



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



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

Faculté de Sciences et de La Technologies

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

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

**Spécialité:** Ingénierie pétrochimique

**Par:** Mansouri Houssam et Menagguer Ala et Dahmri Younes et  
Mohammed Khalfaoui

**Thème**

**Etude théorique de quelques inhibiteurs  
du métal Fer**

Devant le jury composé de:

Mr.	....	Président
Mr. ....	....	Examineur
Mr.....	....	Encadreur

2022-2023



# *Remerceptions*

*Tout d'abord nous remercions Dieu pour la plus grande miséricorde de nous avoir permis de présenter ce projet sous la meilleure forme que nous voulions être, nous tenons à remercier notre superviseur de ce projet, le Dr. ( Hachani salah eddin ) pour son aide précieuse et conseils pour sortir de ce projet. Nous remercions nos professeurs qui nous ont fourni toutes les connaissances. Surtout, nous sommes tous reconnaissants envers nos familles pour leur amour, leur aide, leur soutien et leurs encouragements sans fin. Et à nos amis pour leur compréhension et leur soutien pour nous permettre de mener à bien ce projet.*

# *Dédicace*

Tout d'abord, nous voudrions remercier Dieu  
Pour nous avoir donné la force et le courage de faire cet humble travail.

Nous voudrions dédier cet humble travail à :

A chers parents

A tous les frères et sœurs

A tous les amis

Tous ceux qui nous aiment et que nous aimons

A tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cet humble travail

## ملخص:

تم استعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT لحساب معاملات التفاعلية الكلية و شحنات ميليكان بالإضافة إلى حساب مؤشرات علاقة البنية الهيكلية بالفعالية SAR لفهم تأثير الخصائص الإلكترونية على المستوى الجزيئي على مردود تثبيط تآكل معدن الحديد في وسط ملحي باستعمال جزيئي ميتوكسينزيليدين و ثنائي ايثان ديهدرازيد كلا على حدا. تُظهر نتائج مؤشرات التفاعلية الكلية التي تم الحصول عليها و كذا مؤشرات SAR علاقة مباشرة بالنتائج التجريبية لمردود تثبيط التآكل. أنتج شحنات ميليكان خارطة تفاعلية شاملة تعرض الذرات المسؤولة عن النقل الإلكتروني من الجزيئين المدروستين الى المعدن لتثبيط التآكل.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية الكثافة الوظيفية، معاملات التفاعلية الكلية، شحنات ميليكان ، مؤشرات علاقة البنية الهيكلية بالفعالية، تثبيط التآكل، ميتوكسينزيليدين، ثنائي ايثان ديهدرازيد.

## Abstract:

Density Functional Theory (DFT) was used to calculate the global reactivity parameters and Mulliken charges as well as structure activity relationship SAR analysis to correlate between the electronic properties at the molecular level with the corrosion inhibition efficiency of iron in alkaline medium using two molecules namely ethanedihydrazide (EDH) and N,N'-bis[2-methoxynaphthylidene]amino]oxamide (MTO). The obtained outcomes of the global reactivity descriptors as well as SAR parameters show positive agreement with the experimental data of the corrosion inhibition efficacies. The analysis of Mulliken's charges gives a beneficial reactive scheme that allows determining the atomic sites responsible for the electron transfer from the studied inhibitor molecules.

**Keywords:** Density Functional Theory, global reactivity parameters, Mulliken charges, structure activity relationship, corrosion inhibition, ethanedihydrazide (EDH), N,N'-bis[2-methoxynaphthylidene]amino]oxamide (MTO).

**Résumé :** La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour calculer les paramètres de réactivité globale et les charges de Mulliken ainsi que l'analyse SAR de la relation structure-activité pour corréler les propriétés électroniques au niveau moléculaire avec l'efficacité d'inhibition de la corrosion du fer en milieu alcalin en utilisant deux molécules, à savoir l'éthanedihydrazide (EDH) et N,N'-bis[2-méthoxynaphtylidène]amino]oxamide (MTO). Les résultats obtenus des descripteurs de réactivité globale ainsi que les paramètres SAR montrent un accord positif avec les données expérimentales des efficacités d'inhibition de la corrosion. L'analyse des charges de Mulliken donne un schéma réactif bénéfique qui permet de déterminer les sites atomiques responsables du transfert d'électrons à partir des molécules inhibitrices étudiées.

**Mots-clés :** théorie fonctionnelle de la densité, paramètres de réactivité globale, charges de Mulliken, relation structure-activité, inhibition de la corrosion, éthanedihydrazide (EDH) et N,N'-bis[2-méthoxynaphtylidène]amino]oxamide (MTO).

# SOMMAIRE

RESUME

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

## INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale.....	2
Références bibliographiques.....	4

## CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction.....	6
I.2. La corrosion.....	6
I.3. Facteurs affectant la corrosion.....	6
I.4. Les tendances de la corrosion.....	8
I.4.1. Coût économique.....	8
I.4.2. Sécurité des personnes.....	8
I.4.3. Impact sur l'environnement.....	9
I.5. Formes de corrosion des métaux.....	9
I.5.1. Corrosion uniforme.....	9
I.5.2. Corrosion galvanique.....	10
I.5.3. Corrosion par piqûres.....	10
I.5.4. Corrosion par crevasses.....	10
I.5.5. Corrosion par érosion.....	11
I.5.6. La fissuration par corrosion sous contrainte.....	11
I.6. Études de laboratoire sur la corrosion.....	11
I.6.1. Techniques destructives.....	12
I.6.1.1. Méthode de la perte de poids.....	12
I.6.1.2. Volume d'hydrogène gazeux libéré.....	12
I.6.1.3. Méthode thermométrique.....	13
I.6.1.4. Polarisation potentiodynamique.....	14

I.6.2. Techniques non destructives.....	15
I.6.2.1. Potentiel en circuit ouvert.....	15
I.6.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	16
I.6.2.3. Impédance électrochimique localisée.....	17
I.6.2.4. Modulation de fréquence électrochimique.....	17
I.6.2.5. Analyse du bruit électrochimique.....	18
I.6.3. Analyse de la morphologie de surface.....	19
I.7. Prévention de la corrosion.....	20
I.7.1. Méthode sacrificielle.....	20
I.7.2. Protection cathodique .....	21
I.7.2.1 Méthode de l'anode sacrificielle.....	21
I.7.2.2. Méthode du courant imposé.....	22
I.7.3. Protection contre les barrières.....	22
I.7.4. La galvanoplastie.....	23
I.7.5. Galvanisation au zinc par trempage à chaud.....	24
I.7.6. Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	25
I.7.6.1. Définition.....	25
I.7.6.2. Propriétés d'inhibiteurs.....	25
I.7.6.3. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs.....	26
I.7.6.4. Compatibilité entre les différents additifs.....	26
I.7.6.5. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	27
I.7.6.5.1. Selon leur composition chimique.....	27
I.7.6.5.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	27
I.7.6.5.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	27
I.7.6.5.2. Selon leur mode d'action.....	27
I.7.6.5.2.1. Les inhibiteurs passivant.....	27
I.7.6.5.2.2. Les inhibiteurs d'adsorption.....	28
I.7.6.5.3. Les inhibiteurs cathodiques.....	29
I.7.6.5.4. Les inhibiteurs anodiques.....	29

I.7.6.5.5. Les inhibiteurs mixtes.....	29
I.8. Conclusion.....	29
Références bibliographiques.....	31

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

II.1. Introduction.....	39
II.2. L'intérêt de la chimie quantique.....	39
II.3. Equation de Schrödinger.....	40
II.4. Résolutions d'équation de Schrödinger.....	41
II.4.1. Méthode de Hartree-Fock (HF).....	41
II.4.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	42
II.4.3. Les orbitales de Slater.....	43
II.4.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	44
II.4.4.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	45
II.4.4.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn.....	46
II.4.4.1.2. Approche de Kohn et Sham.....	46
II.4.4.2. Ensembles de base.....	48
II.4.4.3. Fonctionnelles.....	49
II.4.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	49
II.4.4.3.2. Approximation par gradient généralisé (GGA).....	50
II.4.4.3.3. Fonctionnelles hybrides.....	51
II.5. La réactivité chimique.....	52
II.5.1. Les paramètres de réactivité chimique globale.....	52
II.5.2. Les paramètres de réactivité chimique locale (Les fonctions de Fukui de premier ordre.....	54
II.6. Méthode de solvation .....	55

II.6.1. Le modèle continuum polarisable (PCM) ].....	56
II.7. Les programmes de calcul utilisés dans cette étude.....	57
II.7.1. Logiciel Gaussian.....	57
II.7.2. HyperChem.....	58
Références bibliographiques.....	59

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

III.1. Introduction.....	63
III.2. Rapport d'étude expérimentale.....	63
III.3. Procédure de calcul.....	64
III.3.1. Calcul des descripteurs de réactivité globale.....	64
III.3.2. Analyse des charges Mulliken.....	64
III.3.3. Calculs des paramètres SAR.....	65
III.4. Résultats et discussions.....	65
III.4.1. Résultats des descripteurs de réactivité globale.....	65
III.4.2. Analyse de charge Mulliken.....	69
III.4.3. Résultats des paramètres SAR.....	72
Références bibliographiques.....	74

### **Conclusion générale**

Conclusion générale.....	76
--------------------------	----

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau.I.1 :</b> Coûts de la corrosion dans certains pays (en milliards de dollars).....	8
<b>Tableau III.1:</b> Les descripteurs de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculés en phase gazeuse au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++.....	65
<b>Tableau III.2:</b> Les descripteurs de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculés en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++.....	66
<b>Tableau III.3:</b> Les charges Mulliken des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++.....	70
<b>Tableau III.4:</b> Les paramètres SAR des inhibiteurs étudiés.....	72

## LISTE DES ABREVIATIONS

A	Electron Affinity
AFM	La microscopie à force atomique
ASTM	American Society for Testing and Materials
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CAM-B3LYP	Coulomb Attenuated Model-B3LYP
DFT	Density Functional Theory
EDH	Ethanedihydrazide
EDS	La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
EFM	La modulation de fréquence électrochimique
E <sub>OCP</sub>	Le potentiel en circuit ouvert
EN	Le bruit électrochimique
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Higher Occupied Molecular Orbital
HM-GGA	Hybrides méta-GGA
I	Ionization Potential
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin-Density Approximation
LUMO	Lower Unoccupied Molecular Orbital
LYP	Lee-Yang-Parr
MEB	Microscopie électronique à balayage
MM	Molecular Mechanics
MO	Molecular Orbital

MTO	N,N'-bis[2-methoxynaphthylidene]amino]oxamide
NED	Normal Electron Demand
PCM	Polarized Continuum Model
PES	Potential Energy Surface
SAR	Structure Activity Relationship
SCF	Self Consistent Field
SCRf	Self-Consistent Reaction Field
SIE	La spectroscopie d'impédance électrochimique
STO	Slater-Type Orbital
SV	Split-valence
SV-TZ	Split Valence-Triple Zeta
2D, 3D	Two-Dimensional, Three-Dimensional

# **Introduction**

## **générale**

### Introduction générale

Le fer est un métal le plus couramment utilisé et est largement répandu dans la croûte terrestre. Le fer est un matériau malléable, ductile et résistant, doté de propriétés magnétiques. Il est souvent utilisé dans la construction, l'ingénierie, la fabrication d'outils, l'industrie automobile et de nombreuses autres applications [1].

Le fer peut être corrodé sous l'influence des différents agents agressifs comme les acides et les bases. La corrosion de fer est un problème majeur puisqu'elle coûte plusieurs milliards de dollars annuellement. L'interaction physicochimique entre un métal et son environnement entraîne des variations dans les propriétés du métal, qui peuvent affecter la fonction du métal [2].

La protection du métal fer à l'aide d'inhibiteurs de corrosion est l'un des processus les plus pratiques. Les composés organiques contenant des hétéroatomes avec des paires d'électrons libres comme l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore ou bien des cycles aromatiques contenant des électrons  $\pi$  en triples ou doubles liaisons conjuguées sont considérés comme excellents inhibiteurs de corrosion. L'inhibition de la corrosion de ces composés organiques est étroitement liée à leur adhérence sur la surface métallique via une adsorption physique (physisorption) qui résulte des interactions électrostatiques entre l'inhibiteur et la surface métallique ou par adsorption chimique (chimisorption) par des liaisons de coordination [3].

Les techniques expérimentales telles que les mesures de perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont utiles pour comprendre les mécanismes d'inhibition de la corrosion, mais elles sont coûteuses et prennent du temps [4].

Les progrès du matériel informatique et des logiciels ont motivé les scientifiques à utiliser chimie théorique dans le domaine de la recherche sur la corrosion. La méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil très fiable utilisé efficacement pour comprendre la réactivité chimique et la sélectivité du site des systèmes moléculaires et pour décrire la nature structurale de l'inhibiteur sur le processus de corrosion [5].

La SAR (Structure-Activity Relationship) est une approche utilisée en chimie et en pharmacologie pour étudier la relation entre la structure d'une molécule et son activité biologique ou chimique. Dans le contexte de la corrosion, la SAR peut être appliquée pour

## Introduction générale

---

analyser la relation entre la structure chimique des inhibiteurs de corrosion et leur efficacité dans la protection des matériaux contre la corrosion [6].

Dans deux études récentes [7,8], Ayman H. Ahmed et ses collaborateurs ont synthétisé deux nouveaux composés: l'éthanedihydrazide (EDH) et le N,N'-bis[2-méthoxynaphtylidène]amino]oxamide (MTO). Le pouvoir inhibiteur de ces molécules contre la corrosion du fer dans un milieu NaCl à 3,5 % en poids a été évalué pour chacune des poudres obtenues à l'aide de différentes techniques d'analyse, notamment l'impédance électrochimique et la polarisation. Aucune contribution théorique n'a été proposée pour corrélérer le rendement d'inhibition avec les propriétés à l'échelle moléculaire de ces inhibiteurs de corrosion.

Ce mémoire de fin d'étude représente une étude théorique basée sur les calculs DFT et SAR afin de fournir une explication du rendement d'inhibition à l'échelle moléculaire.

Ce manuscrit est articulé autour de trois chapitres principaux:

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

---

## Références

- [1] Fangrui Lin, Zhixing Chen, Bin Liu, Yong Liu, Chengshang Zhou, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 90, 2020, 105225.
- [2] Xiyan Xu, Shuming Liu, Kate Smith, Yong Cui, Zhangqing Wang, *Journal of Cleaner Production*, 276, 2020, 124079.
- [3] K.F. Khaled, *Electrochimica Acta*, 55, 22, 2010, Pages 6523-6532.
- [4] Said Abbout, Meryem Zouarhi, Driss Chebabe, Mohamed Damej, Avni Berisha, Najat Hajjaji, *Heliyon*, 6, 2020, e03574.
- [5] Ohoud S. Al-Qurashi, Nuha Wazzan, *Journal of Saudi Chemical Society*, 26, 2022, 101566.
- [6] X.Y. Zhang, Q.X. Kang, Y. Wang, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1131, 2018, 25-32.
- [7] A. H. Ahmed, M. El-Sayed Sherif, S. Hany Abdo, E. S. Gad, *ACS Omega*, 6, 2021, 14525-14532.
- [8] M. El-Sayed Sherif, A. H. Ahmed, *Crystals*, 11, 2021, 1516.

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur la**

# **corrosion**

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

Le premier chapitre présente de manière exhaustive les généralités concernant le phénomène de corrosion. Il explore les différents impacts de la corrosion, ses multiples formes, ainsi que les paramètres qui influencent ce phénomène indésirable. De plus, ce chapitre aborde en détail les méthodes expérimentales utilisées pour étudier ce problème de corrosion. Il fournit également une analyse approfondie des méthodes de lutte et de prévention de la corrosion, offrant ainsi des solutions concrètes pour atténuer ce phénomène néfaste. Enfin, ce chapitre se conclut de manière concise et pertinente, offrant une synthèse des principaux points abordés.

### **I.2. La corrosion :**

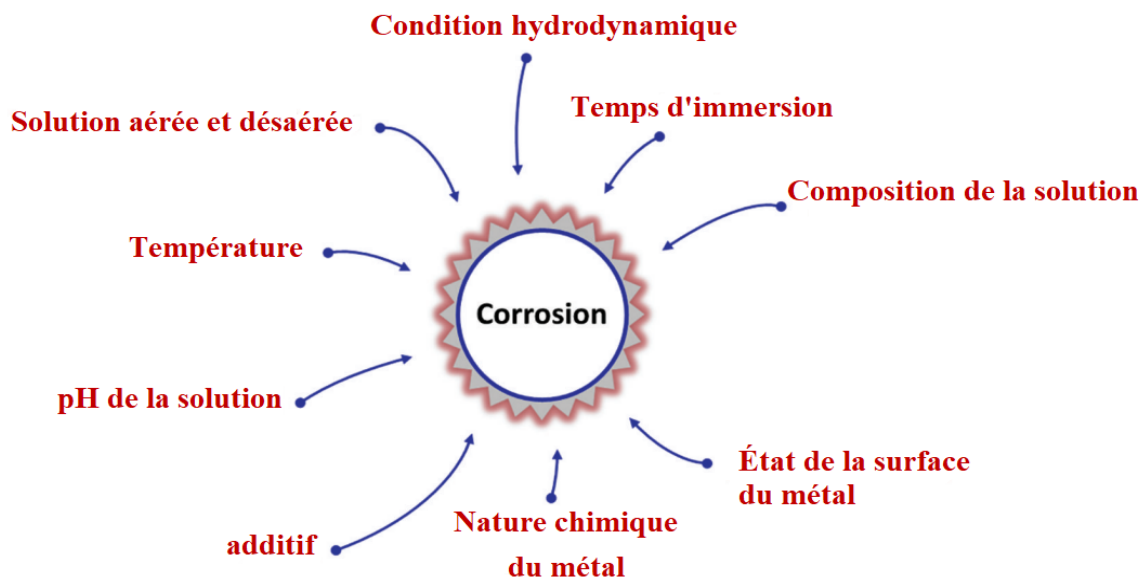
La corrosion est la détérioration d'un matériau et de ses propriétés souhaitées par l'environnement. Ce processus naturel peut avoir un impact sur de nombreux secteurs, tels que les transports, les infrastructures, la production, les services publics et la fabrication. Il peut affecter divers matériaux tels que les matériaux d'ingénierie (métaux, alliages, plastiques, peinture et caoutchouc), les substances covalentes et ioniques, les agrégats (matériaux composites et béton) et le bois [1]. Par exemple, les environnements corrosifs comprennent les milieux acides (acide chlorhydrique, acide sulfurique et acide nitrique), alcalins (hydroxyde de sodium et hydroxyde de potassium), l'eau de mer et les solutions salines [2].

