de la corrosion d'un inhibiteur est étroitement liée à des descripteurs chimiques quantiques tels que l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (EHOMO) et l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (ELUMO), l'électronégativité, la dureté, la douceur et la fraction d'électron transféré. En fait, les propriétés moléculaires autonomes ci-dessus ne peuvent pas fournir un modèle réaliste pour les interactions de l'inhibiteur avec la surface métallique. Des simulations de

## *Introduction générale*

---

dynamique moléculaire (MD) sont alors envisagées en raison de leur aptitude à reproduire les interactions réelles de l'inhibiteur avec la surface métallique et à bien décrire la configuration structurale de l'inhibiteur dans le processus de corrosion [4].

Dans une étude récente, l'éthane dihydrazide et l'acide azelaic ont été synthétisés et leur rôle inhibiteur sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl de concentration 1,0 M a été étudiée. Il a été trouvé que ces molécules sont des excellents inhibiteurs de corrosion et l'ordre expérimental de taux d'inhibition est comme suit: AZA > HTA [6,7]

A l'heure actuelle, aucun contexte théorique n'est proposé pour élucider les efficacités expérimentales d'inhibition de ces espèces chimiques. Ce mémoire de fin d'étude représente une nouvelle contribution scientifique qui vise à trouver une corrélation entre l'activité anticorrosive de l'éthane dihydrazide ainsi que l'acide azelaic et leurs propriétés électroniques à l'échelle moléculaire. Dans ce stade, les résultats théoriques des calculs DFT et des calculs SAR sont rapportés et bien discutés.

## ***Références bibliographiques***

---

- [1] Jia-Bao Yan, J.Y. Richard Liew, Min-Hong Zhang, Jun-Yan Wang, *Materials & Design*, 61, 2014, 150-159.
- [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 About, 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] Ahmed A. Al-Amiery, Fatin A. Binti Kassim, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, *Sci. Rep.*, 6, 2016, 19890.
- [7] Ahmed A. Al-Amiery, Mohammed H. Othman Ahmed, Thamer Adnan Abdullah, Tayser Sumer Gaaz, Abdul Amir H. Kadhum, *Results in Physics*, 9, 2018, 978–981.

# *Chapitre I:*

## *Généralités sur la corrosion*

**I.1. Introduction:**

Le premier chapitre donne des généralités concernant le phénomène de corrosion, ses différents impact, ses formes, les paramètres qui influence la corrosion ainsi que les méthodes expérimentales pour étudier ce problème. Ensuite, les méthodes pour lutter et prévenir la corrosion sont bien détaillées ici. Ce chapitre sera achevé par une conclusion

**I.2. La corrosion:**

La corrosion est un dommage irréversible de la surface d'un métal dû à des réactions chimiques qui entraînent la transformation d'un métal pur en une forme chimiquement plus stable telle que des sulfures, oxydes, hydroxydes, etc. dans un environnement corrosif. L'environnement corrosif peut être de n'importe quel type, c'est-à-dire solide, liquide ou gazeux.

La corrosion est généralement considérée comme un phénomène universel. Ces environnements sont généralement connus sous le nom d'électrolytes. Ces électrolytes permettent le transfert d'ions (cations et anions) et donnent lieu à deux réactions (anodique et cathodique). Si l'on suppose que l'on a deux types de métaux différents dans un électrolyte donné, alors le métal le moins noble agit comme anode et se corrode tandis que le métal le plus noble agit comme cathode et est protégé [1].

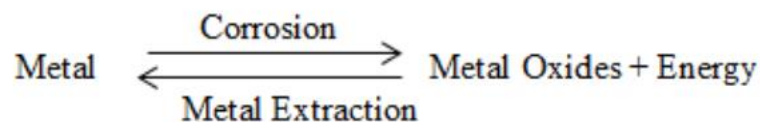
Le flux d'électrons va du métal anodique au métal cathodique. Parmi les deux métaux différents présents dans un environnement donné, le métal avec un potentiel de réduction plus élevé plus élevé (ayant une position plus élevée dans la série électrochimique) ou le métal le moins noble se corrode. Par exemple : Cu et Zn dans une solution conductrice. Zn a un potentiel de réduction plus élevé que Cu. Zn a un potentiel de réduction plus élevé que Cu, donc Zn agit comme une anode et est corrodé, alors que Cu agit comme une cathode et est protégé. Le flux d'électrons va de Zn (moins noble) à Cu (plus noble. La perte d'électrons a lieu à l'anode (c'est l'oxydation) tandis que le gain d'électrons se fait cathode (on parle de réduction).

La corrosion endommage la surface entière lorsque la plupart ou toutes les particules métalliques à sa surface sont oxydées. La rouille du fer est l'exemple le plus courant de corrosion. La rouille est oxyde ferrique hydraté  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ . La corrosion est un phénomène de surface, c'est-à-dire qu'elle se produit à la surface des matériaux. La corrosion se produit sous plusieurs formes. Premièrement, une attaque globale de la surface réduit lentement l'épaisseur du

métal. Deuxièmement, au lieu d'une attaque globale de la surface, seules des zones isolées sont touchées. Troisièmement, elle se produit également le long des joints de grains ou d'autres lignes de faiblesse en raison d'une différence de résistance à l'environnement corrosif [2]. Il s'agit d'un processus lent qui endommage les machines industrielles, les équipements métalliques, et réduit la valeur globale de ce produit. Sur une base annuelle, la perte économique totale due aux différents types de corrosions en Inde est de près de 6500 millions de dollars US. Le gaspillage direct total est estimé à environ 3,2 % du produit national [3]. La clé pour contrôle de la corrosion est une prise de conscience adéquate et adaptant des mesures appropriées et opportunes [4]. Le taux de corrosion est directement proportionnel à la différence de position entre les deux métaux, c'est-à-dire que plus la différence, la vitesse de corrosion est plus rapide.

### **I.3. Cause de la corrosion :**

La plupart des métaux que l'on trouve dans la nature sont sous la forme de leurs composés, à l'exception des métaux nobles comme l'or et le platine. Ceci est dû au fait que les métaux à l'état de composé leur état de composé sont thermodynamiquement plus stable que leur état élémentaire [5]. Comme la plupart des métaux existent sous forme d'oxydes, lors de leur extraction à l'état libre, il est nécessaire de recourir à un procédé d'extraction. Dans l'extraction à l'état libre, beaucoup d'énergie leur est fournie. Cette énergie leur permet de rebondir à leur état combiné lorsqu'ils sont exposés à un environnement externe comme l'humidité, l'oxygène etc. Par exemple : lorsque le fer est exposé à des conditions extérieures conditions extérieures, il subit une corrosion et produit de l'oxyde ferreux oxyde ferreux hydraté de couleur brune. Cela montre que corrosion est un processus qui va à l'encontre de l'extraction du métal.



Parfois, la corrosion a également lieu dans des eaux essentiellement dans des eaux essentiellement propres et non polluées à une température d'environ 1300 °C du côté du produit. Ce type de corrosion est corrosion classique par points chauds [6].

### **I.4. Facteurs affectant la corrosion:**

La vitesse de la corrosion dépend principalement de deux facteurs :

1) la nature du métal

2) la nature de l'environnement corrosif.

D'autres facteurs qui affectent la corrosion sont la pureté du métal, la nature du film de surface, la nature de l'environnement corrosif, etc. la nature du film de surface, la nature du produit corrosif, la température corrosif, la température, l'humidité de l'air et le pH de l'électrolyte [7].

#### **I.4.1. Nature du métal:**

Elle dépend en outre de:

**I.4.1.1. Position dans la série galvanique :** Lorsque nous avons deux métaux de types différents et qui sont reliés électriquement dans un électrolyte donné, le métal ayant un potentiel d'oxydation plus élevé ou le métal qui est présent à un niveau plus élevé dans la série galvanique est corrodé tandis que le reste est protégé.

En outre, la vitesse de corrosion dépend également de la différence de position des deux métaux. Par exemple, si nous avons de la fonte et du cuivre comme les deux métaux différents dans un électrolyte donné, alors la fonte est corrodée et le cuivre est protégé [7].

**I.4.1.2. La pureté du métal:** En général, le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de l'ajout d'impuretés. Ceci est dû au fait que les impuretés forment de minuscules cellules électrochimiques où la partie anodique se corrode. Par exemple : Zn contenant des impuretés comme Fe ou Pb se corrode plus rapidement.

**I.4.1.3. Nature du film de surface:** Tous les métaux sont recouverts d'un mince film superficiel d'oxyde métallique dans une atmosphère aérée. Le rapport entre les volumes d'oxyde métallique et de métal détermine l'effet du film de surface métallique. Il est connu sous le nom de "rapport de volume spécifique". Plus le rapport est grand, plus le taux d'oxydation est faible.

Par exemple : Le rapport volumique spécifique de Ni, Co et W sont respectivement de 1,6, 2,0 et 3,6. Le taux d'oxydation de W, taux d'oxydation du W est le plus faible, même à haute température élevée.

**I.4.1.4. Nature du produit corrosif:** La corrosion se déroule comparativement à une vitesse plus rapide si le produit formé est soluble dans le milieu corrosif. De même, si le produit corrosif est volatil, il s'évapore dès qu'il est formé, ce qui expose la surface du métal à de nouvelles attaques. De cette façon, la corrosion s'accroît.

**I.4.2. Nature de l'environnement corrosif:**

Elle dépend en outre de :

**I.4.2.1. Température :** Le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température. Le taux de corrosion devrait être presque doublé pour chaque 100 de la température, à condition que les autres conditions biologiques restent constantes [8]. Cette augmentation est généralement représentée par une courbe exponentielle. Cependant, on rencontre non seulement la simple dépendance à la température donnée par les courbes exponentielles. Dans un certain nombre de cas, le changement de température modifie également l'influence d'autres facteurs. L'augmentation de la température agit de deux manières différentes [9].

**I.4.2.2. L'humidité de l'air:** Elle joue également un grand rôle pour décider ;le taux de corrosion augmente fortement au-dessus d'un point particulier d'humidité relative. Ce appelée humidité critique. Les raisons de cette augmentation de la corrosion avec l'humidité sont que la pellicule d'oxyde a tendance à absorber l'humidité, créant ainsi une autre corrosion électrochimique. De plus, l'humidité présente dans l'atmosphère va fournir de l'eau à l'électrolyte qui est essentiel pour la mise en place d'une cellule électrochimique.

**I.4.2.3. Effet du pH:** C'est le facteur le plus important pour déterminer la vitesse de la corrosion. En général, plus le pH, la corrosion est plus importante. Cela montre que les milieux acides dont le pH est inférieur à 7 sont plus corrosifs que les milieux alcalins ou neutres [9].

Le premier et le plus simple des diagrammes est diagramme de la corrosion en fonction du pH de la solution. Le diagramme pour les métaux nobles (or et platine) est montré dans la Fig. 2. La dépendance de la vitesse de corrosion en fonction du pH de la solution est donnée par une ligne droite près du bas du diagramme. En d'autres termes, le diagramme Autrement dit, le diagramme montre que la vitesse de corrosion est faible et dépend en fait très peu du pH de la solution. Pour les valeurs très élevées du pH, on peut observer une légère élévation de la courbe. En d'autres termes, il y a une certaine augmentation perceptible de la corrosion. Cependant, cette élévation a très peu d'importance pratique [9].

Le deuxième type de diagramme de corrosion du pH appartient à métaux techniquement importants comme le zinc, l'aluminium et le plomb. Comme le montre le diagramme, il y a pour ces métaux une forte augmentation de la vitesse de corrosion, à la fois en milieu acide et alcalin, par rapport à la vitesse de corrosion du zinc. dans les milieux acides et alcalins par rapport aux

solutions neutres. Cette forme de la courbe devient plausible lorsqu'on prend en considération que les oxydes des métaux susmentionnés sont solubles dans les solutions acides et alcalines [9].