En ce qui concerne les matériaux métalliques, selon la description de Fontana, la corrosion est un phénomène spontané par lequel un matériau métallique revient à son état thermodynamique stable. La plupart des processus de corrosion sont de nature électrochimique (c'est-à-dire des réactions d'oxydation-réduction) et sont fortement affectés par les conditions de fonctionnement [3, 4].

### **I.3. Facteurs affectant la corrosion :**

Le processus de corrosion des métaux et des alliages dans une solution est considérablement affecté par plusieurs facteurs, comme le montre la fig.I.1 [5]. Ici, nous limitons cette section à la mise en évidence des facteurs sur la corrosion des métaux. Dans ce contexte, une élévation de la température entraîne une augmentation des taux de corrosion des métaux car la cinétique des réactions électrochimiques augmente.

L'écoulement ou le mouvement des fluides corrosifs peut avoir une influence importante sur la vitesse de corrosion des composants métalliques. Dans certains cas, l'augmentation du débit du milieu corrosif sur la surface du métal entraîne une amplification de sa vitesse de corrosion. Dans d'autres cas, comme lorsqu'il s'agit de matériaux passivants, une augmentation de la vitesse peut en fait conduire à une réduction des dommages causés au métal.



**Fig.I.1:** Quelques facteurs affectant la vitesse de corrosion aqueuse des matériaux métalliques.

Reproduit avec la permission de la référence [5]. Copyright 2020 Elsevier.

L'état de la surface du métal a également un impact considérable sur la gravité de la corrosion et la forme qu'elle prend. Les dépôts ou les films peuvent servir de sites d'initiation des attaques. En outre, les proliférations biologiques peuvent modifier la chimie de la surface sous-jacente pour stimuler la dissolution du métal. Les interstices étroits ou les surfaces rugueuses peuvent engendrer la formation de concentrations de cellules qui favorisent la corrosion. La microstructure affecte également l'état de surface dans la corrosion métallique. Dans ce cas, l'orientation et la taille des grains ou la présence de phases secondaires peuvent avoir un impact sur la façon dont la corrosion se produit.

Le temps d'immersion (ou de contact) est un facteur déterminant de la vitesse d'attaque de la corrosion sur les équipements. À cet égard, certains processus de corrosion sont rapides et sévères, tandis que d'autres sont plutôt lents, presque indiscernables au quotidien. Lents, presque indiscernables au jour le jour.

#### **I.4. Les tendances de la corrosion :**

La corrosion est coûteuse et peut entraîner des dommages importants. Les trois principales causes de préoccupation concernant la corrosion sont l'économie, la sécurité et les dommages environnementaux. Dans ce contexte, la défaillance des équipements ou des structures d'exploitation, comme les ponts, causée par la corrosion peut avoir des conséquences désastreuses (c'est-à-dire des blessures humaines, voire la mort).

##### **I.4.1. Coût économique :**

Le coût économique de la corrosion comprend les pertes directes et indirectes, qui peuvent être subdivisées en quatre catégories principales, à savoir le capital (par exemple, le remplacement de l'équipement), le contrôle (par exemple, le contrôle de la corrosion, la réparation et l'entretien), la conception (par exemple, la tolérance à la corrosion et les matériaux de construction), et les coûts connexes (p. ex., assurance et soutien technique). Le tableau.I.1 montre les coûts estimés de la corrosion dans certains pays du monde. Il est bien connu que les coûts de la corrosion ont des conséquences sur les économies nationales des pays, qui peuvent atteindre environ 2-4% du produit national brut, selon une enquête de l'Association Nationale des Ingénieurs en Corrosion. Pour minimiser ces pertes économiques et lutter contre la corrosion, il est nécessaire que la direction mette en œuvre des mesures de contrôle efficaces ; dans ce cas, environ 25 % des coûts de corrosion sont évitables.

**Tableau.I.1** : Coûts de la corrosion dans certains pays (en milliards de dollars)

Pays	Coût de la corrosion (année)
États-Unis	549 (2010)
Canada	32.8 (2010)
Japon	9.2 (1976–1977)
Russie	6.7 (1969)
Royaume-Uni	3.2 (1969–1970)

##### **I.4.2. Sécurité des personnes :**

Outre les pertes économiques, la corrosion peut également affecter la sécurité des personnes. Le personnel de l'industrie doit donc être particulièrement attentif à ce phénomène. Les ruptures de conduites de vapeur dans les centrales nucléaires, les effondrements de ponts, les ruptures de gazoducs et les accidents d'avion peuvent tous causer la mort. En outre, la corrosion des coques

en fer des navires constitue une menace pour l'équipage. Pendant de nombreuses années, les tuyaux à base de plomb ont été largement utilisés dans le transport maritime, jusqu'à ce que l'on découvre qu'à cause de la corrosion, le plomb peut pénétrer dans l'eau et provoquer du saturnisme, provoquant un empoisonnement au plomb chez l'homme. Les accidents mortels liés à la corrosion sont plus susceptibles de se produire dans les installations industrielles où des composés corrosifs sont appliqués (par exemple, le cyclohexène à Flixborough en 1974 et le cyanure d'hydrogène à Bhopal en 1984).

### **I.4.3. Impact sur l'environnement :**

La corrosion peut contaminer et affecter davantage l'écosystème, détruisant une faune ou une flore irremplaçable. Les défaillances des oléoducs, des réservoirs ou des gazoducs causés par la corrosion peuvent provoquer une grave pollution dans l'eau et l'air. En outre, la corrosion des équipements employés pour limiter la pollution de l'air peut réduire leur efficacité. De telles situations indésirables entraînent le passage dans l'air de contaminants volatils provenant des processus de fabrication. Cependant, la corrosion peut également nuire à l'environnement en raison de l'utilisation intensive de matériaux métalliques aux ressources limitées, ainsi que de l'utilisation connexe de ces matériaux. De ressources limitées de matériaux métalliques, ainsi que le traitement industriel associé [6].

### **I.5. Formes de corrosion des métaux :**

La corrosion des matériaux métalliques peut se manifester sous de nombreuses formes. Selon Fontana, il existe principalement huit formes de corrosion : la corrosion générale (ou uniforme), la corrosion par piqûre, la corrosion galvanique, la corrosion intergranulaire, la corrosion par crevasse, le décollement, la fissuration par corrosion sous contrainte et la corrosion par érosion. D'autres formes de corrosion ont également été définies, comme la corrosion biologique, les dommages causés par l'hydrogène et la corrosion filiforme. Cette section met en évidence certaines de ces formes.

#### **I.5.1. Corrosion uniforme :**

La corrosion uniforme est la forme la plus courante et la plus simple de la corrosion des métaux. Elle est caractérisée par une attaque homogène de la surface exposée par l'environnement corrosif. La perte de métal se produit par une attaque chimique ou une dissolution du matériau métallique en ions métalliques, ce qui correspond à des réactions d'oxydation. À des températures plus élevées, la corrosion uniforme du métal se produit en se

combinant avec d'autres espèces du milieu corrosif comme l'oxygène pour produire des oxydes. Un exemple de ce phénomène est la dissolution du zinc dans une solution d'acide chlorhydrique.

### **I.5.2. Corrosion galvanique :**

La corrosion galvanique, ou corrosion de métaux dissemblables, se produit lorsque deux matériaux métalliques différents sont reliés électriquement et immergés dans un électrolyte. L'existence de cette différence de potentiel dans le couple de métaux force la dissolution du matériau moins noble agissant comme une anode. Cela signifie que les métaux plus nobles (cathodes) (platine et or) ont une faible tendance à être dissous dans une telle situation. Néanmoins, ces métaux cathodiques pourraient subir des dommages dus à l'hydrogène. À titre d'exemples de systèmes galvaniques, la combinaison de magnésium et de cuivre ou d'alliages de magnésium et d'aluminium présente des comportements de corrosion galvanique sévères. En outre, une corrosion galvanique intense peut également se produire lorsqu'une anode de petite surface est couplée à une cathode de grande surface.

### **I.5.3. Corrosion par piqûres :**

La corrosion par piqûres est une forme d'attaque localisée qui se caractérise par une pénétration locale du métal entraînant une perte localisée de métal. Cette forme de corrosion est l'une des plus insidieuses et destructrices, et elle peut provoquer la défaillance des composants. Les piqûres nécessitent généralement une longue période d'initiation (de plusieurs mois à plusieurs années) ; elles sont généralement développées et croissent dans la direction gravitationnelle (c'est-à-dire vers le bas à partir de surfaces horizontales). L'apparition de ces piqûres est combinée à une rupture locale du film protecteur qui s'est formé auparavant sur la surface métallique. Cette rupture initiale du film est liée à des irrégularités dans la structure chimique ou physique de la surface métallique cible. Cette corrosion localisée peut être accélérée lorsque des métaux dissemblables sont connectés ou s'il y a une concentration de cellules.

### **I.5.4. Corrosion par crevasses :**

En plus de la corrosion par piqûres, la corrosion par crevasses est une autre corrosion localisée qui se produit dans des espaces ou des ouvertures étroites formées par des jonctions métal-métal ou non-métal-métal. Ce type de corrosion peut se produire s'il y a une différence locale de concentration d'oxygène, des joints à recouvrement, des joints d'étanchéité ou lorsque de petites quantités de liquides sont collectées et stagnent dans les crevasses sous un boulon ou autour des têtes de rivets. Il est intéressant de noter que tout matériau métallique peut être sensible à la corrosion par fissures. Cependant, les métaux ayant la capacité de former un film

d'oxyde, comme l'aluminium et les aciers inoxydables, sont enclins à la corrosion en crevasse, en particulier dans les milieux salins (par exemple, l'eau de mer).

### **I.5.5. Corrosion par érosion :**

La corrosion par érosion est un type de corrosion assistée mécaniquement, qui comprend également la fatigue par corrosion, la corrosion par frotter et les dommages par cavitation. Le mouvement ou l'écoulement rapide de milieux agressifs à l'intérieur d'un équipement entraîne une usure mécanique accrue de la surface. Qu'il s'agisse de la corrosion de produits solides ou d'ions solubles, le métal est détaché de la surface par le mouvement du fluide. La corrosion par érosion se révèle généralement dans les systèmes de tuyauterie dans lesquels l'équipement est exposé à des fluides en mouvement, comme les centrifugeuses, les aubes de turbine et les pompes. De nombreux facteurs affectent la vitesse de la corrosion par érosion, tels que les impacts, la dureté, la composition chimique et la vitesse du fluide en mouvement. Par exemple, une augmentation de la vitesse entraîne généralement une attaque plus forte contre le métal. Certains matériaux métalliques présentent une résistance exceptionnelle à ce type de corrosion, comme tous les types d'aciers inoxydables, tandis que d'autres sont plus sensibles à la corrosion par érosion (aluminium et cuivre).

### **I.5.6. La fissuration par corrosion sous contrainte :**

Dans certains milieux agressifs où le métal est soumis à une contrainte de traction, des fissures par corrosion sous contrainte peuvent se produire. Lors d'une telle attaque, la surface du métal peut sembler intacte, mais de fines fissures peuvent s'y développer, ce qui peut avoir de graves conséquences. Les principaux facteurs qui influent sur cette forme de corrosion sont la composition chimique des matériaux métalliques et leur structure, la nature de la solution corrosive, la température et les contraintes.

### **I.6. Études de laboratoire sur la corrosion:**

Les techniques électrochimiques courantes utilisées dans les essais de corrosion en laboratoire comprennent des techniques destructives et non destructives. Les techniques non destructives. Ces techniques sont largement utilisées pour examiner quantitativement et qualitativement le comportement de la corrosion des matériaux métalliques dans divers environnements corrosifs. Examiner le comportement de la corrosion des matériaux métalliques dans divers environnements corrosifs.

### **I.6.1. Techniques destructives :**

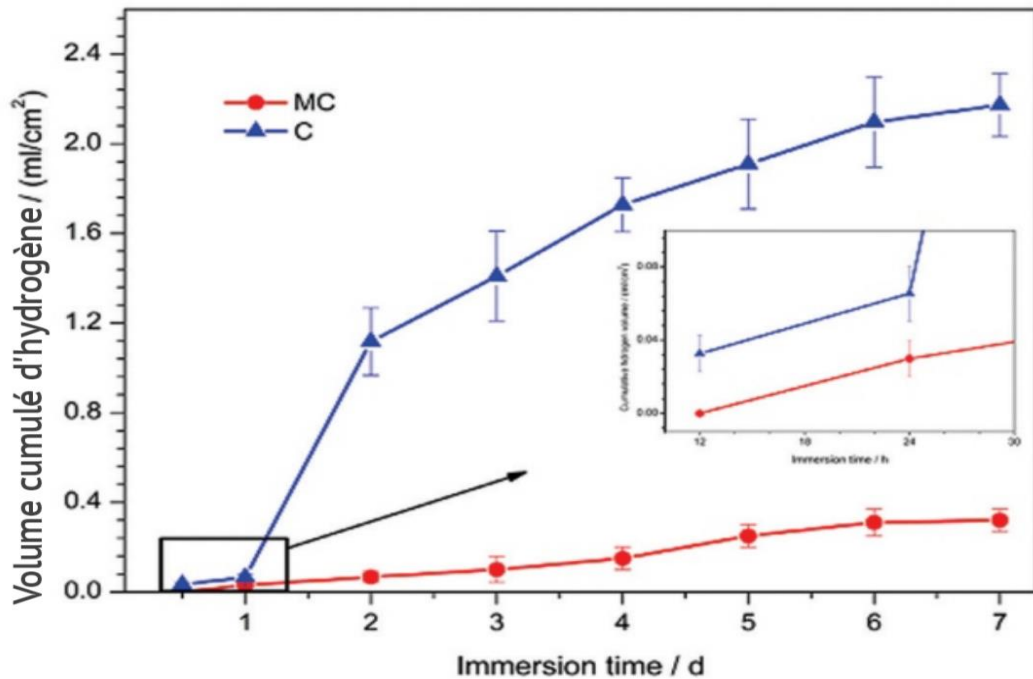
#### **I.6.1.1. Méthode de la perte de poids :**

La méthode de la perte de poids (ou méthode gravimétrique) est une méthode destructive par laquelle la vitesse de corrosion ( $C_R$ ) est déterminée à l'aide de l'équation 1 [7]. Elle considère le poids de l'éprouvette d'une surface déterminée ( $S$ , en  $\text{cm}^2$ ) avant ( $W_i$ , en g) et après ( $W_f$ , en g) la corrosion pour un temps d'immersion donné ( $t$ , en h) dans un milieu corrosif. Avant et après l'immersion de l'éprouvette, sa surface doit être traitée selon les normes connues, telles que les procédures standard de **l'American Society for Testing and Materials (ASTM)** [8]. Cette méthode est donc très rapide et simple, mais elle ne permet pas une analyse précise.

$$C_R = \frac{W_i - W_f}{S \times t} \quad (1)$$

#### **I.6.1.2. Volume d'hydrogène gazeux libéré :**

Une autre façon d'étudier la corrosion est de surveiller le volume d'hydrogène gazeux qui s'est dégagé (ou méthode gazométrique) avec le temps par la corrosion. Une telle méthode est appliquée lorsque le processus de corrosion est associé à un dégagement de gaz, principalement du gaz dihydrogène ( $\text{H}_2$ ). En général, elle est utilisée pour étudier la corrosion des matériaux métalliques dans des solutions acides concentrées. La fig.I.2 montre l'évolution du volume de gaz d'hydrogène libéré pour l'acier galvanisé à chaud (HDG) dans une solution de pore de béton frais simulée avec l'ajout de NaCl en l'absence et en présence de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [9].



**Fig.I.2 :** Le volume cumulé d'hydrogène libéré de l'acier HDG dans une solution saturée de Ca(OH)<sub>2</sub> + 0.2 M KOH + 0.25 M NaCl avec (MC) et sans (C) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> à 10 mM. Reproduit avec la permission de la référence [9]. Copyright 2018 Elsevier.

### I.6.1.3. Méthode thermométrique :

La méthode thermométrique est une autre technique destructive permettant de déterminer le comportement de la corrosion des métaux et des alliages. L'évolution du processus de corrosion est suivie par la détermination des changements de température du système de corrosion (métal ou solution corrosive) en fonction du temps à l'aide d'un thermomètre calibré. Temps à l'aide d'un thermomètre calibré. Ensuite, le nombre de réactions ( $R_N$ ) est calculé à l'aide de l'équation suivante l'équation 2. Dans la première étape, la température initiale des composants du système avant l'expérience doit être maintenue à la même valeur [10]. La fig.I.3 montre les changements de température du système dus à la réaction de corrosion de l'aluminium dans un milieu HCl 2 M avec et sans l'ajout d'un inhibiteur à différentes concentrations [11].

$$R_N = \frac{T_m - T_i}{t} \quad (2)$$

Où  $T_m$  et  $T_i$  désignent respectivement la température maximale (en °C) atteinte par le système de corrosion et sa température initiale (en °C), et  $t$  désigne le temps écoulé pour atteindre  $T_m$  (en min).

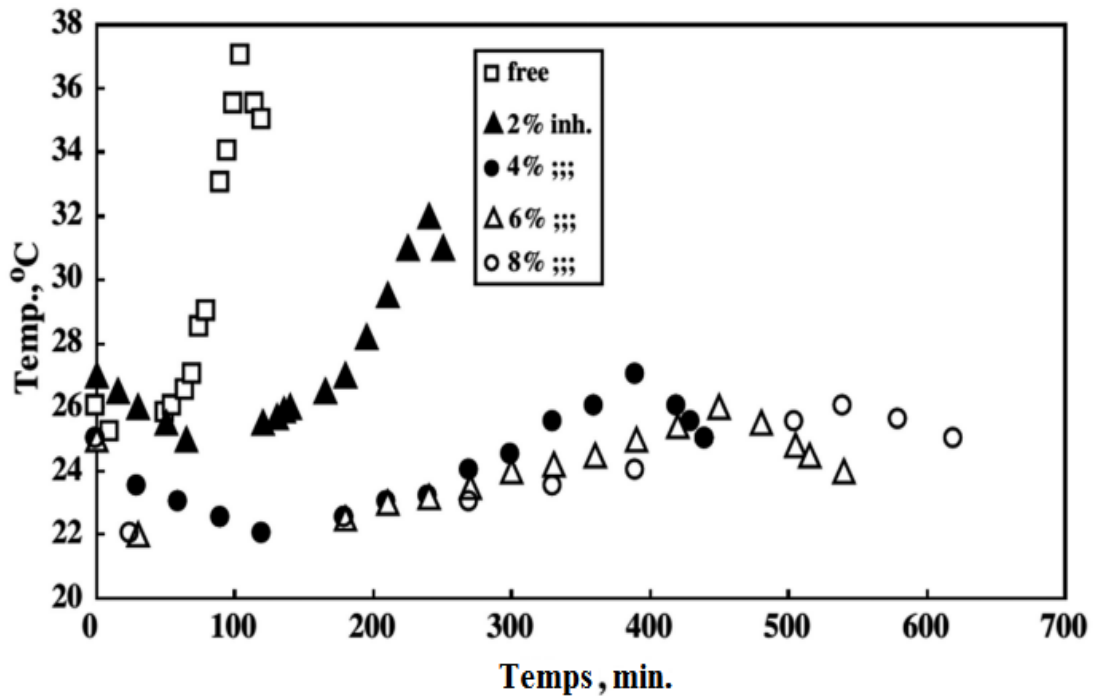


Fig.I.3 : Courbes thermométriques de l'aluminium métallique dans des solutions de HCl 2M libres et inhibées. Reproduit avec la permission de la référence [11]. Copyright 2003 Elsevier.

#### I.6.1.4. Polarisation potentiodynamique :

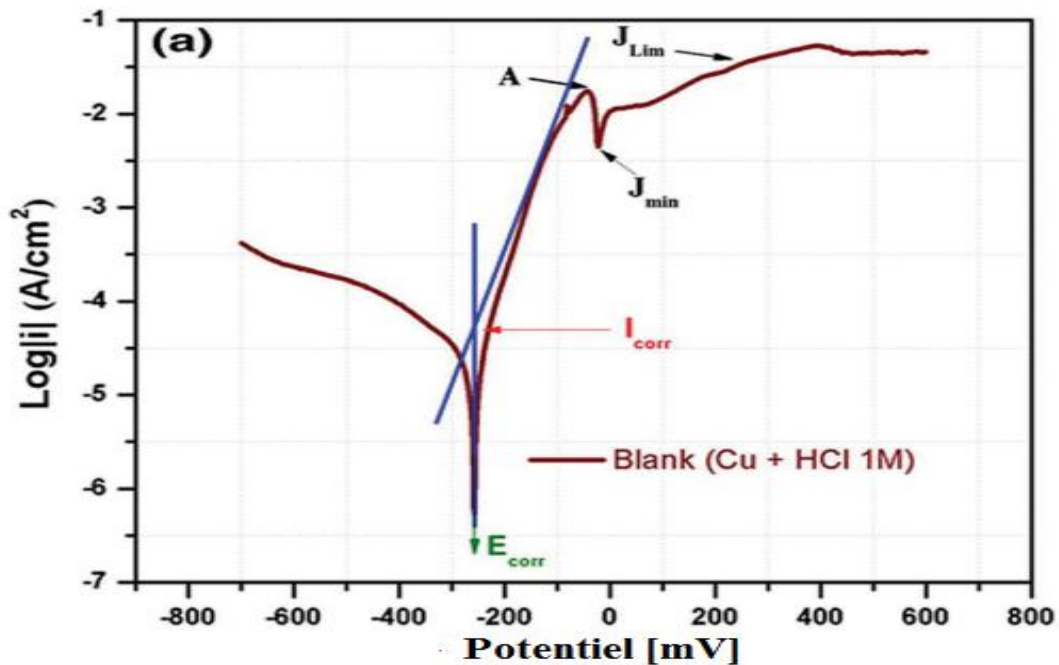


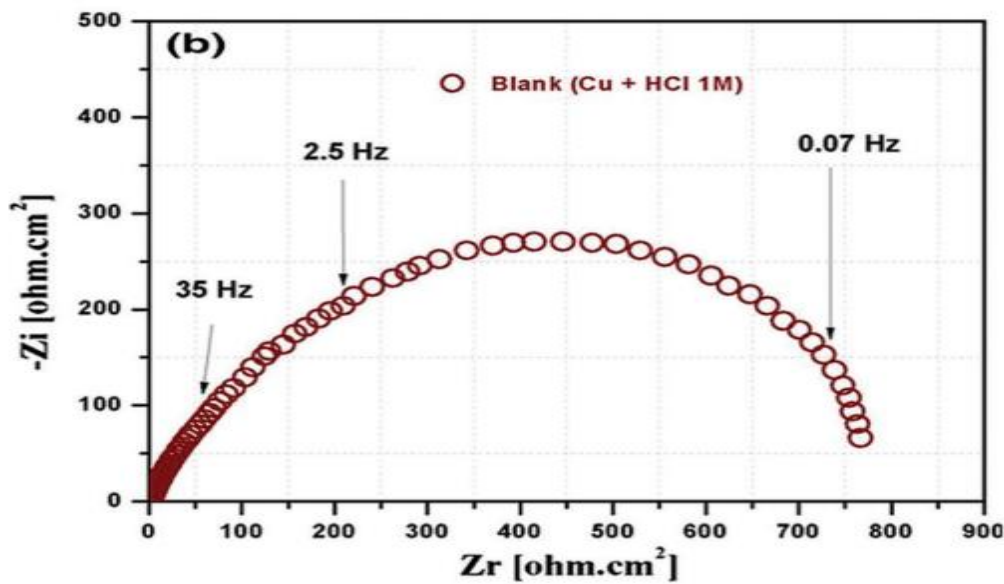
Fig.I.4 : Courbe de polarisation potentiodynamique,  $\log|i| = f(E)$ , de l'électrode de cuivre dans une solution naturelle aérée d'acide chlorhydrique à 25° C. Reproduite avec la permission de la référence [14]. Copyright 2017 Springer Nature.

L'essai de corrosion par polarisation potentiodynamique fournit des informations sur, par exemple, la différence de résultats entre certains alliages utilisant le même électrolyte [12, 13]. Cependant, cette technique n'est appliquée qu'aux surfaces métalliques ou aux revêtements métalliques. Dans cette technique destructive, il n'est pas recommandé d'utiliser le même échantillon pour d'autres analyses de façon séquentielle. La fig.I.4 montre un exemple d'une courbe de polarisation d'une électrode de cuivre dans une solution acide avec une ligne de Tafel anodique [14]. Basé sur la base de cette technique, certains paramètres électrochimiques de corrosion pertinents peuvent être déterminés, notamment la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), ainsi que les pentes de Tafel cathodiques et anodiques. La densité de courant de corrosion est directement liée à la vitesse de corrosion, dans laquelle une augmentation du courant correspond à une augmentation de la vitesse de corrosion et vice versa [15, 16].

### **I.6.2. Techniques non destructives :**

#### **I.6.2.1. Potentiel en circuit ouvert :**

Le potentiel en circuit ouvert ( $E_{OCP}$ ) est une technique électrochimique courante utilisée dans l'analyse de la corrosion et des revêtements. La surveillance de ces valeurs dans le temps peut fournir des informations sur le moment où le système a atteint un état stable et où des transitions entre différents états, tels que des comportements passifs et actifs, se produisent [17-19]. Par exemple, l' $E_{OCP}$  (également appelé potentiel de corrosion libre) est la différence de potentiel électrique entre deux conducteurs dans un électrolyte spécifique avec un flux de courant nul entre eux [20, 21]. Il a été utilisé pour évaluer le comportement des inhibiteurs de corrosion à base de tanin dans une solution lorsqu'elle entre en contact avec un substrat en alliage d'aluminium. Grâce à une analyse du comportement de l' $E_{OCP}$ , il a été suggéré que, dans les conditions expérimentales, le tanin fonctionnait principalement comme un inhibiteur anodique.

**I.6.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :**

**Fig.I.5** : Spectre EIS (présent sous la forme de Nyquist) de l'électrode de cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique naturelle aérée à 25° C. Reproduit avec la permission de la référence [14]. Copyright 2017 Springer Nature.

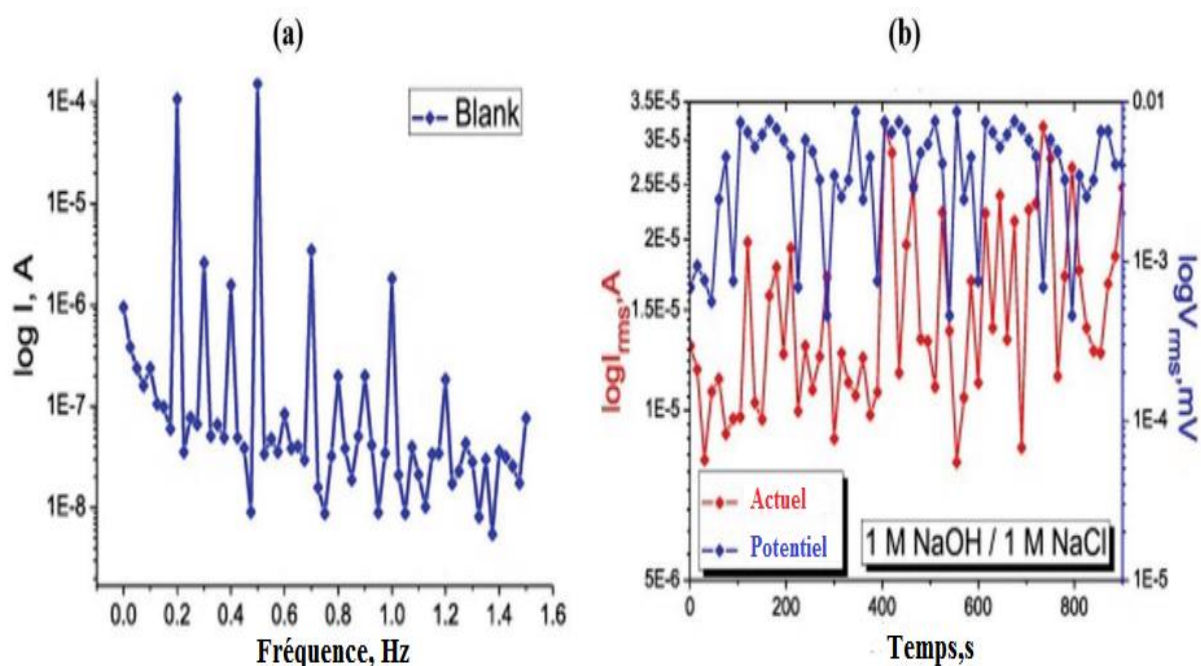
La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique électrochimique puissante utilisée dans l'analyse de la corrosion et des revêtements, notamment pour surveiller la corrosion en immersion prolongée afin d'obtenir une plus grande précision. La fig.I.5 illustre le spectre EIS d'une électrode de cuivre immergée dans une solution d'acide chlorhydrique [14]. Les données EIS peuvent être présentées sous deux présentations différentes, à savoir les présentations de Nyquist et de Bode [22, 23]. Elle est également utilisée pour estimer la durabilité des matériaux et des revêtements. Un courant électrique circule dans un circuit comportant divers composants (résistances, inductances ou condensateurs), et cette combinaison permet de mesurer l'impédance. En général, il s'agit d'une technique transitoire dans laquelle une excitation est appliquée au système et la réponse (en fonction de la fréquence) est observée. De nombreux paramètres électriques du système peuvent être déterminés, et les études peuvent être étendues à des combinaisons de circuits électriques équivalents. De nombreuses études utilisent la SIE pour examiner la stabilité et la protection des revêtements pour la protection contre la corrosion des substrats métalliques. Certaines expériences ont lieu pendant une période d'immersion courte ou longue [24-27] ; cependant, elles permettent d'enregistrer une étude complète du système, et elles sont ainsi capables de prédire la durabilité en fonction de la solution exposée. [28] ont utilisé la SIE pour étudier différentes formulations de revêtement destinées à la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium AA1200. Ils ont observé que

certaines formulations n'ont pas réussi à protéger contre la corrosion, tandis que d'autres ont protégé plus longtemps (environ un an). Sur cette base, ils ont proposé un autre système (utilisant également la SIE) dans lequel un inhibiteur était ajouté en solution [29], et la technique SIE leur a permis d'observer que l'ajout d'un inhibiteur de corrosion augmentait la période de protection.

### I.6.2.3. Impédance électrochimique localisée :

La cartographie d'impédance électrochimique localisée est réalisée à l'aide d'un échantillon plus petit que dans les études SIE. Elle permet d'utiliser des conditions visant à accélérer la corrosion puisque le temps d'analyse est généralement plus court. La cartographie d'impédance électrochimique locale est utilisée pour étudier les phénomènes de délamination sur le métal ou le revêtement. L'une des façons d'accélérer l'étude de la corrosion est d'appliquer un défaut artificiel dans l'échantillon et d'analyser la région d'intérêt. Certaines études [30] utilisent différents défauts artificiels pour atteindre cet objectif. Lorsqu'une rayure est utilisée comme défaut artificiel, il est possible de séparer clairement la région délaminée de la région intacte [31].

### I.6.2.4. Modulation de fréquence électrochimique :



**Fig.I.6 :** (a) spectres d'intermodulation EFM et (b) temps en fonction du courant ou du bruit potentiel pour l'acier au carbone dans des solutions de mélange NaOH 1M + NaCl 1M. Reproduit avec la permission de la référence [33]. Copyright 2021 Elsevier

La modulation de fréquence électrochimique (EFM) est une autre technique non destructive de mesure de la corrosion. Qui peut fournir directement la valeur du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) sans connaissance préalable des constantes de Tafel anodiques et cathodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ , respectivement). Par conséquent, l'EFM peut déterminer les paramètres cinétiques de la corrosion (c'est-à-dire  $I_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) dans lesquels de petits signaux de courant alternatifs sont utilisés, tout comme dans l'EIS. Néanmoins, contrairement à l'EIS, deux ondes sinusoïdales à des fréquences différentes sont appliquées simultanément [32]. Fréquences différentes sont appliquées simultanément [32]. Pour juger de la précision des résultats EFM obtenus, deux facteurs appelés (facteurs de causalité) sont calculés dans les équations 3 et 4, respectivement. La fig.I.6(a) montre un spectre d'intermodulation EFM d'un échantillon d'acier au carbone dans une solution corrosive. L'analyse de ce spectre démontre que les valeurs de  $I_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$ , et  $\beta_c$  du métal étudié sont de 619.1  $\mu\text{A}$ , 254,1, et 399,3  $\text{mV dec}^{-1}$  respectivement [33].

$$CF - 2 = \frac{I_{\omega_1 \pm \omega_2}}{I_{2\omega_1}} \quad (3)$$

$$CF - 3 = \frac{I_{2\omega_1 \pm \omega_2}}{I_{3\omega_1}} \quad (4)$$

Où  $I_{\omega_1 \pm \omega_2}$  et  $I_{2\omega_1 \pm \omega_2}$  sont des pics de courant d'intermodulation aux fréquences angulaires  $\omega_1 \pm \omega_2$  et  $2\omega_1 \pm \omega_2$ , respectivement.  $I_{2\omega_1}$  et  $I_{3\omega_1}$  sont des pics de courant à la fréquence harmonique  $2\omega_1$  et  $3\omega_1$ , respectivement.

#### **I.6.2.5. Analyse du bruit électrochimique :**

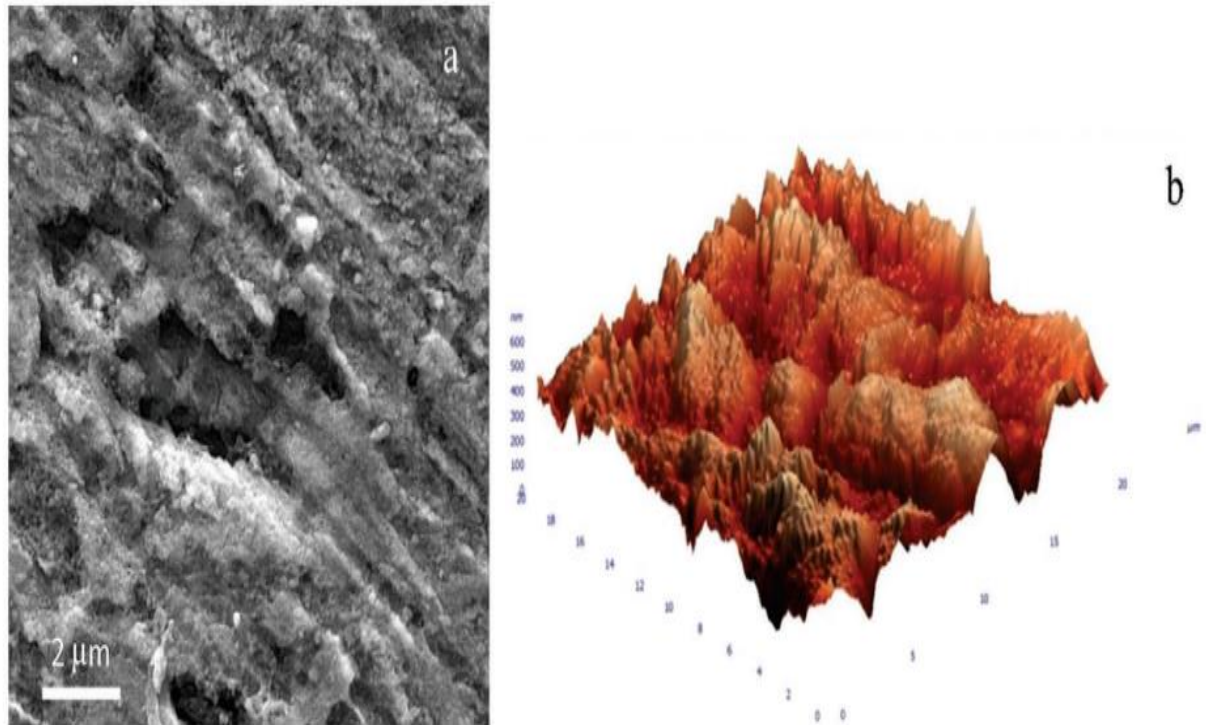
Le bruit électrochimique (EN) est une technique non destructive qui permet de surveiller les fluctuations de courant ( $I_{\text{rms}}$ ) et de potentiel ( $E_{\text{rms}}$ ) qui se produisent naturellement pour un métal donné (électrode) en fonction du temps. Elle peut également être utilisée pour déterminer les bruits de courant ou de potentiel du composant testé en appliquant respectivement un potentiel ou un courant sur cette électrode. Ces fluctuations sont mesurées entre deux électrodes identiques ou entre une électrode de référence et l'électrode de travail. Par rapport aux autres techniques électrochimiques, l'EN est plus rapide et est capable de fournir des informations très précises sur la cinétique et les mécanismes de la corrosion métallique [34]. La fig.I.6(b) présente les tracés des variations statistiques du temps en fonction du potentiel et du courant de l'acier au carbone immergé dans une solution 1M NaOH + 1M NaCl. Selon ces tracés, le potentiel moyen

et le bruit de courant fluctué sont autour de 15,52  $\mu\text{V}$  et 115,3  $\mu\text{A}$ , respectivement. Ces valeurs peuvent être utilisées pour calculer la résistance moyenne au bruit, comme le montre l'équation (5).