### **I.5. Le coût de la corrosion pour la société:**

La corrosion est l'un des problèmes les plus graves d'une société qui entraîne chaque année des pertes de centaines de milliards de dollars [10]. Certaines des principales pertes dues à la corrosion sont :

- Elle endommage les machines industrielles et provoque des pannes imprévisibles qui peuvent entraîner des pertes de vies humaines.
- Elle endommage les équipements métalliques tels que les tubes de chaudière dans les centrales thermiques [11,12].
- Il réduit la valeur globale du produit et gaspille des ressources précieuses. gaspille les ressources précieuses.
- Certaines propriétés métalliques telles que la conductivité, ductilité, la malléabilité, l'éclat, etc. sont perdues à cause de la corrosion.
- Environ 20% de la production totale de fer est gaspillée chaque année à cause de la corrosion.
- Elle contamine également l'eau potable. Par conséquent, pour minimiser les effets de la corrosion, nous devons observer attentivement son mécanisme.

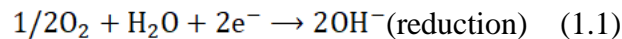
### **I.6. Mécanisme de corrosion:**

La corrosion implique un échange d'électrons de l'anode à la cathode dans une solution conductrice donnée. Le métal à l'anode subit une libération d'électrons libres (oxydation) tandis que le métal à la cathode accepte les électrons (réduction). Le métal qui a le potentiel de réduction le plus élevé agit comme anode tandis que l'autre, au potentiel plus faible, agit comme cathode. Le métal anodique se corrode donc corrodé. Pour qu'il y ait corrosion, les conditions suivantes doivent être remplies :

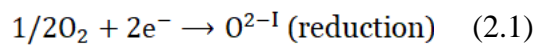
1. Il doit exister des régions distinctes (cathodique et anodiques) entre lesquelles le courant peut circuler à travers le milieu conducteur.

2. A l'anode, l'oxydation du métal se produit en raison de laquelle la surface du métal est appauvrie en raison de la combinaison avec l'oxygène. Par conséquent, la corrosion a toujours lieu à l'anode.

3. A la cathode, une réduction a lieu dans laquelle l'oxygène dissous accepte les électrons de l'anode et anode et forme des ions tels que  $OH^-$  ou  $O^{2-}$ .



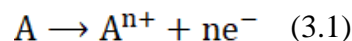
or



4. En raison de la combinaison des ions libérés aux différentes électrodes, un produit corrosif se forme quelque part entre ces électrodes.

### 6.1 Réactions anodiques

La corrosion a lieu à l'anode. A l'anode, l'oxydation ou la perte d'électron du métal a lieu. Habituellement, le métal avec un potentiel de réduction plus élevé est pris comme anode. Le métal anodique se transforme en son ion respectif avec la perte d'électron(s).

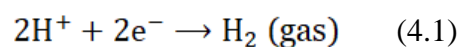


### 6.2 Réactions cathodiques

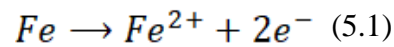
A la cathode, la réduction a lieu, c'est-à-dire que le métal accepte les électrons de l'anode. Cela peut se produire de deux façons : par dégagement d'hydrogène et par absorption d'oxygène.

#### 6.2.1 Par dégagement d'hydrogène

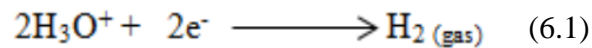
Il s'agit du processus de corrosion au cours duquel de l'hydrogène est libéré. Ce processus a généralement lieu en milieu acide ou alcalin où les ions  $H^+$  acceptent les électrons anodiques pour donner  $H_2$



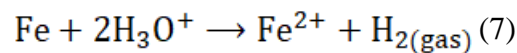
Par exemple, le métal Fe Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :

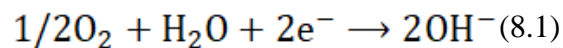


Réaction globale de la cellule :



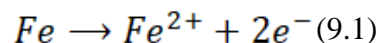
### 6.2.2 Par absorption d'oxygène

Il s'agit du processus de corrosion au cours duquel l'oxygène est absorbé. Ce processus a généralement lieu dans un milieu neutre (généralement NaCl est utilisé comme milieu conducteur) dans lequel l'O<sub>2</sub> est absorbé pour donner des ions OH.

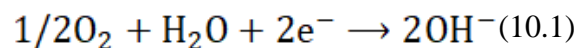


Par exemple, le Fe,

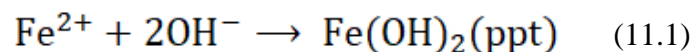
Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



Réaction globale de la cellule : Les ions  $Fe^{+2}$  formés à l'anode et les ions 2OH formés à la cathode viennent former de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$ .



**I.7. Les types de corrosion:**

Les différents types de corrosion sont classés dans les catégories suivantes :

**I.7.1. Corrosion générale:**

Elle est également connue sous le nom de corrosion uniforme ou corrosion sèche ; c'est le type de corrosion qui détériore plus ou moins uniformément la surface métallique stérile, uniforme. Elle peut également être définie comme un type de corrosion qui progresse à la même vitesse sur toute la surface dénudée.

L'oxygène est la principale cause de cette corrosion. Les matériaux les plus courants qui présentent corrosion générale sont la fonte et l'acier. Lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère humide, ils prennent l'aspect de la rouille. Où, A est un métal quelconque.

Des expériences sur le comportement des métaux secs montrent qu'aucune corrosion ne se produit lorsqu'ils sont conservés au-dessus de l'acide sulfurique et ne présentent qu'une corrosion superficielle lorsqu'ils sont conservés au-dessus de l'eau [13].

**I.7.2. Fissuration par corrosion sous contrainte :**

La fissuration par corrosion sous contrainte est un phénomène qui intéresse un large éventail d'utilisateurs de métaux. Lorsqu'elle se produit dans des conditions de service, souvent sans indication préalable d'effondrement gênant, son effet peut être catastrophique [14]. C'est le type de corrosion qui résulte de la contrainte appliquée sur le matériau (présent initialement dans un environnement inerte) et qui entraîne donc l'émergence d'une fissure dans un environnement corrosif. Elle peut être accélérée soit par des contraintes internes résiduelles dans le métal, soit par des contraintes appliquées de l'extérieur [15]. Elle se produit principalement à des températures élevées. Elle est plus fréquente dans les alliages que dans les métaux. La CSC ne peut se produire que si les trois facteurs suivants sont remplis :

(i). Présence d'un matériau sensible (ii) soumission à un environnement corrosif et (iii) contraintes de traction.

On ne peut pas dire que le problème soit en voie de disparition, car le nombre d'alliages connus pour être sensibles à la fissuration par corrosion sous contrainte et le nombre

d'environnements qui provoquent la fissuration ont tous deux augmenté jusqu'à présent. Au cours des 25 dernières années environ, un effort important, largement dispersé et principalement non coordonné a été fait dans le monde occidental pour faire face à la fissuration par corrosion sous contrainte [14]. Un facteur supplémentaire de tous les processus de fissuration qui doit être inclus dans la détermination des mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte est le rôle du temps. Une détermination quantitative d'un mécanisme de corrosion sous contrainte doit inclure non seulement ce qui se passe en termes métallurgiques ou électrochimiques, mais, ce qui est peut-être plus important, elle doit indiquer les taux auxquels ce phénomène se produit. Il a été suggéré, en termes très généraux, que la caractéristique importante d'un processus de propagation de fissures par corrosion sous contrainte est le temps au cours duquel une séquence d'événements se produit, par exemple la vitesse d'émergence des marches de glissement ou la vitesse de repassivation [14].

### **I.7.3. Corrosion localisée :**

La corrosion localisée est très différente de la corrosion générale. La corrosion générale a lieu sur une zone relativement plus grande alors que la corrosion localisée a lieu comparativement sur une zone plus petite [15]. Cette corrosion se produit lorsque de petites zones d'une surface métallique sont corrodées beaucoup plus facilement que l'ensemble dans un environnement corrosif. Ces petites zones sont partiellement corrodées à partir de la surface métallique en raison de la présence du milieu corrosif à une vitesse plus rapide. La zone avec un approvisionnement limité en oxygène devient une anode tandis que l'autre avec un approvisionnement complet devient une cathode. Il existe en outre deux types de corrosion : (i) la corrosion par piqûres et (ii) la corrosion par crevasses.

### **I.7.4. Corrosion par piqûres :**

La corrosion par piqûres est un type important de corrosion localisée. Ce type de corrosion se produit initialement dans une zone relativement petite sur un matériau. Après un certain temps, la zone devient plus grande et plus profonde, ce qui forme des piqûres à la surface. Dans ce type de corrosion localisée, des piqûres (ou des trous) se forment à la surface du matériau. Une zone recouverte d'impuretés ou d'eau a une concentration d'oxygène plus faible, elle agit donc comme une anode tandis que l'autre agit comme une cathode. On suppose que le mécanisme électrochimique est responsable de la dissolution du métal. Jusqu'à présent, deux

théories sont largement utilisées : L'une est suggérée par Hoar. Il a lié l'émergence et la croissance des piqûres avec l'effet de l'augmentation du niveau d'acidité des solutions dans les sections actives. Une autre hypothèse est suggérée par des chercheurs russes. Ils ont lié la formation des piqûres au déplacement des anions de la surface du métal. Le rapport entre la fosse la plus profonde et la pénétration moyenne est connu sous le nom de facteur de piqûre. Le facteur de piqûre peut être utilisé pour vérifier l'intensité de la corrosion par piqûre. Il s'agit d'un type de corrosion très dangereux car il est difficile de le détecter, de le prévoir et de le concevoir. Elle est généralement observée dans les matériaux passifs. La présence de non-uniformités ajoute du carburant à la montée de cette corrosion. La réaction peut se dérouler comme suit :

**I.7.5. Corrosion par les crevasses :**

La corrosion par crevasses est l'un des principaux problèmes pratiques notamment dans les applications marines [16]. Elle affecte principalement les aciers inoxydables. La présence de chlorure ajoute des difficultés supplémentaires lors la corrosion en [17]. Il s'agit d'une corrosion à espace restreint pour laquelle l'approche du fluide de travail de l'environnement corrosif vers l'espace (crevasses) est inadéquate. La zone de joint a une teneur en oxygène comparativement plus faible que la zone extérieure, ainsi la zone de joint agit comme une anode tandis que la zone extérieure agit comme une cathode. Cette corrosion est amorcée par des gradients de concentration. Le regroupement d'ions chlorures à l'intérieur d'une fissure la déclenche. Elle se produit à une température comparativement plus basse que la corrosion par piqûres. Les différents facteurs qui influencent la corrosion par crevasses sont les suivants.

- (i) Le type de matériau, c'est-à-dire alliage, métal.
- (ii) Les caractéristiques géométriques des crevasses telles que la rugosité de la surface.
- (ii) Les conditions environnementales telles que le niveau de pH, la température, etc.

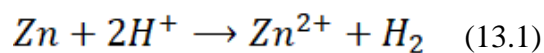
**I.7.6. Corrosion intergranulaire :**

Également appelée attaque intergranulaire (IGA), cette corrosion se produit lorsque les marges de la surface métallique sont plus exposées à l'environnement corrosif qu'au cœur. Cette corrosion permet de voiler la résistance à la corrosion du matériau dans de nombreuses circonstances. C'est ce que l'on appelle le test IGA. La corrosion inter granulaire des alliages Al-4%Cu vieillis a fait l'objet de nombreuses recherches. Il est généralement admis que la

microstructure de l'alliage Al-Cu vieilli est celle représentée ci-dessous dans la Fig.6. La corrosion intergranulaire n'est pas affectée par l'ajout d'impuretés comme C, N, O, Mn et S alors que l'ajout de Si et P affecte la corrosion [19,20].

### **I.7.7. Corrosion galvanique:**

Selon l'électrochimie, la réaction de corrosion galvanique est provoquée à des portions discrètes de la surface métallique par une portion anodique et une portion cathodique [21]. La corrosion préférentielle d'un métal (en présence d'un électrolyte approprié) par rapport à l'autre, lorsque les deux ont un contact électrique, est connue sous le nom de corrosion galvanique. Elle est également connue sous le nom de corrosion bimétallique. Il s'agit d'un phénomène électrochimique entre deux métaux différents reliés électriquement et placés dans un électrolyte approprié. Le métal à la cathode est protégé tandis que le métal à l'anode est corrodé. Seuls les métaux différents présentent une corrosion galvanique. Le métal le moins réactif est désigné comme cathode tandis que l'autre est désigné comme anode. La vitesse de la corrosion galvanique est directement proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux métaux. Elle augmente avec l'augmentation de la différence de potentiel entre les deux métaux. La réaction de la corrosion galvanique est représentée dans la Fig.7. Cette différence de potentiel est calculée à l'aide de la relation :  $P.d. = -dG/nF$  où ;  $dG$  est l'énergie libre de Gibbs de la réaction,  $n$  est le nombre de moles d'électrons transférés et  $F$  est la constante de Faraday dont la valeur est 23,06kcal/volt. Prenons un exemple dans lequel Zn et Cu sont reliés électriquement. Puisque, dans la série électrochimique, Zn se trouve à une position plus élevée que Cu, Zn agit comme une anode tandis que Cu agit comme une cathode. Cela signifie que Zn subit une perte d'électrons alors que Cu accepte des électrons. En raison de la nature moins noble du Zn par rapport au Cu, le Zn subit la corrosion.