$$\overline{R}_{ms} = \frac{\overline{E}_{ms}}{\overline{I}_{ms}} \quad (5)$$

### **I.6.3. Analyse de la morphologie de surface :**

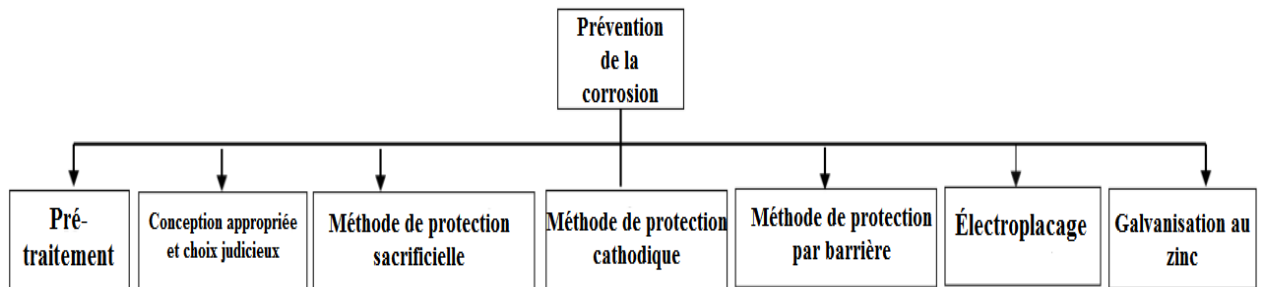
L'observation visuelle des échantillons par microscopie optique ou par microscopie électronique à balayage (MEB) montre l'existence ou l'absence de corrosion indépendamment du temps d'immersion [35]. Il est nécessaire de noter que de telles observations peuvent aider à détecter la corrosion potentielle et les auxiliaires du mécanisme de protection proposé [36, 37]. Par exemple, la fig.I.7(a) présente des images MEB d'un coupon en acier doux après immersion dans une solution acide [38]. Elle montre clairement une corrosion sévère. Dans de nombreux cas, le MEB peut également fournir des informations sur le moment où la corrosion se propage sous un revêtement [21]. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une autre technique analytique largement utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon pendant le processus de corrosion [39, 40]. Cette technique est généralement couplée au MEB. Une autre technique est utilisée pour l'analyse de surface : la microscopie à force atomique (AFM) [38, 41, 42]. Les micrographies AFM fournissent des informations sur la morphologie et la rugosité de la surface à l'échelle nanométrique avec la répartition des inhibiteurs de corrosion ou des produits de corrosion, comme le montre la figure 7(b). Afin d'identifier la composition chimique de la surface corrodée en profondeur, la spectroscopie photo électronique à rayons X est utilisée [43, 44]. C'est une technique spectroscopique quantitative et qualitative sensible à la surface qui peut fournir une analyse élémentaire de la surface, de son état chimique et de sa structure électronique.



**Fig.I.7 :** (a) Micrographies SEM et (b) AFM de la surface du métal après immersion dans une solution d'acide chlorhydrique. Reproduit avec la permission de la référence (39). Copyright 2021 Elsevier.

### I.7. 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 courantes [45]. Ainsi, afin de protéger de nombreux types de machines de la corrosion, nous devons utiliser d'autres métaux et alliages pour les fabriquer.



**Fig.I.8 :** Méthodes de prévention de la corrosion

#### I.7.1. 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 [46]. La surface métallique la plus active perd des électrons de préférence à l'autre et se convertit en 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, on recouvre généralement le Fe de Zn 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  $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$  sur la surface du fer lorsqu'il entre en contact avec l'humidité, le  $\text{CO}_2$  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 zinc est le plus souvent utilisé de préférence à tout autre matériau pour le revêtement électrolytique du fer.

### **I.7.2. 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 relié 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 s'use lentement jusqu'à ce qu'elle devienne une cathode. Ses ions en raison de la perte d'électrons. Le fer métallique n'est protégé de la rouille que tant que le métal protecteur est présent et que le potentiel de l'électrode est maintenu en dessous de  $-0,62 \text{ V}$  [47]. Les métaux souvent utilisés pour la rouille sont Mg, Zn et Al qui sont également connus sous le nom d'anodes sacrificielles. Elles sont généralement de deux types :

#### **I.7.2.1 Méthode de l'anode sacrificielle :**

Dans cette méthode, l'anode se corrode de manière sacrificielle pour protéger le matériau. C'est pourquoi, elle est connue sous le nom de méthode de l'anode sacrificielle. On utilise généralement du zinc ou du magnésium pour fabriquer des anodes galvaniques car leur potentiel d'oxydation est plus élevé que celui de l'acier. Le diagramme schématique de la protection interne et externe d'une conduite d'eau à l'aide de méthodes anodiques sacrificielles est présenté à la fig.I.9 (a, b).



**Fig.I.9 :** (a) Protection interne de la conduite d'eau par la méthode anodique sacrificielle (b) Protection externe de la conduite d'eau par la méthode anodique sacrificielle

### **I.7.2.2. Méthode du courant imposé :**

Dans la méthode du courant imposé, l'anode et le matériau (qui doit être protégé) sont reliés par un fil isolé à l'intérieur et le chemin du courant va de l'anode au matériau en passant par l'électrolyte. Ce système est très similaire au système galvanique. La seule différence est que le système galvanique dépend de la différence de potentiel d'oxydation entre l'anode et le matériau, alors que dans la méthode du courant imposé, l'alimentation externe est fournie pour que le courant passe.

### **I.7.3. Protection contre les barrières :**

La surface métallique peut être revêtue pour la protéger contre la corrosion. La plupart de ces revêtements se comportent comme une barrière entre la surface métallique et l'environnement corrosif et, par conséquent, cette méthode est appelée protection par barrière [48]. 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 barrière de protection peut être obtenue en utilisant l'une des méthodes suivantes :

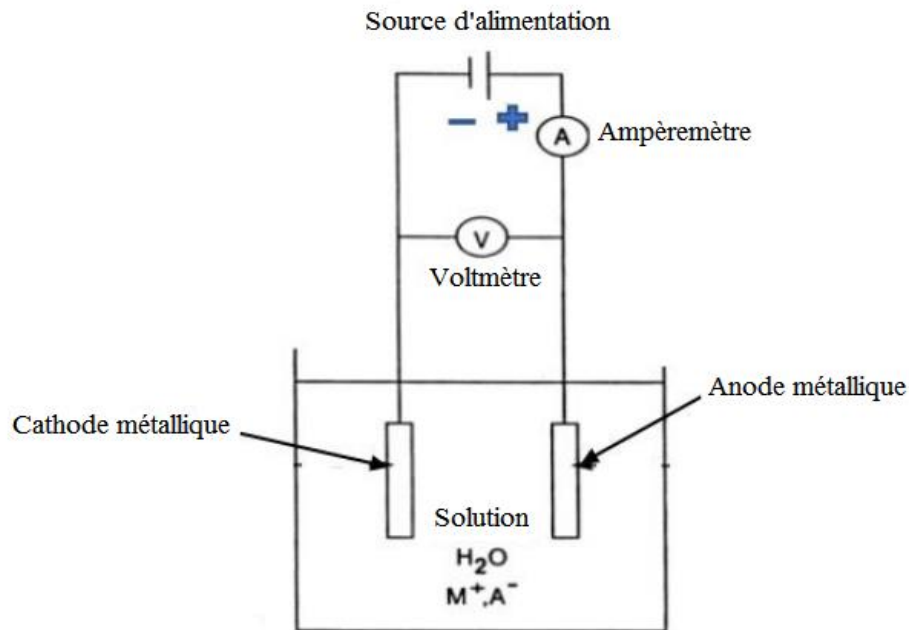
- a. En recouvrant la surface métallique de peintures, d'huiles ou de graisses surface métallique.
- b. En recouvrant la surface métallique de métaux non corrodables métaux non corrosifs.
- c. En recouvrant la surface du métal avec certains produits chimiques.

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 [49]. Le graphène contient

des atomes de carbone qui sont fortement liés pour former une structure hexagonale. Il agit comme un inerte dans ces conditions, même là où d'autres subiraient des réactions chimiques [49].

### **I.7.4. La galvanoplastie :**

Le chimiste italien Luigi Brugnatelli a inventé la galvanoplastie en 1805. Après de multiples tentatives et échecs, il réussit à plaquer une fine couche d'or sur de l'argent [50]. Il s'agit de la méthode consistant à recouvrir un métal sur un autre en faisant passer un courant électrique dans une solution (fig.I.10). 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 de travail 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.



**Fig.I.10** : Procédé d'électrodéposition

### **I.7.5. 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 445-450°C, c'est pourquoi on l'appelle méthode de trempage à chaud (Fig.I.11). 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 [51]. Cette méthode offre une variété de propriétés telles qu'un faible coût, un poids réduit, une facilité de recyclage et une grande résistance. La nature de protection double du revêtement est la raison de l'utilisation illimitée de la galvanisation à chaud. Ce revêtement se forme 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 [52]. Pendant la galvanisation à chaud, l'acier est immergé dans un récipient qui doit contenir un minimum de 98% de zinc fondu pur [53]. Le zinc métallique réagit ensuite avec le fer à la surface de l'acier pour former un alliage intermétallique zinc/fer. L'excès de zinc est éliminé par centrifugation.

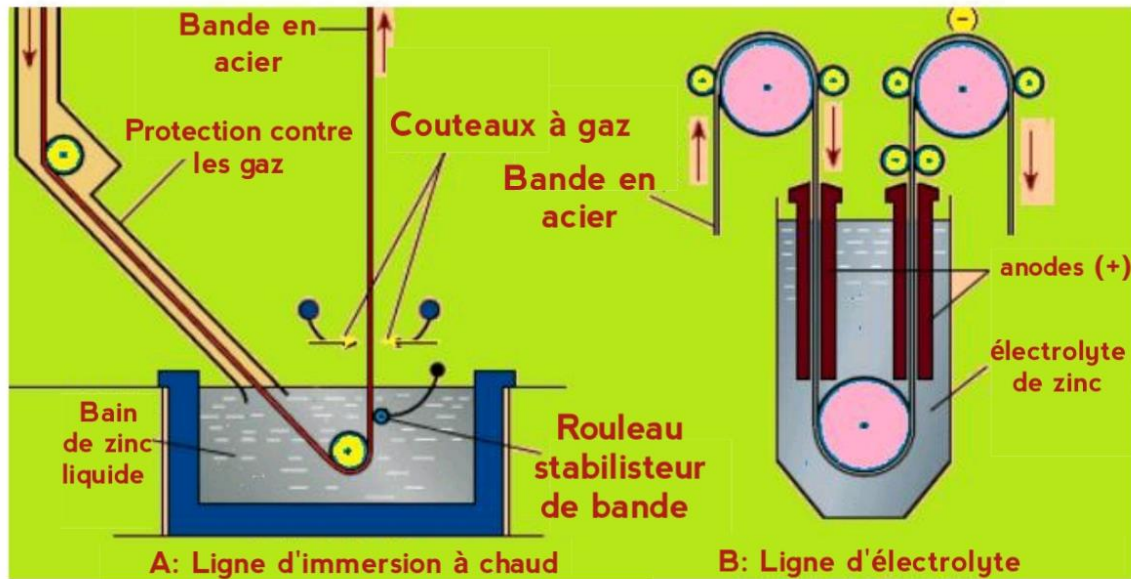


Fig.I.11 : Galvanisation de l'acier par trempage à chaud et par électrodéposition

#### I.7.6. Protection par les inhibiteurs de corrosion :

L'utilisation d'inhibiteur est une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion en milieu acide. Le choix de l'inhibiteur repose sur deux considérations : d'une part il peut être synthétisé facilement à partir des matières premières, d'autre part, il contient le nuage d'électrons sur le noyau aromatique ou les atomes électro-négatifs tels que l'azote et l'oxygène dans les composés à chaînes relativement longues [54].

##### I.7.6.1. Définition :

La norme ISO 8044[55] donne pour un inhibiteur, la définition suivante: « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ».

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtements, protection cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu [56].

##### I.7.6.2. Propriétés d'inhibiteurs :

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [57] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux.

### **I.7.6.3. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs :**

- La nature du métal : un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre, c'est-à-dire la protection de deux métaux nécessite deux inhibiteurs [57,58].
- La concentration en inhibiteur : il existe une concentration minimale efficace qu'il est important de connaître, mais aussi maximale qu'il ne faut dépasser [59,60].
- La température : l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée [54].
- La propreté de la surface métallique : une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par des produits de corrosion préexistants [60].
- La nature du milieu : la présence d'ions agressifs (Cl<sup>-</sup> ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; ) peut modifier le comportement d'un inhibiteur [58].

### **I.7.6.4. Compatibilité entre les différents additifs :**

Un certain nombre de problèmes pour l'utilisation d'un inhibiteur sont à considérer [55].

- Sa dégradation possible dans le milieu liquide ; la perte en inhibiteur peut résulter de la précipitation, de réactions chimiques avec d'autres espèces (ex. : l'oxygène), l'adsorption sur des surfaces (métaux, solides en suspension, produits de corrosion, etc.), la dégradation par des micro-organismes, la dégradation thermique.
- Sa solubilité et sa dispersion.
- Sa compatibilité avec d'autres espèces chimiques se trouvant dans la solution.
- La possibilité de formation d'émulsions ; les inhibiteurs sont souvent tensioactifs et conduisent à la formation d'émulsions, parfois impossibles à casser.

### **I.7.6.5. Classification des inhibiteurs de corrosion:**

#### **I.7.6.5.1. Selon leur composition chimique :**

##### **I.7.6.5.1.1. Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicales amines (-NH<sub>2</sub>), mer capto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [61].

##### **I.7.6.5.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieux acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est règlement car ils créent des problèmes pour l'environnement [62].

#### **I.7.6.5.2. Selon leur mode d'action :**

##### **I.7.6.5.2.1. Les inhibiteurs passivant :**

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [63]. Il existe catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme Cr O<sub>2</sub>-4 peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.

- Les ions non oxydants comme ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [62].

#### **I.7.6.5.2.2. Les inhibiteurs d'adsorption :**

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [61]. L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atome n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption.

- La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van Der Waals, London) toujours présentes.

- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.

- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement s'agit des interactions entre les espèces polaires et les molécules d'eau. Lorsque la surface du métal est chargée positivement comme c'est le cas du fer, l'adsorption des inhibiteurs chargés négativement (anionique) est facilitée. Des molécules chargées positivement agissant en combinaison avec un intermédiaire de charge négative peuvent également inhiber la corrosion d'un métal chargé positivement. Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement interagissent facilement mais ils se détachent également facilement de la surface.

- La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible

[63]. L'adsorption chimique implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Elle entraîne un effet de blocage par chimisorption. Les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui s'adsorbent chimiquement même si la chimisorption se fait plus lentement que l'adsorption physique. Ce type d'adsorption dépend aussi de la structure de l'inhibiteur, des charges électriques présentes à la surface du métal ainsi que de la nature de l'électrolyte [64]. Il faut ajouter à ces deux types d'adsorption la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface [61]. Quel que soit le type d'adsorption, la structure moléculaire est un paramètre important : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules [61].

### **I.7.6.5.3. Les inhibiteurs cathodiques :**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

### **I.7.6.5.4. Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,..... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [65].

### **I.7.6.5.5. Les inhibiteurs mixtes :**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [66].

## **I.8. Conclusion:**

Plus qu'un phénomène naturel inévitable, la corrosion est très importante en termes d'économie, de pollution des écosystèmes, voire d'accidents affectant la sécurité des personnes et pouvant entraîner la mort. L'objectif majeur pour comprendre ce processus spontané est de choisir les procédés industriels, les équipements, les matériaux ou les contrôles appropriés pour optimiser l'exploitation des ressources financières et de nos ressources naturelles limitées. Le choix des méthodes de prévention de la corrosion et des techniques d'analyse doit être planifié pour fermer un mécanisme de protection contre la corrosion. Il dépend également de l'atteinte d'un chemin afin d'améliorer la formulation du système de protection. Idéalement, une investigation complète devrait contenir une combinaison de différentes techniques. Cependant, il

est plus important de comprendre les phénomènes dans chaque cas et d'attribuer la réponse au mécanisme de protection. Dans le secteur industriel, la surveillance constante de la corrosion par l'adoption de techniques d'essai appropriées peut aider un ingénieur en corrosion à identifier les dommages sur les équipements au fil du temps et à prendre des mesures correctives efficaces avant qu'ils ne deviennent incontrôlables. L'une des mesures préventives les plus utilisées pour combattre la corrosion dans le domaine industriel est l'ajout d'inhibiteurs de corrosion, ce qui implique l'élimination ou la réduction du taux de corrosion à un niveau acceptable. En raison des réglementations strictes imposées par les agences environnementales sur l'utilisation des inhibiteurs comprenant leur synthèse, leur utilisation et leur rejet, le domaine des inhibiteurs de corrosion connaît des développements spectaculaires. Par conséquent, les inhibiteurs de corrosion doivent être respectueux de l'environnement et sûrs - ou, comme on les appelle souvent, des inhibiteurs de corrosion durables.

---

## Références

- [1]. Sastri, V. S. Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice, première édition, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, N.J., 2011.
- [2]. El Ibrahim, B. ; Guo, L. Azole-Based Compounds as Corrosion Inhibitors for Metallic Materials, in Azoles - Synthesis, Properties, Applications and Perspectives, Kuznetsov, A. ed., IntechOpen, U.K., 2020.
- [3]. Marinescu, M. Progrès récents dans l'utilisation des ben imidazoles comme inhibiteurs de corrosion. BMC Chimie 2019, 13, 136.
- [4]. M.E. Mashuga, M. E. ; Olasunkanmi, L. O. ; Ebenso, E. E. Étude expérimentale et théorique de l'effet inhibiteur de nouveaux dérivés de la pyridazine pour la corrosion de l'acier doux dans 1 M HCl. J. Mol. Structure 2017, 1136, 127-139.
- [5]. El Ibrahim, B. ; Jmiai, A. ; Bazzi, L. ; El Issami, S. Amino Acids and Their Derivatives as Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys. Arab. J. Chem. 2020, 13, 740-771.
- [6]. Sastri, V. S.; Ghali, E.; Elboujdaini, M. Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, première édition, John Wiley & Sons Ltd, USA, 2007.
- [7]. Liu, L.; Cao, T.-T. ; Zhang, Q.-W.; Cui, C.-W. Composés organiques du phosphore comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de refroidissement en circulation : Méthode de perte de poids et études thermodynamiques et de chimie quantique. Progrès dans la science et le génie des matériaux 2018, 9, 1653484.
- [8]. ASTM G31-72(2004), pratique standard pour les essais de corrosion par immersion en laboratoire des métaux, ASTM, West Conshohocken, PA.
- [9]. Wang, Y.-Q. ; Kong, G. ; Che, C.-S. ; Zhang, B. Effet inhibiteur du molybdate de sodium sur le comportement de corrosion de l'acier galvanisé dans une solution de pores de béton simulée. Matériaux de construction et de bâtiment 2018, 162, 383-392.
- [10]. Ebenso, E. E. ; Eddy, N. O. ; Odiongenyi, A. O. Propriétés d'inhibition de la corrosion et comportement d'adsorption de l'extrait d'éthanol de Piper Guinensis comme inhibiteur de corrosion vert pour l'acier doux dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Africain Journal of Pure and Chimie appliquée 2008, 2, 107-115.
- [11]. El-Etre, A. Y. Inhibition de la corrosion de l'aluminium à l'aide d'un extrait d'opuntia. Science de la corrosion 2003, 45, 2485-2495.

- 
- [12]. Holland, R. I. Corrosion Testing by Potentiodynamic Polarization in Various Electrolytes. *Dental Materials* 1992, 8, 241-245.
- [13]. Berdimurodov, E. ; Kholikov, A. ; Akbarov, K. ; Guo, L. ; Abdullah, A. M. ; Elik, M. A Gossypol Derivative as an Efficient Corrosion Inhibitor for St2 Steel in 1 M HCl + 1 M KCl: An Experimental and Theoretical Investigation. *Journal of Moléculaire Liquides* 2021, 328, 115475.
- [14]. Jmiai, A. ; El Ibrahim, B. ; Tara, A. ; Oukhrib, R. ; El Issami, S. ; Jbara, O. ; Bazzi, L. ; Hilali, M. Le Chitosan comme inhibiteur écologique de la corrosion du cuivre en milieu acide : Protocole et caractérisation. *Cellulose* 2017, 24, 3843-3867.
- [15]. Ait Addi, B. ; El Ibrahim, B. ; Ait Addi, A. ; Shaban, A. ; Addi, E.-H. A.; Hamdani, M. Évaluation des performances d'inhibition de la corrosion et de la thermodynamique d'adsorption du phosphate d'hydrogène ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) et Molybdate ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) Oxyanions sur l'étain dans l'acide maléique. *Électroanalyse* 2021, 33, 804–819.
- [16]. Chadili, M.; Rguiti, M. M.; El Ibrahim, B.; Oukhrib, R.; Jmiai, A.; Beelkhaouda, M. Bammou, L.; Hilali, M.; Bazzi, L. Inhibition de la corrosion des 3003 Aluminium Alliage dans une solution d'acide chlorhydrique molaire par le sous-produit liquide du moulin à huile d'olive. *International Journal of Corrosion* 2021, 2021, 6662395.
- [17]. El Ibrahim, B.; El Mouaden, K.; Jmiai, A.; Baddouh, A.; El Issami, S.; Bazzi, L.; Hilali, M. Comprendre l'influence du pH de la solution sur la corrosion de l'étain dans une solution saline contenant des acides aminés fonctionnels en utilisant des techniques électrochimiques et la modélisation moléculaire. *Surf. Interfaces* 2019, 17, 100343.
- [18]. El Ibrahim, B.; Jmiai, A.; El Mouaden, K.; Baddouh, A.; El Issami, S.; Bazzi, L.; Hilali, M. Effet du pH de la solution et de la structure moléculaire de trois  $\alpha$ -Aminoacides linéaires sur la corrosion de l'étain en solution saline : A Combiné Expérimental and Théorétique Approach. *J. Mol. Struct.* 2019, 1196, 105–118.
- [19]. El Ibrahim, B. ; Jmiai, A. ; Somoue, A. ; Oukhrib, R. ; Chadili, M. ; El Issami, S. ; Bazzi, L. Effet de la dualité de cystéine sur l'inhibition et l'accélération de la corrosion de l'alliage d'aluminium 3003 dans une solution de NaCl à 2%. *Port. Electrochemica Acta* 2018, 36 (6), 403-422.
- [20]. Aramaki, K. ; Shimizu, K. ; Sakakibara, M. ; Nishihara, H. Corrosion du fer dans des solutions d'acétonitrile anhydres de certains acides carboxyliques. *Journal de la société électrochimique* 1995, 140, 1561-1567.
-

- 
- [21]. Nardeli, J. V. ; Fugivara, C. S. ; Taryba, M. ; Montemor, M. F. ; Ribeiro, S. J. L. ; Benedetti, A. V. Nouveaux revêtements cicatrisants à base de polyuréthane dérivé naturel modifié avec des tanins pour la Corrosion Protection of AA2024-T3. *Corrosion Science* 2020, 162, 108213.
- [22]. El Ibrahim, B. ; Baddouh, A. ; Oukhrib, R. ; El Issami, S. ; Hafidi, Z. ; Bazzi, L. Electrochimie et in Silico sur l'inhibition de la corrosion des acides aminés cycliques sur l'étain métallique dans un environnement salin. *Surfaces et interfaces* 2021, 23, 100966.
- [23]. El Ibrahim, B. ; Bazzi, L. ; El Issam, S. Le rôle du PH dans l'inhibition de la corrosion de l'étain à l'aide de l'acide aminé proline: Investigations théoriques et expérimentales. *RSC Adv.* 2020, 10, 29696.
- [24]. Bierwagen, G. P. ; He, L. ; Li, J. ; Ellingson, L. ; Tallman, D. E. Études d'une nouvelle méthode d'évaluation accélérée de la résistance à la corrosion des revêtements - Essai de cycle thermique. *Progrès dans le domaine des revêtements organiques* 2000, 39, 67-78.
- [25]. Liu, C. ; Wu, H. ; Qiang, Y. ; Zhao, H. ; Wang, L. Conception de revêtements protecteurs intelligents dotés de propriétés autonomes d'auto-guérison et de détection précoce de la corrosion. *Science de la corrosion* 2021, 184, 109355.
- [26]. Raps, D. ; Hack, T. ; Wehr, J. ; Zheludkevich, M. L. ; Bastos, A. C. ; Ferreira, M. G. S. ; Nuyken, O. Étude électrochimique de revêtements hybrides organiques-inorganiques contenant un inhibiteur sur AA2024. *AA2024. Science de la corrosion* 2009, 51, 1012-1021.
- [27]. Recloux, I. ; Andreatta, F. ; Druart, M.-E. ; Coelho, L. B. ; Cepek, C. ; Cossement, D. ; Fedrizzi, L. ; Olivier, M.-G. Stabilité des films à base de benzotriazole contre le processus de corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 dans un électrolyte de chlorure neutre. *Journal des alliages et des composés* 2018, 735, 2512-2522.
- [28]. Nardeli, J.V. ; Snihirova, D.V. ; Fugivara, C. S. ; Montemor, M. F. ; Pinto, E. R. P. ; Messaddecq, Y. ; Benedetti, A. V. Évaluation de la corrosion localisée des revêtements polyuréthanes à base d'huile de crambe appliqués sur la norme ASTM. *Revêtements appliqués sur l'alliage ASTM 1200. Science de la corrosion* 2016, 111, 422-435.
- [29]. Nardeli, J. V. ; Fugivara, C. S. ; Taryba, M. ; Pinto, E. R. P. ; Montemor, M. F. ; Benedetti, A. V. Tannin : A Inhibiteur de corrosion naturel pour les alliages nus et revêtus. *Progrès dans les revêtements organiques* 2019, 135, 368-381.

- 
- [30]. Jorcin, J.-B. ; Aragon, E. ; Merlatti, C. ; Pèbère, N. Zones délaminées sous un revêtement organique : Une approche d'impédance électrochimique locale. *Science de la corrosion* 2006, 48, 1779-1790.
- [31]. Nardeli, J. V. ; Fugivara, C. S. ; Taryba, M. ; Montemor, M. F. ; Benedetti, A. V. Capacité d'auto-guérison basée sur les liaisons hydrogène dans les revêtements organiques pour la protection contre la corrosion de l'AA1200. *Science de la corrosion* 2020, 1 77, 108984.
- [32]. Obot, I. B.; Onyeachu, I. B. Modulation de fréquence électrochimique (EFM) Technique : Théorie et applications pratiques récentes dans la recherche sur la corrosion. *Journal des liquides moléculaires* 2018, 249, 83-96.
- [33]. Berdimurodov, E. ; Kholikov, A. ; Akbarov, K.; Guo, L. Propriétés d'inhibition de 4,5-Dihydroxy-4,5-di-P-Tolylimidazolidine-2-Thione pour utilisation sur l'acier au carbone dans un milieu alcalin agressif avec des ions chlorure : Analyses thermodynamiques, électrochimiques, de surface et théoriques. *Journal des liquides moléculaires* 2021, 327, 114813.
- [34]. Obot, I. B. ; Onyeachu, I. B. ; Zeino, A.; Umoren, S. A. Technique du bruit électrochimique (EN): Examen des applications pratiques récentes de la recherche en électrochimie de la corrosion. *Journal de Science et technologie de l'adhésion* 2019, 33, 1453-1496.
- [35]. Berdimurodov, E. ; Kholikov, A. ; Akbarov, K. ; Xu, G. ; Abdullah, A. M. ; Hosseini, M. Nouvel inhibiteur anticorrosion (3ar,6ar) -3a,6a-di-p Tolyltetrahydroimidazo [4,5-D] Imidazole-2,5(1H,3H) -Dithione pour l'acier au carbone en milieu HCl 1 M : Gravimétrie, électrochimique, Analyses chimiques de surface et quantiques. *Journal arabe de chimie* 2020, 13, 7504-7523.
- [36]. Verma, D. K. ; Kazi, M. ; Alqahtani, M. S. ; Syed, R. ; Berdimurodov, E. ; Kaya, S. ; Salim, R. ; Asatkar, A. ; Haldhar, R. Dérivés de N-Hydroxybenzothioamide en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts et efficaces pour les matériaux doux. *Inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux : Approche expérimentale, DFT et simulation MC*. *Journal de Structure moléculaire* 2021, 1241, 130648.
- [37]. Jmiai, A. ; El Ibrahimy, B. ; Tara, A. ; El Issami, S. ; Jbara, O. ; Bazzi, L. Bio polymère d'alginate comme inhibiteur de corrosion vert pour le cuivre dans l'acide chlorhydrique 1 M : Approches expérimentales et théoriques. *Journal de la structure moléculaire*. 2018, 1157, 408-417.

- 
- [38]. Shahmoradi, A. R. ; Ranjbarghanei, M. ; Javidparvar, A. A. ; Guo, L. ; Berdimurodov, E. ; Ramezanzadeh, B. Études théoriques et de surface/électrochimiques de l'extrait de cosse verte de fruit de noix comme inhibiteur efficace de la corrosion de l'acier doux dans l'électrolyte HCl 1M. *Journal des liquides moléculaires* 2021, 338, 116550.
- [39]. Berdimurodov, E. ; Kholikov, A. ; Akbarov, K. ; Obot, I. B. ; Guo, L. Dérivé du Thio Glycoluril comme nouvel inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier à faible teneur en carbone dans un milieu HCl 1 M : Investigation expérimentale et théorique. *Journal de la structure moléculaire* 2021, 1234, 130165.
- [40]. Berdimurodov, E. ; Kholikov, A. ; Akbarov, K. ; Guo, L. Évaluation expérimentale et théorique d'un nouveau thiester écologique. Évaluation d'un nouveau dérivé écologique du thioglycoluril comme inhibiteur efficace de la corrosion de l'acier St2 aux États-Unis. Inhibiteur de corrosion efficace de l'acier St2 dans l'acide chlorhydrique agressif avec des ions sulfate. *Journal des liquides moléculaires* 2021, 335, 116168.
- [41]. Yi, P. ; Dong, C. ; Xiao, K. ; Li, X. Étude du comportement de corrosion des phases  $\beta$ -Sn et des composés intermétalliques dans l'alliage SAC305 par EC-AFM in-situ et calcul des premiers principes. *Science de la corrosion* 2021, 181, 109244.
- [42]. Sebastian, D. ; Yao, C.-W. ; Nipa, L. ; Lian, I. ; Twu, G. Comportement à la corrosion et propriétés mécaniques d'un revêtement super hydrophobe nano composite. *Revêtements* 2021, 11, 652.
- [43]. Boonruang, C. ; Sanumang, W. Effet de la formation de carbure en nano-grains sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 316L. *Rapports scientifiques* 2021, 11, 12602.
- [44]. Chen, T. ; Gan, H. ; Chen, Z. ; Chen, M. ; Fu, C. Approche écologique de l'inhibition de la corrosion de l'alliage AA5083 dans une solution HCl par les médicaments de la vitamine B1 périmée. *Journal de la structure moléculaire* 2021, 1244, 130881.
- [45] Kumar, S., Kumar, M., & Handa, A. (2018). Combattre la corrosion à chaud des tubes de chaudière- une étude. *Journal of Engineering Failure Analysis*, 94, 379-395. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.08.004>.
- [46] Popov, B. N. et Kumaraguru, S. P. (2012). 25 - Protection cathodique des pipelines, manuel de dégradation environnementale des matériaux (deuxième édition), William Andrew Publishing, 771-798, <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00025-0>.
-

- 
- [47] Kumar, S., Kumar, M., & Handa, A. (2019). Comportement d'oxydation à haute température et d'érosion-corrosion du revêtement Ni-Cr pulvérisé à l'arc électrique sur l'acier de chaudière. *Material Research Express*. 6, 125533. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5fae>.
- [48] Qian, Y., & Fang Y. (2015). L'application d'un revêtement anticorrosion pour préserver la valeur de l'actif de l'équipement dans les environnements chargés de chlorure : A Review. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 10756-10780.
- [49] 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>.
- [50] Giurlani & Innocenti, M. (2018). L'électrodéposition pour les applications décoratives : tendances récentes de la recherche et du développement walter. *Coatings*, 8, 149-260. Doi:10.3390/coatings8080260.
- [51] Sahoo, P., et Davim, P. (2017). La finition complète des matériaux. *Surface Finish Coatings*, 3, 38-55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09167-0>.
- [52] Lynch, R. F. (2001). Zinc: Alloying, Thermo mechanical Processing, Properties, and Applications. *Encyclopédie des matériaux : Science and Technology* (deuxième édition), 9869-9883. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01786-1>.
- Goldstein, E. M. (1960). La corrosion et l'oxydation des métaux : principes scientifiques et applications pratiques. *J. Chem. Educ.* 37, 662-672.
- [53] Evgueni, B., Nikolay P., & Boris S. (2004). Truncated-determinant diagrammatic monte carlo for fermions with contact interaction. *Phys. Rev.* 70, 15-28.
- [54] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, P 154–164, (2005)
- [55] ISO 8044, « Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse, (2000).
- [56] S. Audisio, G. Béranger, F. Derrien, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, PPUR Presses polytechniques, P 213 – 223, (2010).
- [57] J.CROLET , G. BÉRANGER. *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, Techniques de l'Ingénieur M150,1998.

- 
- [58] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi , M.G. Hosseini ,Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, Applied Surface Science P2949–2959 , (2006).
- [59] H. Ashassi-Sorkhabi , D. Seifzadeh , M.G. Hosseini , EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, Corrosion Science P 3363–3370 (2008).
- [60] a- M. N. Dasai, M. B. Desai, C. B. Shah and S. M. Desai, Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 26, No. 10, P 827-837, (1986).
- b- M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, Corrosion Science 49.2007.
- [61] O.M.Vololonirina, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, 2011.
- [62] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon2011.
- [63] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA de Lyon, 154pp, N0 .05ISAL0060, 2005.
- [64] S.Papavinasam, Corrosion inhibitors, in Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd edition, 1089-1105, Ontario Canada, 2000.
- [65] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, techniques-ingenieur, 1990.
- [66] K.A.Desai, M.S.Ashworth ; 6th Europeen Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p.769, 1985.

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

## II.1. Introduction :

Le deuxième chapitre présente l'importance de la chimie quantique, équation de Schrödinger et sa résolution, les différentes approximations et méthodes utilisées pour le calcul quantique. Ensuite les descripteurs de réactivité globale ainsi que la réactivité locale sont détaillés. Ce chapitre sera terminé par une brève description des logiciels de calcul utilisés dans cette étude locale.

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

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

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

1. Compréhension des réactions chimiques : La chimie quantique permet de prédire et d'expliquer les mécanismes réactionnels, les taux de réaction, les produits de réaction et les énergies d'activation. Cela permet aux chimistes de concevoir des réactions chimiques plus efficaces et de développer de nouveaux catalyseurs.
2. Prédiction de la structure moléculaire : La chimie quantique permet de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules, y compris les longueurs de liaison, les angles de liaison et les interactions intermoléculaires. Cela aide à comprendre les propriétés chimiques et physiques des molécules, telles que la polarité, la solubilité et la réactivité.
3. Étude des propriétés des matériaux : La chimie quantique est utilisée pour étudier les propriétés des matériaux, notamment la conductivité électrique, la conductivité thermique, la capacité d'adsorption, la résistance mécanique, etc. Cela permet de concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques pour des applications telles que l'électronique, les batteries, les catalyseurs, les matériaux magnétiques, etc.
4. Modélisation des processus chimiques complexes : La chimie quantique permet de modéliser des systèmes chimiques complexes tels que les réactions enzymatiques, les réactions en phase gazeuse et les interactions entre molécules dans des conditions réelles. Cela permet de mieux comprendre les processus chimiques complexes et d'optimiser les conditions expérimentales.