### **I.8. Prévention de la corrosion:**

En général, les métaux nobles ne se corrodent pas, mais en raison de leur coût élevé, ils ne peuvent pas être utilisés à des fins communes [22]. Ainsi, afin de protéger de nombreux types de machines de la corrosion, nous devons utiliser d'autres métaux et alliages pour les fabriquer.

**I.8.1. Prétraitement des métaux :**

Avant l'adaptation de toute mesure de protection, la surface du métal doit être correctement nettoyée. Le dégraissage est l'une des méthodes les plus largement adoptées pour le prétraitement. Un solvant organique volatil comme le trichloréthylène aide à dissoudre les films de surface huileux et gras. Le décapage à l'acide peut également être pris comme une autre méthode d'élimination du tartre que le nettoyage mécanique. Avant de pouvoir appliquer un revêtement, il est nécessaire de préparer correctement la surface métallique. Les huiles et les graisses peuvent également être éliminées de la surface en lavant avec une solution alcaline [23]. Une autre méthode de nettoyage consiste à appliquer la flamme d'un brûleur à kérosène. L'ancienne peinture, l'huile et la graisse sont éliminées en raison de l'expansion soudaine des métaux. Après quelques prétraitements, nous pouvons utiliser maintenant diverses méthodes pour résister à la corrosion. Certaines d'entre elles sont expliquées ci-dessous.

**I.8.2. Méthode sacrificielle**

La protection sacrificielle consiste à protéger le métal en recouvrant sa surface d'une couche d'un autre métal plus actif ou plus électropositif que lui [24]. La surface métallique la plus active perd des électrons de préférence à l'autre et se convertit en un état ionique en perdant des électrons. Au fur et à mesure que le temps passe, le métal le plus actif est entièrement utilisé, mais seulement jusqu'à ce qu'il soit présent. Par exemple, le Zn est généralement recouvert de Fe pour l'empêcher de rouiller. Ce processus est appelé galvanisation. Le Zn étant plus électropositif que le Fe, il agit comme une anode et se corrode alors que le Fe est protégé jusqu'à ce que le Zn soit présent. Le Zn forme une couche protectrice invisible de carbonate de zinc basique  $[ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2]$  sur la surface du fer lorsqu'il entre en contact avec l'humidité, le  $CO_2$  et l'oxygène. Il ne fait aucun doute que le fer perd de son éclat, mais cette couche le protège également de toute corrosion supplémentaire. Le fer peut également être recouvert de cuivre par une solution de sulfate de cuivre, mais cela n'est pas très utile car la corrosion du fer augmente en cas de rayure ou de fissure sur le revêtement. C'est la raison pour laquelle le Zn est le plus souvent utilisé de préférence à tout autre matériau pour le revêtement électrolytique du Fe.

**I.8.3. Protection cathodique**

Il s'agit d'une méthode largement utilisée pour la prévention de la corrosion. Elle est surtout utilisée pour empêcher les tuyaux de rouiller. Elle est réalisée en fournissant un courant électrique aux tuyaux (qui doivent être protégés) à partir d'une source extérieure. L'objet en fer, qui doit être protégé, est connecté à un métal plus actif. L'objet en fer devient la cathode tandis que le métal utilisé pour la protection devient l'anode. En raison de l'oxydation, l'anode est lentement épuisée jusqu'à ses ions par la perte d'électrons. Le fer métallique n'est protégé de la rouille que tant que le métal de protection est présent et que le potentiel de l'électrode est maintenu en dessous de  $-0,62$  V [25]. Les métaux souvent utilisés pour la rouille sont Mg, Zn et Al qui sont également connus sous le nom d'anodes sacrificielles. Elle est généralement de deux types : (a). Méthode de l'anode sacrificielle : Dans cette méthode, l'anode se corrode de manière sacrificielle pour protéger le matériau. C'est pourquoi on l'appelle la méthode de l'anode sacrificielle. Habituellement, le zinc ou le magnésium sont utilisés pour fabriquer des anodes galvaniques car ils ont un potentiel d'oxydation plus élevé que l'acier.

**I.8.4. Protection par barrière**

La surface métallique peut être revêtue pour la protéger contre la corrosion. La plupart de ces revêtements agissent comme une barrière entre la surface métallique et l'environnement corrosif et, par conséquent, cette méthode est appelée protection par barrière. C'est l'une des méthodes les plus simples pour prévenir la corrosion. Dans cette méthode, une barrière appropriée est placée entre la surface métallique et l'atmosphère. Ainsi, la surface métallique reste protégée par l'action de l'air, de l'eau et du dioxyde de carbone et ne se corrode pas. La protection par barrière peut être obtenue en utilisant l'une des méthodes suivantes : a. En recouvrant la surface métallique de peintures, d'huiles ou de graisses ; b. En recouvrant la surface métallique de métaux non corrosifs ; c. En recouvrant la surface métallique de certains produits chimiques. Le graphène est largement utilisé dans la méthode de protection par barrière en raison de sa nature inerte, de sa structure unique et de ses propriétés électriques. Le graphène contient des atomes de carbone qui sont fortement liés pour former une structure hexagonale. Il agit comme un inerte dans ces conditions, là où d'autres subiraient des réactions chimiques [1].

**I.8.5. La galvanoplastie**

Le chimiste italien Luigi Brugnatelli a inventé la galvanoplastie en 1805. Après de multiples tentatives et échecs, il a réussi à plaquer une fine couche d'or sur de l'argent (Giurlani & Innocenti, 2018). C'est la méthode qui consiste à recouvrir un métal sur un autre en faisant passer un courant électrique dans une solution. Elle est utilisée à de multiples fins telles que des fins décoratives, l'apparence et la protection. Le chromage peut être utilisé pour recouvrir les jantes des véhicules, les brûleurs à gaz pour résister à la corrosion. Le nickelage est utilisé à des fins décoratives et également pour diverses pièces de machines. La procédure suivante est utilisée pour la galvanoplastie. La première étape consiste à préparer une pièce propre. Pour ce faire, on trempe la pièce dans diverses solutions telles que des nettoyants alcalins, des dégraissants, etc. Cela permet d'éliminer la saleté, la graisse et les contaminants de la pièce. Après avoir obtenu une pièce pure, celle-ci est connectée à la borne négative (cathode) de l'alimentation en courant continu. Le métal, qui doit être plaqué sur la pièce, est connecté à la borne positive (anode) de l'alimentation en courant continu. Un ampèremètre est connecté en série et un voltmètre est connecté en parallèle à la cellule afin de mesurer le courant et la tension de la cellule. La pièce est ensuite soigneusement polie. La loi de Faraday est utile pour déterminer l'épaisseur du revêtement. La qualité du revêtement dépend de l'uniformité de l'épaisseur et de la continuité.

**I.8.6. Galvanisation au zinc par trempage à chaud**

Il s'agit d'un procédé dans lequel l'acier nettoyé est plongé dans du zinc fondu. La température est maintenue à environ 445-4500C, c'est pourquoi on l'appelle méthode de trempage à chaud (Fig. 12). Comparée à l'électroplacage, la méthode d'immersion à chaud est bien meilleure et est le plus souvent utilisée. Il en est ainsi parce que le revêtement de la méthode d'immersion à chaud fournit une plus grande protection contre la corrosion au métal par rapport à l'électroplacage. Cette méthode fournit une variété de propriétés telles que le faible coût, le poids réduit, peut être facilement recyclé et une grande résistance. La nature de protection à deux plis du revêtement est la raison de l'utilisation illimitée de la galvanisation à chaud. Ce revêtement est formé lorsqu'un substrat de ferrite est immergé dans du zinc fondu, ce revêtement est donc un mélange de différents stades, qui se forment en raison des réactions entre le fer et le zinc. Pendant la galvanisation à chaud, l'acier est immergé dans un récipient qui doit contenir un minimum de 98% de zinc fondu pur. Le métal zinc réagit alors avec le fer à la surface de l'acier

pour former un alliage intermétallique zinc/fer. L'excès de zinc est éliminé par centrifugation [25].

**I.9. 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.

## Références bibliographiques

---

- [1] Akpanyung K. V., & Loto, R. T. (2019). Pitting corrosion evaluation: a review. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1378 022088, 1-15.
- [2] Altenpohl, D., & Zeiger, H. (1965). Corrosion. in: aluminum. Springer. 19. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-30245-3\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-662-30245-3_17)
- [3] Armijo, J. S. (1968). Intergranular corrosion of nonsensitized austenitic stainless steels. *Corrosion*, 24(1), 24-30. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-24.1.24>
- [4] Berradja, A. (2019). Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Fundamentals of Electrolytic Corrosion. *Corrosion Inhibitors*. doi:10.5772/intechopen.85392.
- [5] Charng, T., & Lansing, F. (1982). Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility. Jet Propulsion Lab., Pasadena, CA (USA).
- [6] Curley-Fiorino, M. E. & Schmid, G.M. (1980). The effect of the Cl<sup>-</sup> ion on the passive film on anodically polarized 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 20(3), 313-329. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(80\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90002-5)
- [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] Hoar, T. P. & Agar, J. N. (1947). Factors in throwing power illustrated by potential-current diagrams. *Discuss. Faraday Soc.* 6-28.

## ***Références bibliographiques***

---

- [16] Jones, F. R. & Foreman, J. P. (2015). The response of aerospace composites to temperature and humidity in Polymer Composites in the Aerospace Industry. Woodhead Publishing, 335-369. <https://doi.org/10.1016/B978-085709-523-7.00012-8>.
- [17] Kabanov, B., Burstein, R. and Frumkin A. (1947). Pitting corrosion of metals – corrosion Discuss, Faraday Soc. NI. 254,12-26.
- [18] Kadhim, M. G., & Albdiry, M. (2017). A critical review on corrosion and its prevention in the oilfield equipment. Journal of Petroleum Research and Study, 162-189.
- [19] Kolotyркиn A. M. (2013). Pitting Corrosion of Metals. Corrosion, 19(8), 261-268. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-19.8.261>
- [20] Kolotyркиn, J. M. (1963). Pitting corrosion of metals. Corrosion, 19(8). <https://doi.org/10.5006/0010-9312-19.8.261>
- [21] Kolotyркиn, M., & Golovina, G.V. (1963). Pitting corrosion of metal, Acad. Sci. U.S.S.R. 148(106).
- [22] Kumar, M., Kant, S., & Kumar, S., (2019). Corrosion behavior of wire arc sprayed Ni-based coatings in extreme environment. Materials Research Express, 6, 106427. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3bd8>
- [23] Kumar, R., & Kumar, S. (2018). Comparative Parabolic Rate Constant and Coating Properties of Nickel, Cobalt, Iron and Metal Oxide Based Coating: A Review. I-manager's Journal on Material Sci. 6(1),45- 56. <https://doi.org/10.26634/jms.6.1.14379>.
- [24] Kumar, R., & Kumar, S. (2018). Thermal Spray Coating Process: A Study. International Journal of Engineering Science and Research Technology, 7(3), 610-617.
- [25] Kumar, R., Kumar, R., & Kumar, S. (2018). Erosion corrosion study of HVOF sprayed thermal sprayed coating on boiler tubes: a review. IJSMS. 1(3), 1-6.