5. Conception de médicaments: La chimie quantique joue un rôle important dans la conception de médicaments en permettant de prédire l'activité biologique des composés chimiques, de comprendre leur interaction avec les protéines cibles et de modéliser leur stabilité et leur pharmacocinétique. Cela facilite le développement de médicaments plus efficaces et plus sûrs.

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

### II.3. Equation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger est la base pour presque toutes les méthodes de chimie computationnelle, cette équation a été proposée de façon par Schrödinger en 1926 [1], 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:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

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 [2].

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 :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{opérateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{KA}}}_{\text{opérateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot r_{kl}}_{\text{opérateur de répulsion entre les électrons}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{RA}^2}_{\text{opérateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{opérateur répulsion entre les noyaux}} \quad (2)$$

## II.4. Résolutions d'équation de Schrödinger:

En mécanique quantique, les phénomènes sont décrits par la fonction d'onde qui contient toutes les informations sur les particules d'un système et son comportement suit l'équation de Schrödinger [3].

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger reste un problème très important intervenant dans de nombreux calculs de physique. Cette équation trouve plusieurs méthodes de résolution comme la méthode de théorie de densité fonctionnelle de la DTF [4-5], Hartree-Fock HF [6], la théorie des perturbations [7], la méthode variationnelle de Ritz [8], etc. Généralement ces méthodes sont limitées.

### II.4.1. Méthode de Hartree-Fock (HF) :

L'équation électronique de Schrödinger 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 (un déterminant dit de Slater). Cela signifie qu'elle est antisymétrique lors de l'échange des coordonnées de l'électron.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \dots & x_n(1) \\ x_1(2) & x_2(2) & \dots & x_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1(N) & x_2(N) & \dots & x_n(N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Ici,  $\chi_i$  est appelée orbitale de spin et est le produit d'une fonction spatiale ou d'une 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 auto consistant" 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.

$$f(i)\chi(X_i) = \varepsilon\chi(X_i) \quad (4)$$

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

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v^{eff}(i) \quad (5)$$

$x_i$  sont les coordonnées spatiales et de spin de l'électron  $i$ ,  $\chi$  sont les orbitales de spin et  $v^{\text{eff}}$  est le potentiel effectif "vu" par l'électron  $i$ , qui dépend des orbitales de spin des autres électrons. La nature du potentiel effectif  $v^{\text{eff}}$  dépend de la méthodologie SCF [9].

#### II.4.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

C'est la première approximation dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle est basée sur la grande différence d'inertie entre les électrons et les noyaux [10]. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux du fait de leur faible masse relative et donc que la structure électronique est capable de s'adapter instantanément aux déplacements des noyaux. Ce qui permet d'écrire la fonction d'onde  $\Psi$  comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_N$  qui dépend uniquement des coordonnées nucléaires et d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  qui dépend uniquement des coordonnées électroniques, soit :

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(r, R) \cdot \psi_N(R) \quad (6)$$

Où  $\psi_N(R)$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\Psi_e(r, R)$  la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés. Les positions des électrons et des noyaux sont désignées respectivement par  $r$  et  $R$ .

Alors l'Hamiltonien total dans l'approximation de Born-Oppenheimer devient :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e(r, R) \quad (7)$$

Où  $\hat{H}_N$  est l'opérateur nucléaire et  $\hat{H}_e$  l'opérateur électronique. Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (8)$$

Dans ce cas, le problème se réduit à un problème purement électronique. Mais pour un système poly électronique l'existence des interactions coulombiennes rend considérablement difficile la résolution de cette équation. Des approximations supplémentaires sont donc nécessaires.

### II.4.3. Les orbitales de Slater :

Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques: les Orbitales de Type Slater [11] (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO) [12]. 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 :

$$X_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (9)$$

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 qu'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.4.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité :**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est devenue un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [13-14].

L'origine conceptuelle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se trouve dans le modèle Thomas-Fermi, développé par Thomas et Fermi en 1927, qui ont utilisé un modèle statistique pour approximer la distribution des électrons dans un atome. Ce modèle Thomas-Fermi est inexact pour la plupart des applications. Avec les théorèmes de Hohenberg-Kohn, la DFT s'est appuyée sur des bases théoriques solides. Avec le schéma de calcul de Kohn-Sham, qui utilise des fonctionnelles approximatives, il a été possible d'étudier avec succès les systèmes moléculaires de la chimie. Aujourd'hui, la DFT s'est imposée comme l'un des outils de chimie quantique les plus populaires grâce à un développement rapide après 1990 [15].

L'application des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité est rapidement devenu un « outil standard » pour résoudre divers problèmes de modélisation de matériaux la physique, la chimie, la science des matériaux et de multiples branches de l'ingénierie.

L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ) totale en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Par d'autre terme, elle permet de déterminer les observables d'un système quantique à l'état fondamental avec la densité électronique qui est fonction de seulement 3 variables d'espace, plutôt qu'avec une fonction d'onde qui dépend de  $3N$  variables.

$$\int \rho(r) dr = n_e \quad (10)$$

$\rho(r)$  représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par  $r$ . Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde ; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

#### II.4.4.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie fonctionnelle de la densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$ . Par suite, l'énergie électronique totale s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (11)$$

La conception de la DFT remonte aux années vingt, suite aux travaux de Thomas [16] et Fermi [17] qui proposèrent de calculer l'énergie cinétique d'un système en fonction de la 10 densité électronique, mais la mise au point de la DFT a été accomplie et approfondie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [18] et Kohn et Sham en 1965 [19] ont pu définir les bases modernes de la DFT.

#### II.4.4.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes DFT modernes. Le premier théorème dépend de la prise de l'énergie totale du système polyélectronique est complètement déterminé par la connaissance de sa densité électronique en chaque point  $r$  du volume moléculaire.

Au point  $r_1$  de l'espace, par exemple, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(r_1) = n_e \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (12)$$

Le second théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exact de système.

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué à  $\rho(r)$ .

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (13)$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad (14)$$

Le terme  $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$  détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et  $F[\rho(r)]$  représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $\rho(r)$ , qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (15)$$

$T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $T[\rho(r)]$ , ce qui ne permet pas de développer tout le potentiel de la DFT.

#### II.4.4.1.2. Approche de Kohn et Sham :

Le succès des méthodes DFT modernes est basé sur la proposition de Kohn et Sham. Cette approche consiste à imaginer un système d'électrons sans interactions, qui aurait la même

densité électronique  $\rho(\vec{r})$  que le système réel [19], utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn. Kohn et Sham considèrent un système fictif d'électrons non interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de  $V_{eff}(\vec{r})$ . Ce système est complètement décrit par un déterminant de Slater dont les spin-orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham.

L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (KS) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent.

Kohn et Sham exactement qu'ont tenté faire est trouver un moyen pour pouvoir décrire avec précision l'énergie cinétique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui reste inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  qui se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (16)$$

$V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  par rapport à la densité  $\rho(\vec{r})$  et au potentiel électron-électron classique  $\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ . L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Ainsi, le système d'électrons en interaction peut être remplacé par un système d'électrons indépendant évoluant dans un potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$ . La densité électronique de l'état fondamental est obtenue en résolvant les N équations mono électroniques de Schrödinger.

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (17)$$

Tel que

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (18)$$

La DFT est une méthode de champ moyen, permettant en principe la résolution exacte de l'équation de Schrödinger, mais nécessitant en pratique une approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Depuis l'apparition de la DFT en 1965, plusieurs approximations ont été proposées et implémentées, et il n'est pas rare que le choix de la fonctionnelle ait un impact sur les propriétés calculées. Le choix de la fonctionnelle peut donc être un problème crucial, et il convient alors de comparer les performances des différentes fonctionnelles afin de mieux cerner leurs limites.

#### II.4.4.2. Ensembles de base :

La partie spatiale de l'orbitale de spin  $\Psi(r, w) = X(r)\alpha(w)$  peut être développée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

$$X_1(\mathbf{r}) = \sum_m C_{lm} \varnothing_m \quad (19)$$

où  $C_{lm}$  sont les coefficients et  $\varnothing_m$  les fonctions de base [20,21]. Les  $\varnothing_m$  ne sont pas nécessairement orthogonaux, mais peuvent être normalisés. Au cours de l'itération SCF, l'énergie du système est minimisée en faisant varier les coefficients jusqu'à ce que des seuils de changement d'énergie et de coefficients soient atteints. Les fonctions de base antérieures étaient analogues, dans leur formulation, aux orbitales atomiques hydrogéniques. Orbitales atomiques hydrogéniques et étaient appelées orbitales de type Slater (STO) [22]. Cependant, les orbitales de type gaussien (GTO) ont été préférées par la suite [23], en raison des complications liées à la résolution des intégrales à deux électrons. Les GTO peuvent être exprimées comme suit

$$\phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_c) = N(X_1 - X_c)^i (y_1 - y_c)^j (Z_1 - Z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad (20)$$

Ici, N est la constante de normalisation,  $X_1$ ,  $y_1$  et  $Z_1$  sont les coordonnées de l'électron,  $X_c$ ,  $y_c$  et  $Z_c$  sont les coordonnées du centre,  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont des nombres entiers non négatifs et  $\alpha$  est un exposant positif. Plusieurs GTO sont souvent additionnés pour obtenir une approximation d'un seul STO, un processus connu sous le nom de "contraction" [24,20]. Par exemple, une STO approximée par n GTO peut être écrite comme suit,

$$\phi(\mathbf{r})_i^{STO-nG} = \sum_n d_{in} \psi_n(\mathbf{r}) \quad (21)$$

Les coefficients de contraction  $d_{in}$  et la constante exponentielle  $\alpha$  sont généralement obtenus après une procédure d'affinement itérative [20]. Comparés aux ensembles de base de type STO-

nG, plus simples et moins précis, les ensembles de base de type split-valence (SV) sont actuellement plus souvent utilisés. Dans les jeux de base SV, les électrons de cœur et de valence sont traités séparément. L'un de ces jeux de base couramment utilisés est le jeu de base 6-31G\*. (Notation de Pople [25-26]). Dans cette notation, le premier chiffre correspond au nombre de fonctions de base (ou primitives gaussiennes) utilisées pour définir les électrons de cœur par exemple l'orbitale 1s. Les deux derniers chiffres indiquent le nombre de deux schémas de contraction distincts qui sont utilisés pour traiter l'orbitale 1s. distincts utilisés pour traiter les électrons de valence. Par exemple, 3 primitives gaussiennes, et séparément 1 primitive gaussienne pour les électrons de valence (à partir de l'orbitale 2s). Ces fonctions de base sont souvent complétées par des fonctions de polarisation (\*) et de diffusion (+) afin de fournir une description plus réaliste de la liaison chimique. De fournir une description plus réaliste de la liaison chimique [26].

#### II.4.4.3. 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.4.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) constitue l'approche la plus simple pour représenter la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle a été proposée pour la première fois par Dirac en 1930 [27] et a été utilisée ensuite avec le modèle de Thomas-Fermi dans la méthode dite de Thomas-Fermi-Dirac [28, 29].

$$E_{X,Dirac}^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (22)$$

Où la constante  $C_X$  est donné par :

$$C_X = -\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (23)$$

Les résultats obtenus à partir de cette fonctionnelle sont extrêmement modestes en raison de son approximation grossière qui suppose implicitement que l'énergie d'échange en n'importe quel point de l'espace, est une fonction de la densité électronique en ce point seulement et peut être donnée par la densité électronique d'un gaz d'électrons homogène de la même densité.

L'approximation locale de la densité de spin (LSDA) proposée par Slater [30] représente une application plus générale de la fonctionnelle LDA qui introduit la dépendance du spin pour les systèmes qui sont soumis à un champ magnétique externe, les systèmes polarisés et les systèmes où les effets relativistes sont importants. Dans l'approche LSDA, la fonctionnelle d'échange est donnée par :

$$E_X^{LSDA}[\rho] = \frac{1}{3} C_X \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) dr \quad (24)$$

Dans cette équation,  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$  représentent respectivement les densités haut spin et bas spin. Evidemment pour les systèmes à couche fermée  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$  sont égaux et LSDA devient identique à LDA.

Avec la fonctionnelle LDA, l'énergie de corrélation  $E_C$  est difficile à obtenir séparément de l'énergie d'échange  $E_X$ . Plusieurs formulations ont été développées dont la plus utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair [31]. En dépit de sa simplicité conceptuelle, l'approximation LDA conduit parfois à de bons résultats du fait qu'elle sous-estime généralement  $E_X$ , mais surestime  $E_C$ .

#### II.4.4.3.2. Approximation par gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé ajoute des informations sur le gradient de densité en un point particulier de la fonction en introduisant le gradient de densité réduit sans dimension,

$$x = \frac{\nabla \rho}{\rho^{4/3}} \quad (25)$$

Perdew et Wang (PW86) [32] ont modifié la fonction d'échange LDA pour inclure  $x$  avec différents exposants et trois constantes  $a$ ,  $b$  et  $c$  [33].

$$E_x^{PW86}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15} \quad (26)$$

Avec  $x$  défini dans l'Eq (25). Une fonction d'échange GGA populaire est la fonction à un paramètre de Becke connue sous le nom de B88,

$$E_x^{B88}[\rho] = \int \rho^{\frac{4}{3}} \left( C_x + \frac{\beta x^2}{1 + 6\beta x \cdot \arcsin h(x)} \right) dr \quad (27)$$

On obtient ainsi une densité électronique avec la limite asymptotique appropriée. Le paramètre unique  $\beta$  a été obtenu en ajustant les énergies d'échange des atomes de gaz rares [34]. En comparant la fonctionnelle d'échange B88 avec l'Eq22, on peut voir qu'elle est composée de  $E_x^{LDA}[\rho]$  plus une correction qui peut être appelée  $\Delta E_x^{B88}$

Lee, Yang et Parr (LYP) ont proposé une fonction de corrélation GGA avec quatre paramètres qui ont été déterminés par ajustement à l'atome d'hélium [35]. Les fonctionnelles d'échange B88 et de corrélation LYP sont semi-empiriques dans le sens où leurs paramètres sont ajustés aux données expérimentales. Une fonction peut également être ab initio en satisfaisant à des conditions théoriquement exactes [33].

Des dérivées d'ordre supérieur de la densité peuvent également être introduites dans la fonction de densité, ce qui donne lieu à ce que l'on appelle une fonction méta-GGA. Cela s'accompagne généralement d'une forte augmentation du nombre de paramètres semi-empiriques [33].

#### II.4.4.3.3. Fonctionnelles hybrides :

Les fonctionnelles hybrides combinent l'échange-corrélation des méthodes conventionnelles GGA avec un pourcentage d'échange exact Hartree-Fock. Apportant une amélioration notable par rapport aux fonctionnelles GGA pour de nombreuses propriétés, elles sont devenues très populaires et sont maintenant largement utilisées. Parmi les plus connues, il y a la fonctionnelle PBE0 [36, 37] et la fonctionnelle B3LYP [38] que j'ai utilisées au cours de mon travail et dont les formules générales sont pour la fonctionnelle PBE0 :

$$E_{XC}^{HybridPBE0} = E_{XC}^{DFT} + a(E_X^{HF} - E_X^{DFT}) \quad (28)$$

$$(a = 0,25)$$

Et pour la fonctionnelle B3LYP :

$$E_{XC}^{HybridB3LYP} = (1-a)E_{XC}^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-C)E_C^{LSD} \quad (29)$$

$$(a = 0,20; b = 0,72; c = 0,81)$$

Les méthodes hybrides méta-GGA (HM-GGA) représentent une nouvelle classe basée sur le même concept que les fonctionnelles méta-GGA. La différence réside dans le fait qu'elles dérivent des fonctionnelles méta-GGA plutôt des fonctionnelles GGA standards. Par conséquent, ces fonctionnelles dépendent de l'échange Hartree-Fock, de la densité électronique, de son gradient et la densité d'énergie cinétique. Ces méthodes représentent une amélioration par rapport aux formalismes précédents, en particulier dans la détermination des barrières énergétiques et les énergies d'atomisation. On peut citer par exemple la fonctionnelle hybride méta-GGA M06 [39, 40] et M0-62X [41] utilisée au cours de mon travail.