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

### **II.1. Introduction:**

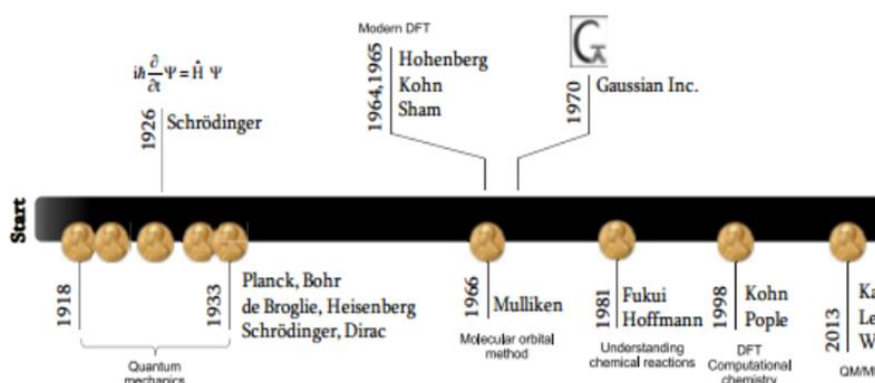
Le deuxième chapitre offre une présentation approfondie et captivante de l'importance cruciale de la chimie quantique. Il aborde en détail l'équation de Schrödinger et sa résolution, tout en explorant les différentes approximations et méthodes utilisées pour effectuer des calculs quantiques. De plus, ce chapitre met en lumière les descripteurs de réactivité globale ainsi que la réactivité locale, fournissant ainsi une compréhension approfondie de ces concepts clés. Enfin, une brève description des logiciels de calcul utilisés dans cette étude locale est présentée, clôturant ainsi ce chapitre d'une manière informative et percutante.

### **II.2. Chimie quantique:**

La modélisation moléculaire est une nouvelle évolution depuis le début des années 1980. Elle donne un outil supplémentaire pour comprendre le comportement des matériaux, et elle permet de prédire la structure de certaines molécules ainsi que leurs interactions les unes avec les autres. Celles-ci reposent essentiellement sur la chimie assistée par ordinateur qui regroupe plusieurs domaines tels que la chimie quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire. Récemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique, et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des métaux de transition. L'approche dépendante du temps de la DFT (TDDFT) a été ensuite présentée dans ce chapitre elle a été choisie ici grâce à son très bon traitement des excitations de valence. Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux des méthodes de chimie quantique utilisées dans le cadre de ce travail.

Jusqu'au début des années 1960, les principes fondamentaux de la physique classique et de la chimie quantique ont été lentement décrits et mis en œuvre dans des modèles informatiques. Au cours des deux dernières décennies du 20<sup>ème</sup> siècle, ce domaine a connu un développement rapide. Les progrès réalisés ont conduit à la création d'un nouveau domaine d'étude pour les scientifiques qui étudient la matière, ses propriétés et ses interactions : la chimie computationnelle [1]. La chimie computationnelle est devenue un outil de recherche important en chimie, en physique et en biologie ; la dernière a commencé avec la théorie quantique, qui est l'étude de l'interaction des atomes entre eux et avec l'énergie au niveau subatomique et atomique.

La théorie quantique vise à prédire le comportement des atomes sur la base des principes physiques qui s'appliquent à un si petit échelle. Les calculs effectués à l'aide d'équations basées sur la mécanique quantique, telles que la fonction d'onde et l'équation de Schrödinger, permettent aux scientifiques de prédire et d'analyser diverses caractéristiques et comportements des atomes et des molécules [2]. À l'époque moderne, la pertinence de la chimie théorique et computationnelle a été reconnue par la Fondation du prix Nobel, qui a récompensé Walter Kohn et John A. Pople en 1998 et, plus récemment, Karplus, Levitt et Warshel en 2013 (figure 1) [3].



**Figure II.1:** Chronologie de la mécanique quantique à la chimie informatique

La chimie computationnelle (également appelée modélisation moléculaire, les deux termes signifiant à peu près la même chose) est un ensemble de techniques permettant de résoudre des problèmes chimiques à l'aide d'un ordinateur. Parmi les questions couramment étudiées dans ce domaine, on peut citer

La géométrie moléculaire : la forme des molécules - longueur des liaisons, angles et dièdres. Les énergies des molécules et des états de transition : elles nous indiquent quel isomère est favorisé à l'équilibre et (à partir des énergies des états de transition et des réactifs) à quelle vitesse une réaction devrait se produire.

La réactivité chimique : par exemple, le fait de savoir où les électrons sont concentrés (sites nucléophiles) et où ils veulent aller (sites électrophiles) nous permet de prédire où divers types de réactifs attaqueront une molécule [4].

Au cours des deux dernières décennies, la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a révolutionné les études théoriques de la réactivité chimique dans de nombreux

domaines de la chimie, tels que la chimie inorganique, la chimie organique, la science des matériaux et la biochimie [5]. Cette branche importante de la DFT (appelée DFT conceptuelle, ou théorie de la réactivité chimique) est un outil puissant pour la prédiction, l'analyse et l'interprétation des résultats des réactions chimiques [6].

### II.3. Equation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger est la base pour presque toutes les méthodes de chimie computationnelle, elle a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926 [7], qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. La forme de l'équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.2)$$

Où

- $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système,
- $\Psi$  est la fonction d'onde du système,
- $E$  est l'énergie totale du système.

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'hydrogène, il est nécessaire de recourir à des approximations portant soit sur l'Hamiltonien soit sur la forme de la fonction d'onde elle-même [8].

L'Hamiltonien exact d'un système comportant  $N$  noyaux et  $n_e$  électrons, où les noyaux sont désignés par  $A$  et  $B$  et les électrons par  $k$  et  $l$ , s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l \neq k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B \neq A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

### II.4. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock:

Dans l'équation de Hartree, l'hamiltonien d'un système constitué de  $N$  particules est la somme des hamiltoniens d'une seule particule et la fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'onde de toutes les particules [9] :

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(i) \quad (3.2)$$

$$\Psi(\vec{r}_1 S_1, \vec{r}_2 S_2, \dots, \vec{r}_N S_N) = \Psi(\vec{r}_1 S_1) \Psi(\vec{r}_2 S_2), \dots, \Psi(\vec{r}_N S_N) \quad (4.2)$$

Où  $\hat{h}$  est l'hamiltonien à une particule et  $s_i$  est le spin du  $i$ ème électron. Par conséquent, l'équation de Schrödinger pour une particule peut être écrite comme suit :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\vec{r}} \right) \Psi(\vec{r} S) = E \Psi(\vec{r} S) \quad (5.2)$$

L'approximation de Hartree présente un défaut majeur : la fonction d'onde des électrons à particules multiples n'obéit pas au principe de Pauli, qui interdit à deux électrons d'occuper le même état quantique. En ignorant ce principe, l'approximation de Hartree sous-estime en général la distance moyenne entre les électrons tout en surestimant la répulsion moyenne entre eux, surestimant ainsi l'énergie totale.

Pour obéir au principe de Pauli, la fonction d'onde des nombreuses particules doit être antisymétrique par rapport à l'échange d'électrons de même spin, ce qui peut être formulé à l'aide du déterminant de Slater. Cette approche a été proposée par V. Fock et est connue sous le nom d'approximation Hartree-Fock [10].

Comme indiqué, l'interaction électron-électron est décrite à l'aide d'une théorie du champ moyen.

La théorie Hartree-Fock traite de manière inadéquate la corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire, en particulier les interactions entre électrons de spin opposé. Les principaux effets de corrélation proviennent des paires d'électrons de même spin, ce que l'on appelle l'interaction d'échange, mais le mouvement des électrons de spin opposé n'est pas corrélé dans le cadre de la théorie Hartree-Fock. Toute méthode qui va au-delà de la théorie Hartree-Fock pour tenter de traiter correctement ce phénomène est connue sous le nom de méthode de corrélation électronique ou de méthode post-Hartree-Fock, par exemple la théorie des perturbations de Møller-Plesset (MP) [11].

### II.5. Approximation de Hartree-Fock:

L'équation de Schrödinger électronique est encore difficile à résoudre et d'autres approximations sont nécessaires. La plus évidente consiste à insister sur le fait que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. En pratique, les électrons individuels sont confinés dans des fonctions appelées orbitales moléculaires, dont chacune est déterminée en supposant que l'électron se déplace dans un champ moyen de tous les autres électrons. La fonction d'onde totale s'écrit sous la forme d'un déterminant unique (appelé déterminant de Slater). Cela signifie qu'elle est antisymétrique lors de l'échange des coordonnées des électrons.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \dots & x_n(1) \\ x_1(2) & x_2(2) & \dots & x_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1(N) & x_2(N) & \dots & x_n(N) \end{vmatrix} \quad (6.2)$$

Ici,  $\chi_i$  est appelée orbitale de spin et est le produit d'une fonction spatiale ou orbitale moléculaire,  $\psi_i$ , et d'une fonction de spin,  $\alpha$  ou  $\beta$ . L'ensemble des orbitales moléculaires conduisant à l'énergie la plus basse est obtenu par un processus appelé "champ autoconsistant" ou procédure SCF. L'archétype de la procédure SCF est la procédure Hartree-Fock, mais les méthodes SCF comprennent également les procédures de la fonctionnelle de la densité. Toutes les procédures SCF conduisent à des équations de la forme.

$$f(i) \chi(x_i) = \varepsilon \chi(x_i) \quad (7.2)$$

Ici, l'opérateur de Fock  $f(i)$  peut être écrit.

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^{eff}(i) \quad (8.2)$$

$x_i$  sont les coordonnées spatiales et de spin de l'électron  $i$ ,  $\chi$  sont les orbitales de spin et  $v^{eff}$  est le potentiel effectif "vu" par l'électron  $i$ , qui dépend des orbitales de spin des autres électrons. La nature du potentiel effectif  $v^{eff}$  dépend de la méthodologie SCF [12].

### II.6. La théorie de densité fonctionnelle DFT:

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. Les nombreux travaux réalisés ces dernières

années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP. Malgré de Le succès et la popularité de la DFT a toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Pour cela, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

### II.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT en anglais pour Time-Dependent Density Functional Theory) est devenue une méthode populaire ces dernières années pour le calcul de diverses propriétés, en particulier les spectres d'absorption UV-Visible [13]. Avec cette méthode, le calcul des transitions électroniques permettant le calcul des bandes d'absorption, est basé sur la réponse linéaire de la densité électronique de l'état fondamental d'une molécule soumise à un champ électromagnétique. Cette approche peut, en principe, s'appliquer au calcul de tous les états excités indépendamment de leur symétrie et de leur état de spin. Cette approche populaire a été appliquée avec succès à des molécules de petite et de grande tailles, à des systèmes organiques à couche ouverte [14] ou encore aux systèmes organométalliques. En outre, pour les molécules à couche fermée, la méthode TD-DFT peut être utilisée pour les deux états excités singulet et triplet à condition que les énergies de transitions soient petites par rapport à leurs potentiels d'ionisation verticale. Afin d'obtenir les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur correspondant à ces transitions électroniques, la TD-DFT traite une molécule comme étant soumise à une perturbation dépendante du temps provoquée par le champ électrique oscillant de la lumière incidente [15]. La densité électronique devient donc dépendante du temps:

$$\rho(r,t) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i(r,t)|^2 \quad (9.2)$$

Utilisant l'approximation de la réponse linéaire selon laquelle les changements de la densité électronique sont supposés être proportionnels à des variations du champ externe, le comportement d'une molécule dans un champ dépendant du temps est décrit par un ensemble d'équations de Kohn-Sham dépendantes du temps :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{X=1}^N \frac{Z_X}{r_{Xi}} + \int \frac{\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1, t) + V_{ext}(r_1, t) \right\} \phi_i(r_1, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r_1, t) \quad (10.2)$$

où  $V_{ext}(t)$  représente la perturbation externe dépendante du temps, c'est-à-dire le champs électromagnétique de la lumière incidente qui oscille avec une fréquence  $\nu$ . En pratique, les calculs sont basés sur l'approximation adiabatique selon laquelle le potentiel d'échange corrélation  $V_{XC}(r_1, t)$  est supposé être indépendant du temps, identique à celui utilisé dans les calculs DFT stationnaires. La solution des équations (11) de KS dépendantes du temps donne la densité électronique dépendante du temps à partir de laquelle une polarisabilité dynamique ( $\alpha(\nu)$ ) dépendante de la fréquence est obtenue. Elle peut s'écrire en termes d'énergies des transitions électroniques ( $\nu_n$ ) et des forces d'oscillateur correspondantes ( $f_n$ ) comme suit :

$$\alpha(\nu) = 4\pi^2 \sum_n \frac{f_n}{(\nu_n - \nu_0)^2 - \nu^2} = \sum_n \frac{f_n}{(E_n - E_0)^2 - E^2} \quad (11.2)$$