Dernièrement, une nouvelle gamme des fonctionnels hybrides caractérisés par un pourcentage d'échange exacte Hartree Fock qui varie selon la distance intramoléculaire, est apparue pour traiter en particulier le potentiel d'échange à longue portée (Range separated hybrids functionals) que les fonctionnelles hybrides classiques ne peuvent pas traiter correctement. On peut citer comme exemples de ces fonctionnelles dites à longue portée, la fonctionnelle CAM-B3LYP (Coulomb Attenuated Model-B3LYP) [42] et la fonctionnelle LC-PBE (Long range-Corrected-PBE) [43]

## II.5. La réactivité chimique:

### II.5.1. Les paramètres de réactivité chimique globale:

Comme mentionné précédemment, l'hamiltonien pour un système donné est fixé en spécifiant  $N$  et  $v(r)$ . Si un système donné passe de l'état électronique fondamental à un autre, le changement d'énergie (jusqu'au premier ordre) associé à ce processus pourrait être exprimé comme

suit :

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (30)$$

En utilisant l'équation d'Euler-Lagrange pour un  $v(r)$  fixe, on peut arriver à l'expression

suivante :

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (31)$$

Ici, le multiplicateur de Lagrange  $\mu$  (potentiel chimique électronique) pourrait être corrélé avec la quantité thermodynamique correspondante mesurant la tendance à l'échappement d'un électron.<sup>9</sup> En considérant une approximation par différence finie de l'équation (5), on peut arriver à l'expression suivante :

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (32)$$

Ici,  $\chi$ ,  $I$  et  $A$  représentent respectivement l'électronégativité, le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique. Par conséquent, un lien direct avec la réactivité chimique a pu être établi via cette formulation. En employant une approximation supplémentaire en utilisant le théorème de Koopmans, on peut arriver à l'expression suivante:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (33)$$

Ou bien :

$$\chi = -\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (34)$$

Par conséquent, il est possible d'exprimer  $\chi$  en termes d'énergies des orbitales moléculaires les plus basses inoccupées ( $E_{LUMO}$ ) et les plus hautes occupées ( $E_{HOMO}$ ). Ces quantités, c'est-à-dire  $\chi$  et  $\mu$ , sont appelées descripteurs de réactivité globale car elles peuvent aider à faire la lumière sur la réactivité des atomes, des molécules et des ions. Pearson a introduit le concept de dureté ( $\eta$ ) dans la prémisse du principe acide-base dur-mou et il pourrait être exprimé comme suit :

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (35)$$

La mollesse ( $S$ ) pourrait être exprimée comme l'inverse de la dureté comme suit :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (36)$$

En général, la dureté d'un système est associée à une faible polarisabilité ainsi qu'à une magnétisabilité. Parr et ses collaborateurs ont défini l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) comme suit :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (37)$$

Ici,  $\omega$  est la mesure de la puissance électrophile d'un système moléculaire. En raison de la discontinuité des courbes d'énergie par rapport à  $N$ , différentes définitions des quantités susmentionnées existent pour les cas d'acceptation de charge et d'épuisement. Malgré les limitations dans les définitions de ces quantités en raison du problème de cette discontinuité, on peut invoquer le concept d'atomes dans une molécule dans le cadre d'un grand ensemble canonique à la limite de température zéro afin d'atténuer toute incohérence. En outre, on peut également considérer l'entité chimique isolée comme faisant partie de un système plus large afin que les limitations susmentionnées dans les définitions des descripteurs de réactivité globale puissent être éradiquées. Il convient de noter que ces descripteurs de réactivité globale pourraient être utilisés pour décrire la réactivité ainsi que la stabilité d'une entité chimique donnée. Afin de comprendre la sélectivité du site, plusieurs descripteurs de réactivité locale sont définis, qui seront mentionnés dans la section suivante.

### II.5.2. Les paramètres de réactivité chimique locale (Les fonctions de Fukui de premier ordre):

Afin de comprendre l'activité d'un site atomique spécifique au sein d'une molécule, plusieurs descripteurs de réactivité locale ont été développés par les chercheurs. La densité électronique elle-même est le descripteur de réactivité locale le plus fondamental et nous pouvons la désigner comme suit :

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right) \quad (38)$$

S'inspirant de l'esprit de la théorie orbitale frontière de Fukui, la fonction de Fukui a été développée et définie comme suit:

$$f^+ = q_{N+1}^A - q_N^A \quad (39)$$

La fonction Fukui suit la condition de normalisation comme la densité électronique. Il suit également une condition de cuspide. En raison de la discontinuité des courbes de densité électronique en fonction de  $N$ , plusieurs fonctions de Fukui sont définies pour différentes situations de réactivité chimique (attaques électrophiles, nucléophiles et radicalaires, respectivement). On peut utiliser l'approximation du noyau gelé en conjonction avec une approximation aux différences finies, afin d'arriver aux expressions suivantes pour la fonction de

$$f^- = q_N^A - q_{N-1}^A \quad (40)$$

On pourrait voir à partir des expressions susmentionnées qu'un lien direct pourrait être établi avec la théorie orbitale frontière de Fukui en définissant les fonctions de Fukui de cette manière car ces quantités sont des fonctions de densité orbitale frontière. La fonction de Fukui prend une valeur assez grande dans les cas où le transfert d'électrons est énergétiquement favorable. Dans de telles situations, on observe une grande variation concomitante des valeurs de  $\mu$  signifiant ainsi une plus grande réactivité chimique. Afin de rendre ces quantités susmentionnées plus pratiques pour les interprétations chimiques, le concept d'atomes dans une molécule pourrait être invoqué et en employant ces formulations, on peut arriver aux variantes condensées en atomes suivantes de ces quantités:

$$f^{\circ} = q_{N+1}^A - q_{N-1}^A \quad (41)$$

Ici,  $q_K$  représente la population d'électrons de l'atome dans une molécule. Afin de calculer  $q_K$ , on peut effectuer une analyse de population Mulliken ou une analyse de population Hirshfeld. Il a été montré qu'en utilisant l'analyse de population de Mulliken, les valeurs des fonctions de Fukui pouvaient s'avérer négatives. Ainsi, en général, l'analyse de population de Hirshfeld est généralement effectuée afin de calculer  $q_K$ , qui est positif dans la plupart des cas. cas et donc les fonctions de Fukui. Il existe cependant des situations où les fonctions de Fukui négatives sont qualitativement importantes pour déchiffrer la nature de certains processus chimiques.

### II.6. Méthode de solvation [44]:

Nous avons vu comment obtenir l'énergie électronique, la densité électronique et l'énergie pour une molécule isolée. La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant dans le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un défi à relever en chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc, l'ajout de difficultés d'ordre supérieur. Etant donné que la majorité des réactions chimiques et biologiques ont lieu en solution, le souhait du chimiste théoricien est d'utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant. Deux grandes classes de modèles de solvation sont distinguées :

- Les modèles discrets dont lesquels les molécules de solvant sont traitées explicitement dans le calcul. Ils sont adaptés pour tenir compte des interactions à courte distance soluté-solvant.
- L'inconvénient majeur de cette technique est l'augmentation considérable de la taille du système à modéliser.

- Les modèles de continuum pour lesquels les effets du solvant sont simulés par un diélectrique. Ils sont adaptés pour reproduire les interactions entre le soluté et le solvant avec simulation d'un champ électrique créé par le solvant. Cette technique est prise en considération dans le présent travail.

### II.6.1. Le modèle continuum polarisable (PCM) [44]:

Le modèle PCM (Polarizable Continuum Model) est une bonne approche pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié. Dans le modèle de continuum, le système considéré est une solution infiniment diluée à l'équilibre, représentée par la constante diélectrique du solvant réel. Grâce à ce modèle, qui est basé sur le principe du champ de réaction auto-cohérent (SCRF), l'ensemble des interactions moyennes entre le soluté et le solvant à l'équilibre thermique est calculé. Cette approximation n'est valable que si aucune interaction spécifique n'existe entre le soluté et le solvant. Afin de calculer l'énergie d'interaction soluté-solvant, la première étape consiste à définir la limite soluté-solvant obtenue en formant une cavité qui englobe le soluté au sein du milieu diélectrique et qui est inaccessible au solvant. Cette cavité est construite à l'aide de sphères centrées sur chaque atome de manière à respecter la forme du soluté; elle possède une constante diélectrique égale à 1 pour simuler le vide. Le milieu diélectrique extérieur possède la constante diélectrique du solvant considéré  $\epsilon_s$ . Dans une seconde étape, le soluté est placé dans la cavité et il interagit avec le continuum. Cette interaction se déroule par le biais de la distribution de charge du soluté qui polarise la surface de la cavité du continuum. Des charges apparaissent à l'interface soluté-continuum et induisent un potentiel de réaction modifiant la densité électronique du soluté. Le continuum doit ensuite s'adapter à une nouvelle modification de la distribution de charges qui apparaît à l'interface soluté-continuum, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une convergence électrostatique entre la distribution des charges propre au soluté et celle de la surface de la cavité. L'énergie totale d'interaction soluté-

solvant est donnée par :

$$\Delta E_{inter} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{dis} + \Delta E_{dis} + \Delta E_{rep} \quad (45)$$

Les termes de dispersion et répulsion ( $\Delta E_{dis} / (\Delta E_{rep})$ ) sont liés aux interactions soluté-solvant à l'interface de la cavité. L'énergie électronique totale de la molécule solvatée est la somme de l'énergie électronique du soluté  $E_{elec}$  calculée par la méthode DFT en absence du solvant et l'énergie d'interaction ( $\Delta E_{inter}$  entre le soluté et le solvant. Le modèle PCM utilisé dans ce travail

est le formalisme des équations intégrales de Cancès et Tomasi implémenté dans le logiciel Gaussian.

## **II.7. Les programmes de calcul utilisés dans cette étude:**

### **II.7.1. 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.7.2. 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

- [1]. a) E. Schrödinger, E. Ann. Phys, 1926, 79, 361-376.  
b) E. Schrödinger, Annalen der Physik, 1926, 81, 109.
- [2]. I. Mayer, in Advances in Quantum Chemistry, ed. P.-O. Löwdin, Academic Press, 1980, vol. 12, pp. 189-262.
- [3] C. Chauvin, J. Math : Les ondelettes comme fonctions de base dans le calcul de structures électroniques, I. N. Pol. De Grenoble, 2005.
- [4] H. Löwen, J. Phys.: Condens. Matter 15, V1, 2003.
- [5] R. J. Furnstahl, J. Phys. G 31, S1357, 2005.
- [6] M. Bender, P. H. Heenen, and P. G. Reinhard, Rev. Mod. Phys. 75, 121, 2003.
- [7] M. Kossow; Annal. Phys: Quantum field theory and composite fermions in the fractional quantum Hall Effect, 18N5; 285-377, 2009.
- [8] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [9] W. J. Hehre, a Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. Wave function, Inc (2003).
- [10]. M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der physik, 1927, 389, 457-484.
- [11]. W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, the Journal of Chemical Physics, 1969, 51, 2657-2664.
- [12]. S. F. Boys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1950, 200, 542-554.
- [13]. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- [14]. D. Sharma and T. Singh, Journal of Molecular Liquids, 2019, 293, 111528.
- [15] G. Tu, Studies of Self-interaction Corrections in Density Functional Theory; Royal Institute of Technology. Stockholm (2008).
- [16]. L. Thomas: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press, 1927, pp. 713-716.

- 
- [17]. E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, 6, 32.
- [18]. P. Hohenberg, *Physical Review*, 1964, 136, B864.
- [19]. W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review A*, 1965, 140, 1133.
- [20] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford Press (2005).
- [21] L. Jones, J. E. *Trans. Faraday Soc.*, 25, 668 (1929).
- [22] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930).
- [23] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. Lond., A*, 200, 542 (1950).
- [24] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657 (1969).
- [25] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56, 2257 (1972).
- [26] E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.*, 86, 681 (1986).
- [27] Langreth, D. C.; Mehl, M. J. *Phys. Rev. B* 1983, 28, 1809-1834.
- [28] Fermi, E. *Rend. Accad. Naz. Lincei*.1927, 6, 602-607.
- [29] Thomas, L. H. *Math. Proc. Cambridge*.1927, 23, 542-548.
- [30] Slater, J. C. *Phys. Rev.* 1951, 81, 385-390.
- [31] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200-1211.
- [32] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33, 8800–8802 (1986).
- [33] D. J. Tozer, *Density functional theory*. In R. Bast and P.-O. Widmark, editors, *European Summer School in Quantum Chemistry. Book II*, pages 525–568. ESQC committee, eighth edition, (2013).
- [34] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38, 3098 (1988).
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
- [36] Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 2889-2899.
- [37] Adamo, C.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.*1999, 307, 265- 271.
-

- 
- [38] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623-11627.
- [39] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 194101.
- [40] Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 215-241.
- [41] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 41-215
- [42] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51-57.
- [43] Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 3540-3544.
- [44] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 6264.

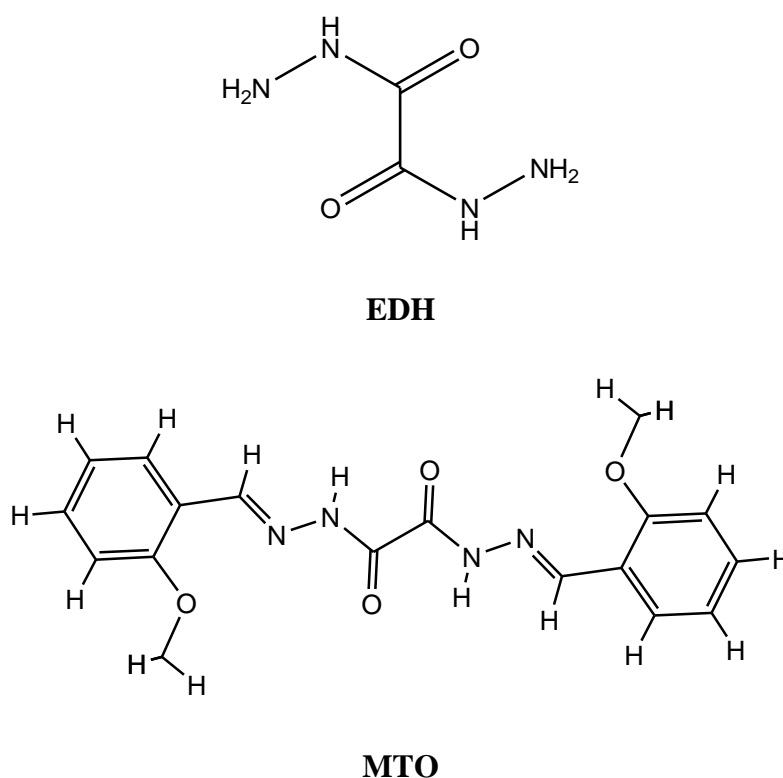
**Chapitre III :**  
**Résultats**  
**Et**  
**Discussions**

### III.1. Introduction:

Ce dernier chapitre se consacre à la corrélation des résultats expérimentaux précédemment rapportés dans l'étude de corrosion, afin de mieux comprendre le comportement des inhibiteurs de corrosion étudiés à l'échelle moléculaire. Tout d'abord, nous présentons en détail l'étude expérimentale choisie, puis nous décrivons minutieusement la procédure de calcul DFT et SAR. Enfin, une discussion approfondie est menée sur les paramètres de réactivité globale, l'analyse de charge Mulliken, ainsi que les indices SAR, afin de clarifier le rôle joué par chacune des molécules faisant l'objet de l'enquête.

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

Ayman H. Ahmed et collaborateurs ont synthétisé deux nouveaux composés, à savoir ethanedihydrazide (EDH) et N,N'-bis[2-methoxynaphthylidene]amino]oxamide (MTO). L'activité inhibitrice de ces molécules contre la corrosion du fer dans un milieu NaCl à 3,5 % en poids a été évaluée pour chacune des poudres obtenues par différents techniques d'analyses y compris impédance électrochimique et la polarisation.....etc. D'après les résultats rapportés précédemment nous pouvons voir que le rendement d'inhibition de corrosion de la molécule (MTO) est supérieur à celui de la molécule (EDH) [1,2].



**Figure III.1:** Les structures moléculaires des inhibiteurs de corrosion étudiés.

Dans ce chapitre, nous tentons de donner une nouvelle contribution théorique basée sur les approches de la théorie de la densité fonctionnelle DFT et l'analyse de la relation structure-activité SAR pour offrir de nouvelles informations bénéfiques pour expliquer et corrélérer entre les propriétés électroniques des inhibiteurs étudiés à l'échelle moléculaire et leur rôle d'inhibition.

### **III.3. Procédure de calcul:**

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

La méthode de la théorie fonctionnelle de l'intensité (DFT) est une approche théorique largement appliquée pour prédire la réactivité chimique des molécules en raison de sa capacité à donner des géométries précises et des propriétés électroniques des composés chimiques. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés en phase gazeuse et en phase aqueuse au niveau théorique de la densité de corrélation d'échange Becke, 3 paramètres, Lee-Yang-Par (B3LYP) fonctionnel combiné avec la base 6-31G++, cette dernière est largement efficace pour donner des résultats capables à expliquer la relation entre les propriétés électroniques des inhibiteurs (EDH) et (MTO) sous enquête et leur comportement protectif vis-à-vis de la corrosion du cuivre pour bien comprendre le mécanisme d'inhibition. Les structures moléculaires des inhibiteurs étudiés ont été construites à l'aide de GaussView 6.0 puis géométriquement optimisées à l'aide du logiciel Gaussian version 3. Le champ de réaction auto-cohérent (SCRFF) avec un modèle de continuum polarisé (PCM) a été implanté dans ce programme pour s'assurer que les calculs en phase aqueuse soient effectués en modélisant les molécules d'eau comme une cavité à l'intérieur du champ de réaction de constante diélectrique égal 78.5 [3]. Les fichiers OUT des calculs sont exploités dans le calcul des paramètres de réactivité globale comme nous avons mentionné dans le chapitre II.

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

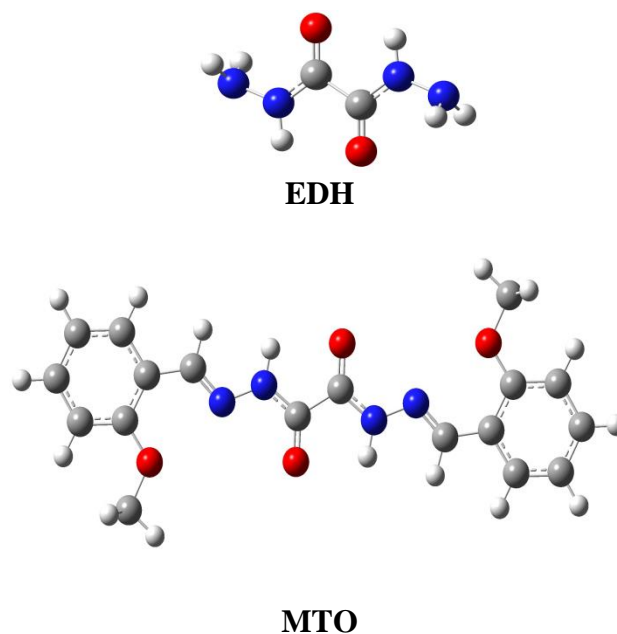
La réactivité locale a été estimée en analysant les charges Mulliken qui ont été calculées au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++ pour localiser les atomes actifs pour le transfert d'électrons dans les molécules étudiées.

### 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 HyperChem 8.0.

### III.4. Résultats et discussions:

#### III.4.1. Résultats des descripteurs de réactivité globale:



**Figure III.2:** Les structures moléculaires optimisées au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++ en phase aqueuse.

**Tableau III.1:** Les descripteurs de réactivité globale des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculés en phase gazeuse au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++.

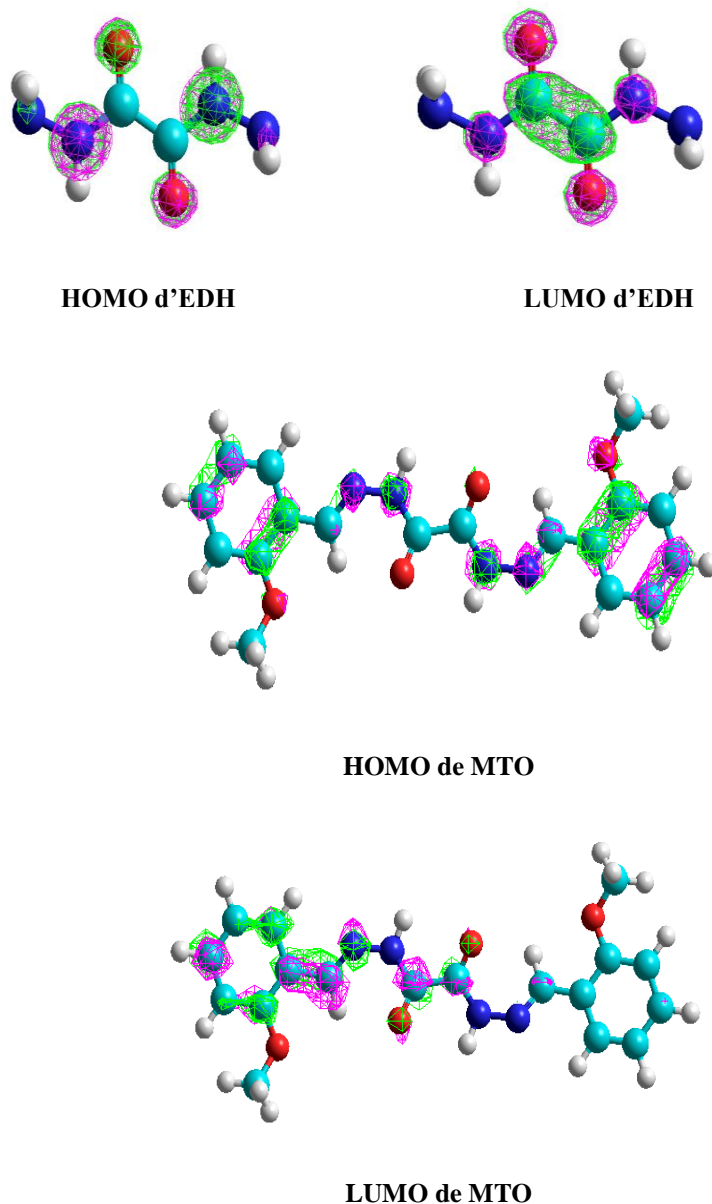
Paramètre	EDH	MTO
$\mu$	0.0002	0.0006
$E_{HOMO}$	-7.2663	-6.1218
$E_{LUMO}$	-2.0581	-2.2348
$\Delta E$	5.2082	3.8870
$I$	7.2663	6.1218
$A$	2.0581	2.2348
$\eta$	2.6041	1.9435
$\sigma$	0.3840	0.5145
$\chi$	4.6622	4.1783

$\omega$	4.1734	4.4915
$\Delta N$	3.0439	2.7419

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

Paramètre	EDH	MTO
$\mu$	0.0002	0.0028
$E_{HOMO}$	-7.3366	-6.3838
$E_{LUMO}$	-2.0762	-2.6380
$\Delta E$	5.2604	3.7458
$I$	7.3366	6.3838
$A$	2.0762	2.6380
$\eta$	2.6302	1.8729
$\sigma$	0.3802	0.5339
$\chi$	4.7064	4.5109
$\omega$	4.2108	5.4322
$\Delta N$	3.0163	2.3309

Il est bien connu que la réactivité des inhibiteurs est étroitement liée à son adsorption sur la surface métallique via des interactions électrodonneur-électroaccepteur. Selon la théorie des orbitales frontières proposée par Fukui, les énergies HOMO et LUMO sont très utiles pour comprendre la réactivité d'adsorption d'une molécule. L'énergie  $E_{HOMO}$  décrit le pouvoir de donner d'électrons de l'inhibiteur au substrat métallique pauvre d'électron; plus l' $E_{HOMO}$  est haute plus le don d'électrons sera facile et vice versa [4]. L'énergie  $E_{LUMO}$  est liée à la capacité d'acceptation d'électrons par l'inhibiteur; une valeur basse d' $E_{LUMO}$  indique une capacité élevée de l'inhibiteur à recevoir des électrons du métal et vice versa [4]. La distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO à travers les molécules étudiées est illustrée à la Figure III.3. Les énergies  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  correspondant à ces orbitales frontières sont présentés dans Tableaux III.1 et III.2. On peut observer que les valeurs d' $E_{HOMO}$  augmentent l'ordre : EDH < MTO, indiquant que les inhibiteurs étudiés donnent des électrons au fer surface suivant l'ordre : MTO > EDH, ces résultats théoriques sont en bonne accordance avec les efficacités d'inhibition expérimentales précédemment reportés.



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

L'écart énergétique ( $\Delta E$ ) autrement dit le gap qui représente la différence d'énergie LUMO et HOMO est également un paramètre important utilisé pour évaluer la réactivité chimique de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface métallique [5]. Lorsque  $\Delta E$  diminue, la réactivité chimique augmente conduisant à une augmentation de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique celui qui tend à élever le rendement de l'inhibition [5]. Les valeurs ( $\Delta E$ ) collectées dans les tableaux III.1 et III.2 la tendance de  $\Delta E$  est aussi suit: EDH > MTO, ce qui valident les résultats expérimentaux ainsi que l'ordre de l'inhibition.

L'électronégativité ( $\chi$ ) est une propriété chimique qui décrit le pouvoir de la molécule à attirer un électron de son environnement chimique qui l'entoure [6]. Haute efficacité d'inhibition de corrosion est prédite pour les molécules ayant une électronégativité la plus faible car elles pourraient facilement faire un don des électrons à la surface du métal attaqué par les agents corrosifs [6]. Les tableaux III.1 et III.2 montrent que l'électronégativité ( $\chi$ ) obéit l'ordre suivant: EDH > MTO, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux d'efficacité de l'inhibition.

La dureté globale ( $\eta$ ) est une mesure de la résistance d'une molécule vis-à-vis de la polarisation ou la déformation du nuage d'électrons des molécules sous de petites perturbations de la réaction chimique [7]. L'inhibiteur avec la plus petite valeur de dureté globale ( $\eta$ ) a la tendance d'avoir une efficacité d'inhibition la plus élevée [7]. Les valeurs de dureté globale affichées dans les tableaux III.1 et III.2 déclarent que le MTO possède la valeur de dureté globale la plus inférieure à celle de l'EDH dont ce qui confirme son efficacité d'inhibition la plus élevée.

La mollesse chimique ( $\sigma$ ) est un paramètre quantique important pour expliquer la réactivité chimique de la molécule inhibiteur de corrosion [7]. L'adsorption sur la surface métallique se produit facilement au niveau de la molécule ayant une mollesse chimique plus élevée [7]. D'après les résultats des tableaux III.1 et III.2, on peut voir que les valeurs de la mollesse chimique ( $\sigma$ ) des inhibiteurs sous enquête augmentent comme suit: EDH < MTO, indiquant que le MTO peut adsorber plus fortement sur le substrat métallique que l'EDH, ce qui confirme les constatations expérimentales précédemment rapportées.

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 chacun des inhibiteurs de corrosion examinés possède ( $\Delta N$ ) positif et inférieur à 3.6, ce qui nous informe que les molécules testées peuvent donner des électrons à la surface de l'acier doux. La donation d'électrons suit la séquence: MTO < EDH, ce résultat est en corrélation négative avec les résultats expérimentaux de l'efficacité d'inhibition.

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 le MTO a une valeur de moment ( $\mu$ ) dipolaire supérieure à celle de l'EDH, ce qui ne correspond 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.

### III.4.2. Analyse de charge Mulliken:

La charge de Mulliken est une méthode utilisée en chimie quantique pour estimer la distribution électronique dans une molécule. Elle est basée sur les fonctions d'onde électroniques et fournit une indication de la localisation des électrons dans une molécule. La charge de Mulliken attribue des charges partielles aux atomes individuels d'une molécule [10].

En ce qui concerne les attaques nucléophiles et électrophiles, elles sont liées aux réactions chimiques et à la chimie organique en particulier. Un nucléophile est une espèce chimique qui a une affinité pour les sites riches en électrons et qui peut les attaquer. Les nucléophiles sont généralement des espèces chargées négativement ou des atomes riches en électrons tels que les halogènes. Ils réagissent avec des électrophiles, qui sont des espèces chimiques ayant une déficience en électrons et qui sont donc attaquées par les nucléophiles. Les électrophiles sont généralement des atomes ayant une charge partielle positive ou des liaisons polarisées [11].

La réactivité des attaques nucléophiles et électrophiles dépend de nombreux facteurs, tels que la nature des atomes impliqués, la présence de groupes fonctionnels réactifs et les conditions réactionnelles. Il est difficile de donner une explication générale pour toutes les réactions nucléophiles et électrophiles, car elles sont très diverses et dépendent du contexte spécifique de la réaction [11].

Cependant, la charge de Mulliken peut être utilisée pour évaluer la réactivité des atomes dans une molécule lors de réactions nucléophiles ou électrophiles. Les atomes avec une

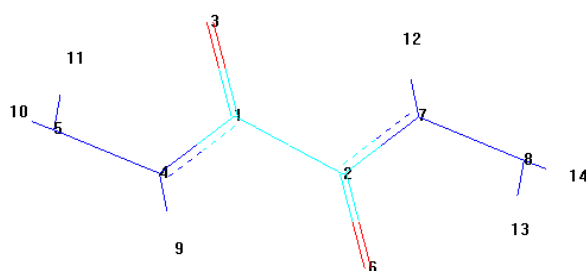
charge partielle positive élevée (cations) sont généralement plus électrophiles et sont plus susceptibles d'être attaqués par des nucléophiles. De même, les atomes avec une charge partielle négative élevée (anions) sont généralement plus nucléophiles et sont plus susceptibles d'attaquer des électrophiles [11].

La distribution de charge Mulliken à travers une molécule peut être utilisée pour prédire l'éventuelle centrale d'adsorption. Pour les inhibiteurs de corrosion, plus la charge négative est grande, plus sa capacité à donner des électrons est grande. Les régions les plus chargées négativement sont les centres d'adsorption les plus probables. Les charges de Mulliken et leur numérotation pour chaque inhibiteur de corrosion étudié sont répertoriées dans le tableau III.3 et la Figure III.4, respectivement. A partir des valeurs listées dans le tableau mentionné, on peut voir que les sites les plus favorables à l'interaction entre l'EDH et la surface métallique sont les atomes suivants: N5 et N8, car ces atomes ont une charge négative plus importante, suggérant que ces centrales actives avec des charges en excès peuvent agir comme un réactif nucléophile. Pour le MTO, les atomes N5, N6, C13 et C14 possèdent les charges négatives les plus élevées par rapport aux autres atomes ce qui indique la grande tendance de ces atomes à participer à l'attaque nucléophile avec le métal déficitaire en électrons.

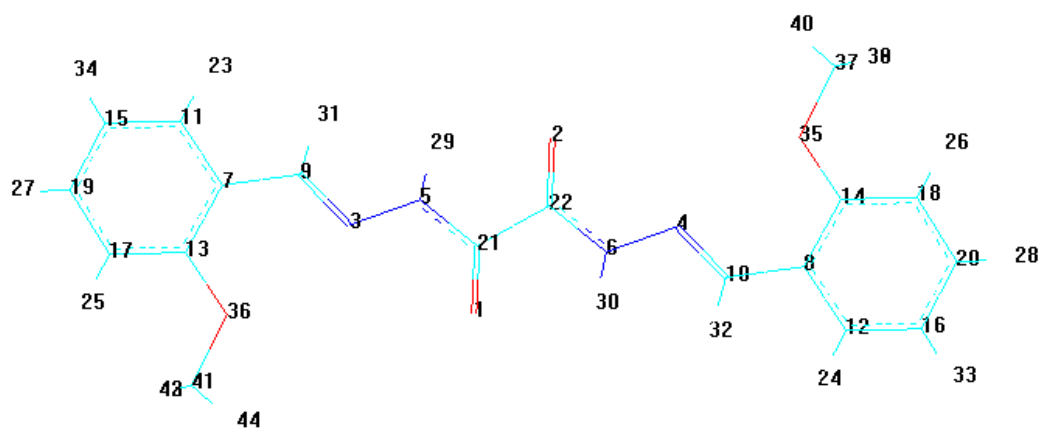
**Tableau III.3:** Les charges Mulliken des inhibiteurs de corrosion étudiés, calculées en phase liquide au niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G++.

EDH		MTO	
Atome	Charge Mulliken	Atome	Charge Mulliken
C1	0.3212	O1	-0.6051
C2	0.3212	O2	-0.6051
O3	-0.6168	N3	0.3127
N4	0.3462	N4	0.3127
N5	-0.0506	N5	-0.1595
O6	-0.6168	N6	-0.1595
N7	0.3462	C7	0.3608
N8	-0.0506	C8	0.3608
-	-	C9	0.0987
-	-	C10	0.0987
-	-	C11	-0.8241
-	-	C12	-0.8241

-	-	C13	-0.1390
-	-	C14	-0.1390
-	-	C15	0.0137
-	-	C16	0.0137
-	-	C17	0.3829
-	-	C18	0.3830
-	-	C19	0.0435
-	-	C20	0.0435
-	-	C21	0.4357
-	-	C22	0.4357
-	-	O35	-0.3157
-	-	O36	-0.3157
-	-	C37	0.3954
-	-	C41	0.3954



EDH



MTO

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

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

Les paramètres SAR ont été obtenus et résumés dans le tableau 4.

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

Les paramètres SAR	EDH	MTO
$\alpha$	10.02	37.12
LogP	-2	-1.17
V	378.44	1042.43
S	272.94	623.74
EH	-21.34	-9.93

La polarisabilité ( $\alpha$ ) mesure le changement de la distribution électronique de la molécule par rapport au champ électrique appliqué.<sup>19</sup> Lorsque la polarisation augmente, la valeur moléculaire intrinsèque augmente ce qui facilite l'adsorption de la molécule dans la surface métallique [12]. Selon les résultats du tableau III.4, la polarisabilité ( $\alpha$ ) de MTO est supérieure à celle d'EDH, ce qui implique une excellente corrélation avec les potentiels d'inhibition précédemment rapportés.

Le coefficient d'hydrophobicité (Log P) est un paramètre important pour mesurer l'efficacité anticorrosion d'une molécule. Lorsque l'hydrophobicité augmente, la solubilité dans l'eau de la molécule diminue. Par conséquent, le transport électronique vers la surface métallique devient plus lent et l'adsorption de la molécule d'inhibiteur dans la surface métallique sera faible [12]. Comme le montre le tableau 4, (Log P) a augmenté comme suit : EDH < MTO, ce résultat n'est pas en bonne coïncidence avec les résultats expérimentaux.

L'énergie d'hydratation (HE) d'une molécule mesure le degré de dissolution. Des valeurs négatives de l'énergie d'hydratation (HE) indiquent une dissolution exothermique. L'augmentation de l'énergie d'hydratation (HE) entraîne l'augmentation de l'efficacité de la molécule [12]. Concernant les données (HE) répertoriées dans le tableau 3, la tendance de ce paramètre suit l'ordre : MTO > EDH, ce qui valide les résultats expérimentaux.

Plus la surface (SA) des molécules d'inhibiteur est grande, plus la surface adsorbée par contact est grande et plus l'efficacité de l'inhibiteur est satisfaisante [12]. Comme on peut le

voir dans le tableau 4, la surface (SA) de MTO est plus grande que celle d'EDH, ce qui peut entraîner une couverture de surface plus élevée et donc conduire à une efficacité d'inhibition plus élevée. Ce résultat est en excellente corrélation avec les résultats expérimentaux.

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 [12]. L'efficacité d'inhibition passe à des valeurs plus élevées lorsque le volume moléculaire augmente en raison de l'amélioration de l'écart de contact entre la molécule et la surface. Une comparaison des valeurs de volume moléculaire (V) à travers les structures a révélé l'ordre:  $MTO > EDH$ . Par conséquent, l'ordre d'efficacité d'inhibition serait préférentiellement tel que  $MTO > EDH$ , ce qui est bien cohérent avec les données expérimentales d'efficacité d'inhibition rapportées précédemment.

---

## Références

- [1] A. H. Ahmed, M. El-Sayed Sherif, S. Hany Abdo, E. S. Gad, ACS Omega 2021, 6, 14525-14532.
- [2] M. El-Sayed Sherif, A. H. Ahmed, Crystals, 2021, 11, 1516.
- [3] G. Mahmoudzadeh, R. Ghiasi, H. Pasdar, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2019, 93, 2244-2249.
- [4] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, A. Abdellaoui, Z. Rais, M. Filali Baba, M. Chaouch, O. Karzazi, A. Lahkimi and M. Taleb, JMES, 2017, 8, 1328-1339.
- [5] Y. Chen, Z. Chen and Y. Zhuo, Materials, 2022, 15, 4218.
- [6] M. Dehdab, M. Shahraki and S. M. Habibi-Khorassani, Amino Acids, 2016, 48, 291-306.
- [7] A. Dutta, K. S. Saha, P. Banerjee and D. Sukul, Corros. Sci., 2015, 98, 541-550.
- [8] I. Lukovits, E. Kalman and F. Zucchi, Corrosion, 2001, 57, 3-8.
- [9] K. Ramya, K. K. Anupama and K. M. Shainy, Egypt. J. Petrol., 2017, 26, 421-437.
- [10] A. Lesar and I. Milosev, Chem. Phys. Lett., 2009, 483, 198-203.
- [11] P. M. Nouri, M. M. Attar, Bull. Mater. Sci., 2015, 38, 499-509.
- [12] 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. C. Handy, J. Chem. Phys. 1998, 109, 6264.

# **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 discussions permettent de conclure :

- Les descripteurs de réactivité globale, y compris le moment dipolaire, le gap énergétique, la dureté et la mollesse, corrélient l'efficacité d'inhibition expérimentale.
- Les paramètres SAR incluant la surface, l'énergie d'hydratation et le volume valident l'ordre de l'efficacité d'inhibition rapporté expérimentalement alors que le coefficient de partage Log P ne valide pas cet ordre.
- 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.