La somme est effectuée sur tous les états excités.  $E_0$  et  $E_n$  représentent respectivement les énergies de l'état fondamental et le nème état électronique excité, tandis que  $\nu_0$  et  $\nu_n$  représentent les fréquences correspondantes ( $E = h\nu$ ). Les énergies de transition ( $E_n - E_0$ ) sont les "pôles" (discontinuités) de cette fonction qui ont lieu chaque fois que l'énergie de la lumière incidente est égale à l'énergie d'excitation ( $E = (E_n - E_0)$ ) ou, autrement dit, la fréquence incidente  $\nu$  est égale à la fréquence de transition  $\nu_n - \nu_0$ . Les forces d'oscillateur sont les résidus correspondants, définis comme :

$$f_n = \left( \frac{4\pi}{3} \right) \nu_n |\mu_n|^2 = \left( \frac{2}{3} \right) E_n |\mu_n|^2 \quad (12.2)$$

où  $\mu_n$  représente le moment dipolaire de transition. La force d'oscillateur détermine l'intensité des bandes d'absorption, c'est-à-dire l'aire intégrée  $A$  telle que  $f_n = 6,257 \times 10^{-19} A$

(A en  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). L'intensité de la transition électronique correspondante est donnée par  $\mu_n$ . Dans l'équation (13), on remarque que l'intensité de la bande d'absorption (aire) dépend de l'énergie de transition  $E_n$ . Ceci veut dire que pour une valeur  $\mu_n$  donnée, la bande d'absorption sera plus intense dans l'UV que dans l'IR ou le proche IR. La relation entre  $f_n$  et les aires des bandes d'absorption est utilisée pour simuler les spectres d'absorption. Typiquement, un spectre calculé est composé de plusieurs bandes gaussiennes d'aire A et de largeur de bande à mi-hauteur d'environ 0,4 eV (estimée à partir de mesures expérimentales), centrées sur  $E_n$ . Il a été montré que pour les complexes organométalliques à transfert de charge, les calculs TD-DFT utilisant des fonctionnelles LDA ou GGA sous-estiment souvent les énergies de transition de 1-2 eV, surestimant la stabilisation des énergies des orbitales virtuelles acceptrices [16], du fait d'une mauvaise description de la séparation électron-trou à longue distance. Une amélioration nette peut être obtenue en utilisant des fonctionnelles hybrides comme B3LYP, ou encore mieux, des fonctionnelles hybrides dans lesquelles la partie échange exacte Hartree-Fock varie dans différentes régions de la molécule. Une amélioration est également souvent obtenue en prenant en compte les effets de solvant.

### II.8. Bases et fonctions de base :

Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO) [17].

Les fonctions de base de Slater sont des fonctions basées sur des exponentielles, qui sont connues pour être des solutions exactes de l'atome d'hydrogène. Les STO offrent de ce fait une bonne description de la physique du système près et loin du noyau. Cependant, le calcul numérique des intégrales de répulsion en utilisant de telles fonctions est plus coûteux en temps de calcul. C'est pourquoi on leur préfère généralement les fonctions Gaussiennes, qui permettent un calcul beaucoup plus rapide des intégrales. Les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys et s'écrivent sous forme :

$$X_{c,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N x^{l_x} x^{l_y} x^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (13.2)$$

## Chapitre II: Généralités sur les méthodes de calcul quantique

---

Avec  $l_x + l_y + l_z$  déterminant le type d'orbitales (par exemple,  $l_x + l_y + l_z = 0$  représente une orbitale de type s,  $l_x + l_y + l_z = 1$  les orbitales de type p et  $l_x + l_y + l_z = 2$  permet d'obtenir des orbitales de type d et s). L'indice est appelé exposant.

En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-nG (n-6) encore appelée base minimale, où chaque orbitale de Slater est approchée par n orbitales de type gaussien.

La base est dite étendue ou à valence découplée (split-valence), si chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs fonctions.

Dans la base N-nmG : N fonctions gaussiennes décrivent les orbitales de cœur, deux fonctions décrivent les orbitales de valences, l'une est de n fonctions gaussiennes fixées ou internes pour décrire la région proche du noyau, l'autre de m fonctions gaussiennes libres ou externes pour les régions plus éloignées.

La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

Les fonctions de polarisation doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et donc, permettre la description de la déformation des orbitales de valence lors de la formation de la molécule. Tel que elles sont des orbitales p pour l'atome d'hydrogène, des orbitales d pour les atomes du lithium au néon, et des orbitales f pour les métaux de transition. Alors, l'écriture d'une base de fonctions Gaussiennes de polarisation sera marquée par l'ajout d'un astérisque sur cette base (par exemple 6-31G\* ou 6-31G (d)) contient une fonction de polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène, alors que la notation du type 6-31G\*\* ou 6-31G (d,p) indique une orbitale rajoutée sur tous les atomes, l'hydrogène y compris.

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base d'orbitales atomiques chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus) : ce sont les fonctions diffuses.

Pour les systèmes à liaisons hydrogènes (cas où le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre) et pour les anions (un électron est très faiblement lié au noyau par la force de Coulomb), il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, c'est-à-dire des orbitales très diffuses. En général, elles augmentent la taille du nuage électronique, la présence d'orbitales diffuses est indispensable dès lors que le calcul est relatif à des espèces ayant des doublets libres et/ou chargées négativement et l'ajout de fonctions diffuses est représenté par le symbole +. Par exemple, la base 6-31+G est une base à laquelle ont été ajoutées des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène. La base 6-31++G signifie que des diffuses sont comprises pour tous les atomes.

### II.9. Fonctionnelles:

Les limites de la méthode DFT résident dans le fait que cette énergie d'échange corrélation ne peut être calculée de façon exacte, puisque les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas l'expression de la fonctionnelle de la densité. Des fonctionnelles d'échange corrélation sont donc paramétrées de façon plus ou moins empirique. On distingue les fonctionnelles qui ne dépendent que de la densité, dites LDA (pour Local Density Approximation), celles qui dépendent de la densité et de son gradient, dites GGA (pour Generalized Gradient Approximation) et celles dites hybrides, qui font intervenir une partie de l'échange "non local" exact Hartree-Fock.

### II.10. Les fonctionnels hybrides:

Il faut encore citer une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation dites « hybrides ». Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelles « half and half ». Becke a proposé une fonctionnelle sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Ces fonctionnelles sont notées (B3LYP, B3P86, B3PW91). La fonctionnel B3LYP [18] est actuellement l'une des plus utilisées. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition. Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de

développer des nouvelles fonctionnelles hybrides, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE0) [30], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

### II.11. La réactivité locale:

#### II.11.1. La réactivité globale:

Les principaux indices de réactivité globale définis dans le cadre de la CDFT sont le potentiel chimique électronique  $\mu$  et la dureté chimique  $\eta$ , à partir desquels l'indice d'électrophilicité  $\omega$  a été obtenu par combinaison des deux premiers. Ensuite, plusieurs propositions pour un indice de nucléophilie  $N$  ont été développées à part.

En 1983, Parr a défini le potentiel chimique électronique  $\mu$  comme les changements d'énergie du système par rapport au nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe fixe  $v(r)$ , c'est-à-dire le potentiel créé par les noyaux [19]. Le potentiel chimique électronique  $\mu$  est associé à la possibilité pour un système d'échanger une densité d'électrons avec l'environnement à l'état fondamental.

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (14.2)$$

En appliquant l'approximation de la différence finie, on obtient l'expression simple suivante :

$$\mu \approx -\frac{I - A}{2} \quad (15.2)$$

où  $I$  et  $A$  sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique d'un atome ou d'une molécule. Bien qu'il soit possible d'obtenir un grand nombre de valeurs expérimentales de  $I$  pour les molécules organiques, on ne peut trouver qu'un très petit nombre de valeurs expérimentales de  $A$ . En utilisant le théorème de Koopmans [20] et le formalisme de Kohn-Sham [21] dans le cadre de la DFT, ces énergies peuvent être approchées par les énergies HOMO et LUMO de frontière comme  $I$  par  $-E_{\text{HOMO}}$  et  $A$  par  $E_{\text{LUMO}}$ . Par conséquent, le potentiel chimique électronique  $\mu$  peut être exprimé comme suit:

$$\mu \approx \frac{E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (16.2)$$

Il convient de noter que cette relation ne comprend que les énergies FMO mais pas de signification physique supplémentaire et, par conséquent, l'utilisation des énergies HOMO et LUMO d'une molécule pour approcher les valeurs I et A dans la CDFT est complètement différente de l'analyse des interactions HOMO-LUMO entre deux molécules utilisée dans la théorie FMO.

En 1963, Pearson a établi une classification des acides et des bases de Lewis en acides durs et bases molles [22]. Il a proposé que dans une réaction acide/base, les interactions les plus favorables aient lieu entre les paires dur/dur ou mou/mou, le principe HSAB. Dans le cadre de la CDFT, Parr a défini, en 1983, une expression quantitative pour la dureté chimique  $\eta$ , qui peut être exprimée comme les changements du potentiel chimique électronique  $\mu$  du système par rapport au nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe fixe  $v(r)$ . La dureté chimique  $\eta$  peut être considérée comme la résistance d'une molécule à l'échange de densité d'électrons avec l'environnement.

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right) v_r = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) v_r \quad (17.2)$$

En appliquant l'approximation de la différence finie, on obtient l'expression simple suivante :

$$\eta \approx \frac{I - A}{2} \quad (18.2)$$

qui, en remplaçant I par  $-E_{\text{HOMO}}$  et A par  $-E_{\text{LUMO}}$ , peut être exprimée comme suit :

$$\eta \approx \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (19.2)$$

Habituellement, le terme  $1/2$  est négligé, de sorte que la dureté chimique  $\eta$  est exprimée comme suit :

$$\eta \approx E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (20.2)$$

D'autre part, la douceur chimique  $S$  a été introduite comme l'inverse de la dureté chimique :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (21.2)$$

En 1999, Parr a défini l'indice d'électrophilicité  $\omega$  [23], qui donne une mesure de la stabilisation énergétique d'une molécule lorsqu'elle acquiert une quantité supplémentaire de densité électronique de l'environnement. Ainsi, un bon électrophile peut être caractérisé par une valeur élevée de  $\mu$  et une valeur faible de  $\eta$  [24].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (22.2)$$

L'indice d'électrophilicité  $\omega$  est devenu un outil puissant pour l'étude de la réactivité des molécules organiques participant à des réactions polaires [25].

Le modèle de nucléophilicité globale ( $N$ ) a été récemment introduit, basé sur la relation  $N = -IP$ , où  $IP$  est le potentiel d'ionisation (intrinsèque) en phase gazeuse et peut être directement étendu pour décrire la nucléophilie locale. À la suite de ces dérivations concernant l'électrophilicité et les électrophilicités locales, on considère que l'indice de nucléophilie globale ( $N$ ) peut s'écrire comme suit,

$$N = \sum_k N_k \quad (23.2)$$

L'indice de nucléophilie  $N$  pour un système donné a donc été défini comme suit,

$$N = E_{HOMO(nucleophile)} - E_{HOMO(TCE)} \quad (24.2)$$

Où  $E_{HOMO}$  est l'énergie HOMO de la molécule nucléophile en unités eV pour les réactifs que nous voulons étudier et  $E_{HOMO}(TCE)$  est l'énergie HOMO de la molécule de tétracyanoéthylène de référence en unités eV. Le TCE de référence est choisi en raison de l'énergie HOMO la plus faible, ce qui nous permet d'avoir une échelle de nucléophilie globale positive. Avec l'approximation la plus simple de la nucléophilie, les valeurs  $IP$  peuvent être approximées en termes d'énergie HOMO d'une molécule dans un schéma d'orbitale moléculaire (MO) donné.

### II.11.2. La réactivité locale:

Un autre indice directement issu de la CDFT est la fonction électronique de Fukui  $f(r)$ . En 1984, Parr a proposé la fonction  $f(r)$  [26], appelée fonction frontière ou fonction de Fukui, pour une molécule, qui représente les changements de la densité électronique en un point  $r$  par rapport à la variation du nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe fixe  $v(r)$ .

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right) v(r) \quad (25.2)$$

La fonction  $f(r)$  reflète la capacité d'un site moléculaire à accepter ou à donner des électrons. Des valeurs élevées de  $f(r)$  sont liées à une réactivité élevée au point  $r$  [27]. En appliquant une approximation par différences finies à l'équation (13), on obtient deux définitions des fonctions de Fukui en fonction des densités électroniques totales :

$$f(r)^+ = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \text{ pour les attaques nucléophiles} \quad (26.2)$$

$$f(r)^- = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \text{ pour les attaques électrophiles} \quad (27.2)$$

où  $\rho_{N+1}(r)$ ,  $\rho_N(r)$  et  $\rho_{N-1}(r)$  sont les densités électroniques au point  $r$  pour le système avec  $N + 1$ ,  $N$  et  $N - 1$  électrons, respectivement. En ce sens, la régiosélectivité analysée dans le cadre de la théorie FMO et celle utilisant les fonctions de Fukui basées sur les FMO est numériquement identique, mais conceptuellement complètement différente ; alors que la théorie FMO établit le chevauchement MO le plus favorable, la CDFT établit l'interaction nucléophile/électrophile la plus favorable dans une réaction polaire, qui dépend de la densité électronique moléculaire totale, mais pas d'un MO spécifique. Toutefois, ces expressions mathématiques ne correspondent pas exactement au concept théorique des fonctions électroniques de Fukui dérivées de la CDFT.

De nombreux travaux théoriques consacrés à l'étude des mécanismes moléculaires des réactions polaires impliquant des réactifs non symétriques ont montré que le canal réactif le plus favorable est celui associé à l'interaction à deux centres entre le centre le plus électrophile de l'électrophile et le centre le plus nucléophile du nucléophile [28]. Ainsi, l'électrophilie locale  $\omega_k$  et la nucléophilie locale  $N_k$  (voir Eq. Ainsi, l'électrophilie locale  $\omega_k$  et la nucléophilie locale  $N_k$  qui permettent la distribution des indices globaux d'électrophilie  $\omega$  et de nucléophilie  $N$  sur

les sites atomiques  $k$  par le biais des fonctions électrophile  $P_k^+$  et nucléophile  $P_k^-$ . Prr, respectivement, permettent la caractérisation des centres les plus électrophiles et nucléophiles dans la molécule et, par conséquent, la prédiction des sélectivités régio- et chimiosélectives dans les réactions polaires.

$$\omega_k = w \cdot P_k^+ \quad (28.2)$$

$$N_k = N \cdot P_k^- \quad (29.2)$$

### II.12. Les programmes de calcul utilisés dans cette étude [29]:

#### II.12.1. Logiciel Gaussian:

Gaussian est un logiciel de chimie numérique très puissant, créé à l'origine par John Pople est sorti en 1970. Ce programme de chimie quantique tient son nom du fait de l'utilisation des orbitales gaussiennes par Pople pour accélérer le calcul 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 propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul. Selon le plus récent manuel, Gaussian peut faire les calculs suivant:

#### 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.

### **Méthode 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.12.2. HyperChem:**

HyperChem est un logiciel de modélisation moléculaire chimique développé par Hypercube Inc. Il fonctionne en unissant la visualisation et l'animation 3D avec des calculs de chimie quantique, la mécanique moléculaire et dynamique. Il est facile et flexible.

HyperChem Release 8.0 intègre des outils de chimie computationnelle encore plus puissants que jamais, ainsi que la prise en charge de plusieurs applications tierces. Ses capacités de dessin et de rendu et sa facilité d'utilisation sont des normes pour l'industrie.

## Références bibliographiques

---

- [1] Arena, G.; Monsù Scolaro, L.; Pasternack, R.F.; Romeo, R. *Inorg Chem.* 1995, 34, 2994.
- [2] Romeo, R.; Monsù Scolaro, L.; Plutino, MR.; Albinati, A. *J Organomet Chem.* 2000, 403, 593–594.
- [3] Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 2889-2899.
- [4] Adamo, C.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 307, 265- 271.
- [5] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623-11627.
- [6] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 194101.
- [7] Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 215-241.
- [8] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 41-215
- [9] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51-57.
- [10] Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 3540-3544.
- [11] C. Adamo and V. Barone. *Journal of Chemical Physics* 1999, 110, 6158;
- [12] D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 1993.
- [13] Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, 298, 113 (1998).
- [14] D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 107, 8554 (1997).
- [15] H. L. Schmider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 108, 9624 (1998).
- [16] D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104, 1040 (1996).
- [17] Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, 274, 242 (1997).
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B 33, 8822 (1986).
- [19] Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37, 785 (1988).
- [20] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 256, 454-464.
- [21] Liu, J.; Liang, W. *J. Chem. Phys.* 2013, 138, 024101.
- [22] Dierksen, M.; Grimme, S. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 10225-10237.
- [23] Rosa, A.; Ricciardi, G.; Gritsenko, O.; Baerends, E. *Struct. Bond. (Berlin)* 2004, 112, 49-116.
- [24] Seth, M.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 144105.
- [25] Charlot, M.-F.; Pellegrin, Y.; Quaranta, A.; Leibl, W.; Aukauloo, A. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 796-812.
- [26] Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*, 2005.
- [27] Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.* 2005, 105, 4009-4037.

## *Références bibliographiques*

---

[28] van Gisbergen, S. J. A.; Groeneveld, J. A.; Rosa, A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. J. Phys. Chem. A1999, 103, 6835-6844.

***Chapitre III :***  
***Résultats et discussions***

**III.1. Introduction:**

Le dernier chapitre de notre étude se consacre à la corrélation des résultats expérimentaux antérieurement rapportés dans l'étude de la corrosion, dans le but d'acquérir une meilleure compréhension du comportement des inhibiteurs de corrosion étudiés à l'échelle moléculaire. Dans cette section, nous nous engageons dans une démarche exhaustive.

Tout d'abord, nous présentons en détail l'étude expérimentale sélectionnée, mettant en lumière les informations essentielles telles que les matériaux utilisés, les conditions expérimentales et les résultats obtenus. Nous mettons particulièrement l'accent 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 de calcul DFT et SAR. Nous expliquons en détail les principes sous-jacents de ces méthodes et comment elles ont été appliquées dans notre étude. Cette section permet de mettre 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. De plus, nous analysons les charges Mulliken afin de mieux comprendre la distribution électronique des molécules étudiées. Nous examinons également les indices SAR (pour évaluer la relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et leur activité de corrosion). L'objectif de cette discussion approfondie est de clarifier le rôle joué par chacune des molécules faisant l'objet de notre étude et d'identifier les facteurs clés contribuant à leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

**III.2. Rapport d'étude expérimentale:**

Ahmed A. Al-Amiery et ses collaborateurs ont synthétisé deux nouveaux composés : le 6-(4-hydroxyphényl)-3-mercapto-7,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tétrazine (HTA) et l'acide dihydrazide azélaïque (AZA). L'activité inhibitrice de ces molécules contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu d'acide chlorhydrique 1 M a été évaluée pour chacune des poudres obtenues à l'aide de différentes techniques d'analyse, notamment l'impédance électrochimique et la polarisation. Les résultats précédemment rapportés indiquent que le rendement d'inhibition de corrosion de la molécule (AZA) est supérieur à celui de la molécule (HTA) [1,2].

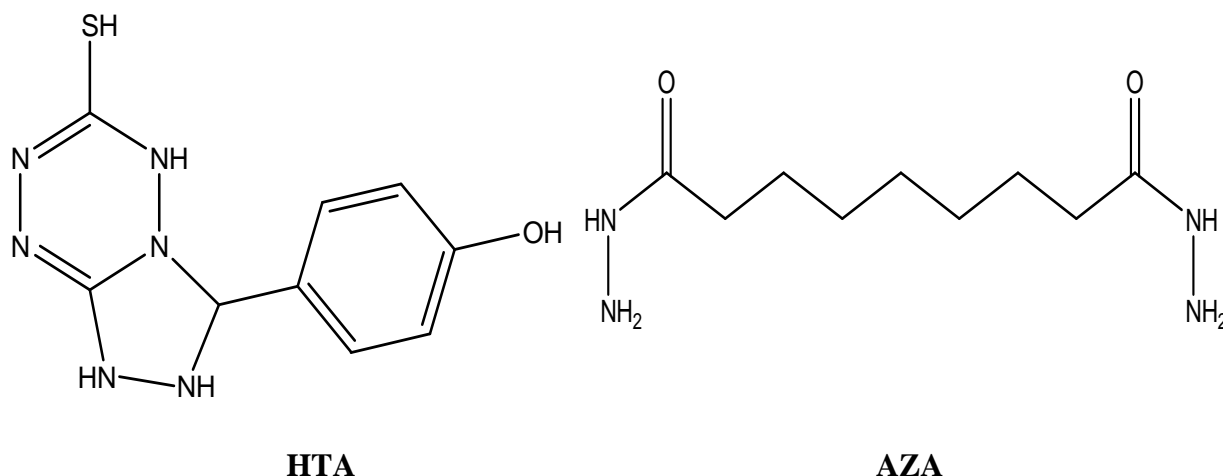


Figure III.1: La formule linéaire de la molécule AZA et HTA

### III.3. Détails de calcul:

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

Dans ce travail, le programme Gaussian 09 a été utilisé pour faire les calculs nécessaires en phase gazeuse et en phase aqueuse des paramètres de réactivité globale. Alors que le programme Gauss a été utilisé pour préparer les fichiers Mol des composés sous étude. L'optimisation géométrique des structures moléculaires des composés étudiés se fait en fonction de la densité théorie fonctionnelle (DFT) combiné avec la fonctionnelle hybride B3LYP qui est devenue très populaire dans ces derniers temps. Pour approuver l'exactitude du calcul, la base 6-31G++ est utilisée, cette est connue comme l'une des ensembles de base qui donne une précision élevé des résultats obtenus en termes de détermination de géométries et de propriétés électroniques pour une large gamme de composés organiques. Comme il est bien connu que la corrosion électrochimique se déroule dans une phase liquide, il est donc informatiquement approprié d'inclure l'effet de solvant. A cet effet, l'auto- théorie du champ de réaction cohérent (SCRf), avec le modèle de continuum polarisé (PCM) de Tomasi a été introduit pour effectuer les calculs en solution. Cette méthode modélise les molécules du 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 réactivités globale comme nous avons mentionné dans le chapitre II.

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

La réactivité locale a été estimée en analysant les charges Mulliken qui ont été calculées au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++ pour localiser les atomes actifs pour le transfert d'électrons dans les molécules étudiées.

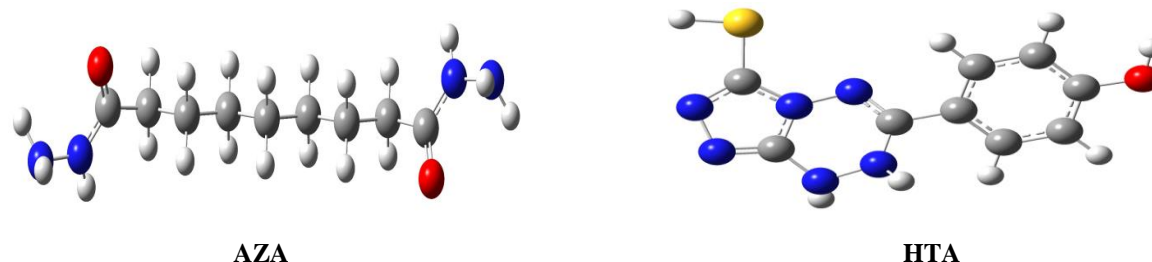
### III.3.3. Calculs des paramètres SAR:

Les indices de relation structure-activité SAR, y compris la polarisabilité, la surface, le volume moléculaire et le coefficient de partage Log P, ont été calculés à l'aide du logiciel Hyper Chem 8.0.

## III.4. Résultats et discussions:

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

Il est bien connu que les paramètres chimiques quantiques tels que  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , énergie gap ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ), dureté chimique et son inverse la mollesse chimique, électronégativité, potentiel chimique, l'affinité protonique, l'électrophilicité et la nucléophilicité sont des outils 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 gazeuse et en solution aqueuse et puis résumés dans Tableaux III.1 et III.2. Dans ce qui suit, nous discuterons de l'effet de chacun des descripteurs mentionnés dans les tableaux ci-dessus dans l'ordre des efficacités d'inhibition de corrosion de l'acier doux.



**Figure III.2:** formule structurale de la molécule AZA et HTA

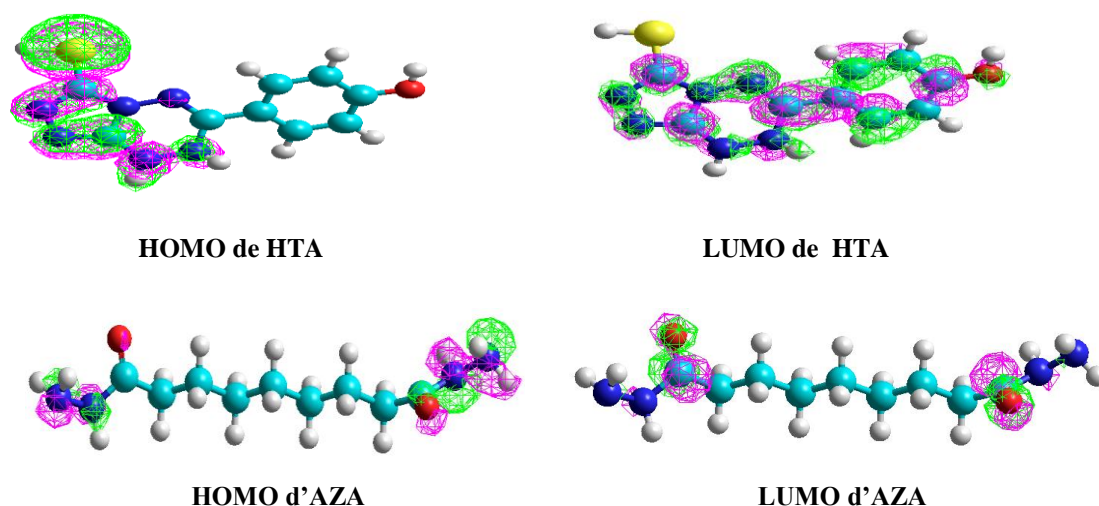
**Tableau III.1:** Les descripteurs de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculés en phase gazeuse au niveau théorique DFT/B3LYP/6-311G++.

Paramètre	HTA	AZA
$\mu$	6.7975	3.5252
$E_{\text{HOMO}}$	-6.2940	-7.1939
$E_{\text{LUMO}}$	-1.9375	-0.5105
$\Delta E$	4.3565	6.6834
$I$	6.2940	7.1939
$A$	1.9375	0.5105
$\eta$	2.1783	3.3417
$\sigma$	0.4591	0.2992
$\chi$	4.1157	3.8522
$\omega$	3.8882	2.2203
$\Delta N$	3.1414	5.2595

**Tableau III.2:** Les descripteurs de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculés en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-311G++.

Paramètre	HTA	AZA
$\mu$	8.7304	4.9833
$E_{\text{HOMO}}$	-6.4649	-7.3517
$E_{\text{LUMO}}$	-1.7513	-0.2950
$\Delta E$	4.7136	7.0567
$I$	6.4649	7.3517
$A$	1.7513	0.2950
$\eta$	2.3568	3.5284
$\sigma$	0.4243	0.2834
$\chi$	4.1081	3.8233
$\omega$	3.5804	2.0715
$\Delta N$	3.4078	5.6042

Les structures moléculaires optimisées, les potentiels électrostatiques moléculaires (ESP), la distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO dérivés de quinoléine étudiés sont présentés dans la Figure 2. Comme on le sait, l'utilisation de Les calculs de chimie quantique sont un outil très important pour établir une corrélation utile entre structure moléculaire et efficacité d'inhibition de la corrosion. Conformément à la théorie de Fukui, La transition de l'électron est due à l'interaction entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) des espèces en interaction.  $E_{\text{HOMO}}$  est un paramètre chimique quantique qui est souvent associé à la capacité de donneur d'électrons de la molécule. Par conséquent, il a été rapporté que les inhibiteurs ayant des valeurs élevées d' $E_{\text{HOMO}}$  ont tendance à donner des électrons à un accepteur approprié avec une faible énergie orbitale moléculaire vide. D'autre part, l' $E_{\text{LUMO}}$  représente la capacité de la molécule à accepter des électrons. Plus la valeur de  $E_{\text{LUMO}}$  est basse, plus il est probable que la molécule accepte des électrons [4]. De plus, c'était montré que l'inhibiteur ne fait pas que donner des électrons à l'orbitale d inoccupée du métal surface mais peut également accepter des électrons de l'orbitale d du métal conduisant à la formation de un lien de rétroaction. Des études antérieures ont montré que l'efficacité de l'inhibition augmente avec la augmentant les valeurs  $E_{\text{HOMO}}$ . Des valeurs  $E_{\text{HOMO}}$  élevées indiquent que la molécule a tendance à donner électrons aux molécules appropriées avec un orbital moléculaire vide de faible énergie. La valeur inférieure d' $E_{\text{LUMO}}$  indique que la molécule accepte facilement les électrons du donneur molécules [4]. D'après les résultats des tableaux III.1 et III.2, l'ordre de l'énergie  $E_{\text{HOMO}}$  décroît comme suit: HTA > AZA, ce résultat théorique ne valide pas les observations expérimentales précédemment rapportées.



**Figure III.3:** La distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO à travers les structures moléculaires des inhibiteurs de corrosion étudiés.

Le gap d'énergie ( $\Delta E$ ) est un descripteur important en fonction de la réactivité de la molécule inhibitrice vis-à-vis de l'adsorption sur la surface métallique. La diminution de  $\Delta E$  augmente la réactivité de la molécule. On sait que les bons inhibiteurs de corrosion sont à faibles valeurs de l'écart énergétique. Cela est dû à l'énergie d'ionisation nécessaire pour éliminer un électron de la dernière orbitale occupée sera basse. Bereket et ses collaborateurs [5] ont montré qu'un excellent inhibiteur de corrosion est généralement un composé organique qui n'offre pas seulement des électrons au métal déficitaire mais accepte également les électrons libres du métal. De plus, il a été démontré qu'une molécule avec un faible écart d'énergie est plus polarisable et est généralement associée à l'activité chimique élevée et à la faible stabilité cinétique et est appelée molécule molle. Les résultats tels qu'indiqués dans les tableaux III.1 et III.2 montrent, dans tous les cas, que l'inhibiteur HTA possède l'écart énergétique ( $\Delta E$ ) le plus bas, par conséquent, cette molécule pourrait avoir la meilleure performance en tant que corrosion inhibiteur par rapport à la molécule AZA, ce qui est en contradiction avec les données expérimentales disponibles.

L'électronégativité est un paramètre quantique qui quantifie le pouvoir d'espèce chimique à attirer un électron de son entourage chimique. Un bon inhibiteur de corrosion doit avoir une faible valeur d'électronégativité. Les résultats obtenus en tableau III.1 et III.2 montrent que l'ordre d'électronégativité suit la tendance  $AZA < HTA$ , ce qui est en bonne accordance avec les résultats expérimentaux [6].

Comme on le sait, la dureté chimique et la mollesse absolues sont des propriétés importantes pour mesurer la stabilité moléculaire et la réactivité. Obi-Egbedi et ses collaborateurs ont montré que la dureté chimique signifie fondamentalement la résistance à la déformation ou à la polarisation de nuage électronique d'atomes, d'ions ou de molécules sous faible perturbation de la réaction chimique. Alors qu'une molécule dure possède un grand écart d'énergie et une molécule molle a un petit écart d'énergie. Par conséquent, les molécules avec les moindres valeurs de dureté globale devraient être effectivement des excellents inhibiteurs de corrosion pour les métaux et les aciers métalliques en milieu acide. L'adsorption d'inhibiteur sur un métal surface se produit préférentiellement à la partie d'une molécule qui a la plus grande mollesse et la plus faible dureté [7]. Les tableaux III.1 et III.2 présentent les valeurs de  $\eta$  calculées en gaz et phase aqueuse pour les espèces chimiques examinés. Il est évident que les valeurs de la dureté en que ce soit en phase gazeuse ou bien en phase suit le même ordre comme suit: HTA < AZA ce qui indique que la mollesse chimique suit l'ordre inverse AZA < HTA, ce résultat théorique est en mauvaise corrélation avec les constatations expérimentales.

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de l'inhibiteur à la surface métallique est calculée à l'aide de la formule de Pearson. Selon Lukovits et al, l'inhibiteur est considéré donneur d'électron si  $\Delta N$  positif et inférieur à 3.6 alors que l'activité anticorrosive augmente avec l'augmentation de l'aptitude de transmettre d'électrons de la molécule à la surface déficiente du métal ciblé [8]. Les résultats des tableaux III.1 et III.2 révèlent que l'inhibiteur HTA tout seul qui peut transférer des électrons au métal déficiente, ce résultat est en corrélation négative avec les résultats expérimentaux de l'efficacité d'inhibition.

L'électrophilicité ( $\omega$ ) est un indice qui mesure la propension des espèces chimiques à accepter les électrons. Plus la valeur d'électrophilicité ( $\omega$ ) est élevée, plus la capacité de la molécule à accepter électrons augment. Ainsi, un bon nucléophile se caractérise par de faibles électrophilicité  $\omega$  alors qu'un bon électrophile se caractérise par des valeurs élevées de ce paramètre quantique [8]. D'après les tableaux III.1 et III.2, il est clair que les molécules étudiées ont de faibles valeurs d'indice d'électrophilicité donc elles sont des bonnes nucléophiles. Le classement des ces inhibiteurs de corrosion en terme d'électrophilicité suit: AZA < HTA, ce qui supporte l'ordre expérimentale d'efficacité de protection anticorrosive.

Le moment dipolaire ( $\mu$ ) résulte d'une répartition non uniforme des charges sur les différents atomes de la molécule. Ce paramètre informe de la polarité de l'espèce chimique

étudié. Le moment dipolaire est un descripteur important dans la compréhension du phénomène de corrosion et son mécanisme à l'échelle moléculaire [9]. Un moment dipolaire élevé est nécessaire pour assurer une meilleure adsorption de la molécule inhibitrice sur les surfaces métalliques [9]. D'après les données des tableaux III.1 et III.2, on remarque que la molécule HTA a une valeur de moment ( $\mu$ ) dipolaire supérieure à celle de la molécule AZA, ce qui ne valide pas bien aux données expérimentales. Des irrégularités similaires dans la corrélation du moment dipolaire avec les résultats expérimentaux d'efficacité d'inhibition ont également été signalées dans plusieurs travaux de littérature [10].

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

La charge Mulliken est une mesure utilisée en chimie quantique pour estimer la distribution des charges électroniques à l'intérieur d'une molécule. Cette distribution électronique joue un rôle crucial dans les réactions d'attaque nucléophile et électrophile.

Dans une réaction d'attaque nucléophile, un nucléophile, qui est une espèce chimique riche en électrons, réagit avec un réactif électrophile pour former une liaison covalente. La charge Mulliken peut nous donner des informations sur la densité électronique des atomes impliqués dans la réaction. Un nucléophile avec une charge négative élevée aura une densité électronique élevée, ce qui favorisera son interaction avec un réactif électrophile.

D'autre part, dans une réaction d'attaque électrophile, un électrophile, qui est une espèce chimique pauvre en électrons, réagit avec un réactif nucléophile pour former une liaison covalente. La charge Mulliken peut également être utile pour évaluer la disponibilité des électrons dans les atomes du réactif nucléophile. Un réactif nucléophile avec une charge négative élevée aura une densité électronique élevée et sera plus susceptible de réagir avec un électrophile [9].

La charge Mulliken est un outil précieux pour comprendre la réactivité des molécules dans les réactions d'attaque nucléophile et électrophile. Elle peut fournir des indications sur la disponibilité des électrons et la densité électronique des atomes impliqués, ce qui est crucial pour déterminer la nature et la force des interactions chimiques lors de ces réactions.

La distribution des charges Mulliken à travers une molécule offre des indications précieuses pour prédire les sites potentiels d'adsorption. Dans le cas des inhibiteurs de corrosion,

une charge négative plus élevée est souvent associée à une capacité accrue à donner des électrons. Ainsi, les régions les plus fortement chargées négativement sont généralement les sites privilégiés pour l'interaction d'adsorption [9].

Les charges Mulliken des atomes constitutifs et leur numérotation pour chaque inhibiteur de corrosion étudié sont répertoriées dans le tableau III.3 et la Figure III.4, respectivement. L'analyse de ces valeurs révèle que les atomes suivants, à savoir C8 et N9, sont les sites les plus favorables pour l'interaction entre l'inhibiteur HTA et la surface métallique. Ces atomes présentent des charges négatives plus élevées, suggérant qu'ils peuvent agir comme des réactifs nucléophiles lors de la réaction d'adsorption.

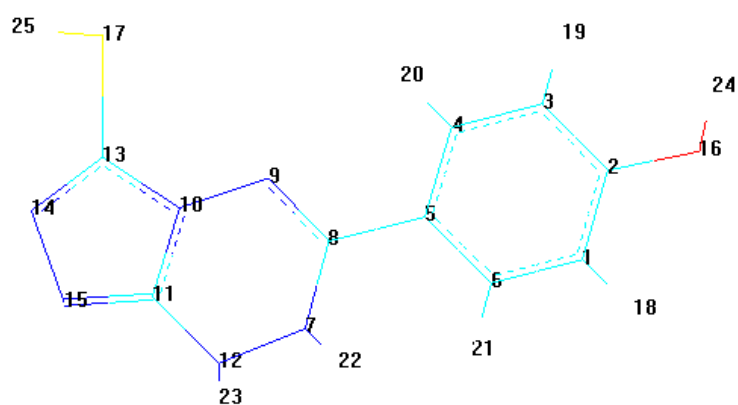
Dans le cas de la molécule AZA, les atomes N1 et N13 affichent les charges négatives les plus élevées parmi les autres atomes constitutifs. Cette observation indique une forte propension de ces atomes à participer à une attaque nucléophile envers le métal, qui est déficient en électrons.

Ainsi, en utilisant les informations sur les charges Mulliken, nous pouvons identifier les sites d'adsorption actifs les plus probables et déterminer la tendance des atomes à réagir en tant que réactifs nucléophiles lors de l'interaction avec la surface métallique.

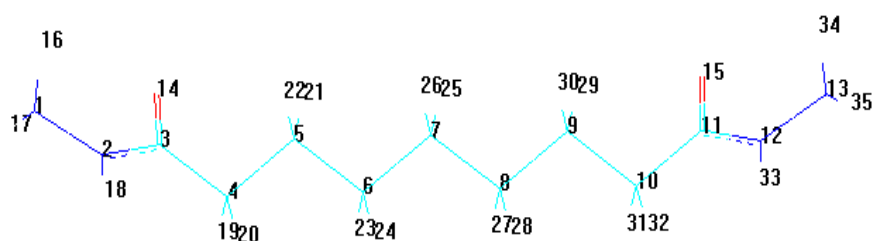
**Tableau III.3:** Les charges Mulliken des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++.

HTA		AZA	
Atome	Charge Mulliken	Atome	Charge Mulliken
C1	1.0949	N1	-0.1783
C2	-0.9506	N2	0.4976
C3	1.2653	C3	-0.5868
C4	-1.0494	C4	0.3587
C5	0.8761	C5	0.1164
C6	-0.9508	C6	0.2133
N7	0.2387	C7	0.3447
C8	-0.0831	C8	0.2132
N9	-0.0940	C9	0.1168
N10	-0.1444	C10	0.3587
C11	0.1060	C11	-0.5870

N12	0.0573	N12	0.4977
C13	-0.2120	N13	-0.1786
N14	-0.2228	O14	-0.5931
N15	-0.3418	O14	-0.5931
O16	-0.1545	-	-
S17	0.5650	-	-



HTA



AZA

**Figure III.4:** La numérotation des atomes constitutifs pour chaque inhibiteur de corrosion étudié.

### III.4.3. Les résultats des paramètres SAR:

Les paramètres SAR associés aux inhibiteurs de corrosion étudiés sont collectés dans le tableau III.4. La tendance d'un nuage d'électrons à se déformer de sa forme normale est appelée sa polarisabilité. La polarisabilité d'ion ou d'un atome dépend largement du degré de diffusion ou l'étalement de son nuage d'électrons. La polarisabilité joue le plus rôle important dans le processus d'inhibition de la corrosion. L'augmentation de la polarisabilité conduit à un taux

inhibition de corrosion plus élevé. Les résultats du tableau III.4 déclare que HTA possède une polarisabilité supérieure comparé à AZA, ce qui ne valide pas les résultats expérimentaux.

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

<i>Les paramètres SAR</i>	<i>HTA</i>	<i>AZA</i>
$\alpha$	25.01	23.12
<i>LogP</i>	3.50	-0.19
<i>V</i>	666.36	763.40
<i>S</i>	419	496.50
<i>EH</i>	-23.64	-20.33

La lipophilicité, exprimée par le coefficient de partage octanol/eau (log P), est une mesure de l'hydrophobicité d'une molécule. Elle indique la capacité d'une molécule organique à se dissoudre dans des solvants lipophiles tels que l'octanol, par rapport à sa solubilité dans l'eau. Dans le contexte des études de corrosion, l'inhibiteur le moins lipophile est prédit d'être excellent candidat [11]. D'après les résultats du tableau III.4, il est clair que AZA est moins lipophile que HTA, ce qui supporte les données expérimentales.

L'énergie d'hydratation des molécules est une mesure du degré de dissolution dans un solvant donné. Lorsque l'énergie d'hydratation d'une molécule étudiée présente des valeurs négatives, cela indique une dissolution exothermique, c'est-à-dire que la molécule se dissout en libérant de l'énergie.

L'augmentation de l'énergie d'hydratation est souvent associée à une augmentation de l'efficacité de la molécule. En d'autres termes, lorsque l'énergie d'hydratation d'une molécule inhibitrice de corrosion augmente, cela peut être un indicateur d'une meilleure capacité de dissolution et de dispersion dans le milieu corrosif. Une meilleure dispersion de l'inhibiteur dans le milieu corrosif peut entraîner une protection plus efficace de la surface métallique contre la corrosion [11].

Il est important de noter que l'énergie d'hydratation est influencée par de nombreux facteurs, tels que la structure moléculaire, les interactions intermoléculaires et les propriétés du solvant. Par conséquent, pour concevoir des inhibiteurs de corrosion plus efficaces, il peut être bénéfique de modifier la structure moléculaire de l'inhibiteur afin d'optimiser son énergie

d'hydratation et d'augmenter ainsi son potentiel d'inhibition de la corrosion. Les résultats du tableau III.4 montrent que l'inhibiteur AZA possède une énergie d'hydratation supérieure à celle de l'HTA, ce qui agrée les observations expérimentaux.

L'effet de la surface d'une molécule inhibitrice de corrosion fait référence à l'interaction entre la molécule et la surface métallique sur laquelle elle est adsorbée. Cette interaction est essentielle pour l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Plus la surface de la molécule d'inhibiteur de corrosion est grande et plane, plus la surface adsorbée par contact est grande et plus l'efficacité l'inhibiteur est considérable [11]. A la lumière des résultats du tableau III.4, la molécule AZA possède une surface plus grande que celle de l'HTA, ce qui confirme l'ordre de l'efficacité anticorrosive.

Le volume moléculaire (V) illustre la couverture possible d'une surface métallique par l'inhibiteur. Le composé ayant une grande valeur de volume moléculaire a la couverture de surface la plus élevée et pourrait donc donner des performances de protection élevées à la surface du métal. D'après le Tableau III.4 le volume moléculaire présente la même tendance  $AZA > HTA$  ce qui confirme les constatations expérimentales

## Références bibliographiques

---

- [1] S. D. Zhu, A. Q. Fu, J. Miao, Z. F. Yin, G. S. Zhou and J. F. Wei, *Corros. Sci.*, **2011**, *53*, 3156-3165.
- [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. Touir, 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 SAR et DFT en phase gazeuse et en phase aqueuse au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++ pour comprendre le comportement des inhibiteurs de corrosion étudiés et leur mécanisme d'inhibition au niveau moléculaire. Les résultats de chapitre III discussions permettent de conclure :

- Les descripteurs de réactivité globale, y compris l'électronégativité et l'électrophilicité corrélerent l'efficacité d'inhibition expérimentale.
- Les paramètres SAR incluant la surface, l'énergie d'hydratation, log P et le volume valident l'ordre de l'efficacité d'inhibition rapporté expérimentalement
- 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.

## الملخص:

تم استعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT لحساب موصفات التفاعلية الكلية و شحنات ميليكان بالإضافة إلى حساب معاملات علاقة البنية الهيكلية بالفعالية SAR لفهم تأثير الخصائص الإلكترونية على المستوى الجزيئي على مردود تثبيط تأكل الفولاذ الطري في وسط حمضي باستعمال جزيئي 6- (4-هيدروكسي فينيل) -3-مركابتو -7,8-ثنائي هيدرو- [1,2,4] تريازولو [4,3-ب] [1,2,4,5] تترازين و ثنائي هيدرازيد حمض الأزليك كلا على حدا. تُظهر نتائج مؤشرات التفاعلية الكلية التي تم الحصول عليها و كذا مؤشرات SAR بعض التوافق الايجابي مع النتائج التجريبية لمردود تثبيط التأكل. يعطي تحليل مؤشرات شحنات ميليكان عرضاً شاملاً للذرات المسؤولة عن النقل الإلكتروني من الجزيئين المدروستين الى الفولاذ الطري لكبح ميكانيزمات التأكل.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية الكثافة الوظيفية، موصفات التفاعلية الكلية، شحنات ميليكان، معاملات علاقة البنية الهيكلية بالفعالية، تثبيط تأكل، 6- (4-هيدروكسي فينيل) -3-مركابتو -7,8-ثنائي هيدرو- [1,2,4] تريازولو [4,3-ب] [1,2,4,5] تترازين، ثنائي هيدرازيد حمض الأزليك.

## Abstrac

Density Functional Theory (DFT) was used to calculate the global reactivity parameters and Millikan charges as well as structure activity relationship SAR analysis to bridge the gap between the effect of electronic properties at the molecular level and the corrosion inhibition efficiency of mild steel in an acidic medium using two molecules namely 6-(4-hydroxyphenyl)-3-mercapto-7,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine (HTA) and azelaic acid dihydrazide (AZA). The obtained results of the global reactivity descriptors as well as SAR parameters show some positive agreement with the experimental results of the corrosion inhibition efficacies. The analysis of Millikan's charges gives a comprehensive view of the atoms responsible for the electron transfer from the studied inhibitor molecules to the mild steel to stop the corrosion mechanisms.

**Keywords:** Density Functional Theory, global reactivity parameters, Millikan charges, structure activity relationship, corrosion inhibition, 6-(4-hydroxyphenyl)-3-mercapto-7,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine, azelaic acid dihydrazide.

## Résumé:

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour calculer les paramètres de réactivité globale et les charges Millikan ainsi que l'analyse SAR de la relation structure-activité pour combler l'écart entre l'effet des propriétés électroniques au niveau moléculaire et l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un environnement acide. milieu utilisant deux molécules à savoir la 6-(4-hydroxyphényl)-3-mercapto-7,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tétrazine (HTA) et dihydrazide d'acide azélaïque (AZA). Les résultats obtenus des descripteurs de réactivité globale ainsi que des paramètres SAR montrent un certain accord positif avec les résultats expérimentaux des efficacités d'inhibition de la corrosion. L'analyse des charges de Millikan donne une vision globale des atomes responsables du transfert d'électrons des molécules inhibitrices étudiées vers l'acier doux pour stopper les mécanismes de corrosion.

**Mots-clés:** Théorie fonctionnelle de la densité, paramètres de réactivité globale, charges de Millikan, relation structure-activité, inhibition de la corrosion, 6-(4-hydroxyphényl)-3-mercapto-7,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine, dihydrazide d'acide azélaïque.