

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1
Faculté des sciences
Département de physique



Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de
Master en Physique
Option : Nanophysique

Thème :

**Dèsigne moléculaire à base de calculs ab-initio d'une
molécule organique pour la protection contre la corrosion**

Présenté par :

Kadri Yousra

Nana Khaoula

Soutenu le 12/07/2023 devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------|-----|-------------|--------------|
| Lafane Slimane | MRT | CDTA Alger | Président |
| Lasloni Warda | MCB | USDB | Examinatrice |
| Belkada Rachid | DR | CRTSE Alger | Encadreur |
| Hassein-Bey Abdelkader | MCB | USDB | Co-Encadreur |

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie Dieu qui m'a donné la force pour réaliser ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements et ma grande gratitude à Monsieur Belkada Rachid, qui m'a encadrée durant la période de préparation de mon mémoire de Master2, de m'avoir donné de son temps et de son expérience pour accomplir ce mémoire. Je lui suis reconnaissante pour son encouragement et sa confiance.

J'exprime un remerciement notamment à mon Co-Encadreur Monsieur Hassain bey Abdelkader, qui malgré ses nombreuses occupations, a accepté de prendre en charge ma supervision. Je le remercie pour son attention qu'il a portée en tous moments sur mes travaux, pour ses conseils avisés et pour son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce mémoire.

J'exprime un remerciement particulier aux chercheurs, ingénieurs et techniciens du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) de m'avoir accueillie.

Mes remerciements vont également à Madame Laslouni Warda, Maitre de Conférence à l'université Blida1 de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je remercie également Monsieur Lavane Slimane, Maitre de Recherche à CDTA, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand remerciement à ma collègue à Hadj Ikram, qui m'apporter son aide et ses encouragements et ses conseils précieux.

DÉDICACE

*D'un sentiment plein d'amour, de sincérité et fidélité, je
dédie ce modeste Travail :*

A mon père « Mohamed » :

*Qui m'a toujours soutenu et encouragé pendant les
moments les plus difficiles de ma vie*

A ma mère « BAKHTA BOUABDALLAH » :

*Pour son profond amour, sa tendresse, sa douceur et son
sourire magique représente le soleil qui illumine chaque
instant de ma vie.*

*A mes chères frère « DJAMEL » et « BOUBAKER » et
« ILYAS » et ma seule sœur « SORAYA »*

*Toute leur souhaitant une longue vie, une bonne chance et
bonne santé.*

*Tous nos remerciements aux professeurs qui nous accompagné dans ce
travail*

A mon binôme « Khaoula Nana » :

*Merci pour votre patience, merci pour tout, que dieu vous
protège.*

*A mes plus proches « radia boutaig / Aissi sicilia / Boubtana
imene / Mansouri rania / chaïma sadaoui »*

Yusra

DÉDICACE

*A tous ceux que nous aimons,
A tous ceux qui nous aiment,
Ce mémoire vous est dédié*

Khaoula

Abstract

Metal corrosion is a significant natural challenge, causing degradation of a metal or its characteristics due to chemical or electrochemical reactions with its environment.

As part of this research, we conducted a theoretical study using the DFT density function to analyze the relationship between structure and reactivity of various triazole phosphonate derived inhibitors, evaluating their inhibitory effectiveness to identify potential adsorption sites involved in the inhibition mechanism of steel corrosion.

Résumé

La corrosion des métaux est un défi naturel important, provoquant la dégradation d'un métal ou de ses caractéristiques en raison de réactions chimiques ou électrochimiques avec son environnement.

Dans le cadre de cette recherche, nous avons mené une étude théorique utilisant la fonction de densité DFT pour analyser la relation entre la structure et la réactivité de divers inhibiteurs dérivés du triazole phosphonate, évaluant leur efficacité inhibitrice pour identifier les sites d'adsorption potentiels impliqués dans le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier.

المخلص :

يعد تآكل المعادن تحديا طبيعيا كبيرا ، حيث يتسبب في تدهور المعدن أو خصائصه بسبب التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية مع بيئته.

وكجزء من هذا البحث ، أجرينا دراسة نظرية باستخدام وظيفة الكثافة لتحليل العلاقة بين الهيكل والتفاعل من مختلف مثبطات فوسفونات تريازول المشتقة ، وتقييم فعاليتها المثبطة لتحديد مواقع الامتزاز المحتملة المشاركة في آلية تثبيط تآكل الصلب.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I :Etude bibliographique | 3 |
| I.La corrosion | 4 |
| I.1.Introduction | 4 |
| I.2. Définition de la corrosion | 4 |
| I.3.Mécanisme de corrosion | 4 |
| I.4. Corrosion du métal en milieu acide | 5 |
| I.5. Différents processus de corrosion | 5 |
| a. Corrosion chimique | 5 |
| b. Corrosion électrochimique | 5 |
| c. Corrosion bactérienne | 6 |
| I.6. Différentes formes de corrosion | 6 |
| a. Corrosion généralisée | 6 |
| b. Corrosion localisée | 6 |
| b.1. Corrosion galvanique ou bimétallique | 6 |
| b.2. Corrosion par piqûre | 7 |
| b.3. Corrosion inter granulaire | 7 |
| b.4. Corrosion érosion | 8 |
| b.5. Corrosion sous contrainte | 8 |
| b.6. Corrosion caverneuse | 8 |
| II. La protection | 9 |
| II.1. Protection par revêtement | 9 |
| II.2. Protection par les inhibiteurs | 9 |
| II.3. Propriétés | 9 |
| II.4.Classes d'inhibiteurs | 10 |
| a. Les inhibiteurs minéraux | 10 |

| | |
|--|----|
| b. Les inhibiteurs organiques..... | 10 |
| II.5. Mécanismes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion..... | 10 |
| II.6. Types d'adsorption | 11 |
| a. Adsorption physique | 11 |
| b. Adsorption chimique | 11 |
| II.7. Adsorption isotherme..... | 11 |
| III. Systèmes étudiés..... | 12 |
| | |
| Chapitre II: Méthodes de calcul théorique | 14 |
| I.1. Introduction | 15 |
| I.2. Bases de la chimie quantique | 15 |
| I.3. Équation de Schrödinger | 15 |
| a. Approximation de Born-Oppenheimer | 16 |
| b. Principe d'exclusion de Pauli..... | 17 |
| c. Approximation de Hartree (approximation orbitale) | 17 |
| d. Déterminant de Slater | 18 |
| I.4. Théorie de Hartree-Fock (HF) | 18 |
| I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 20 |
| a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn | 20 |
| b. Équations de Kohn-Sham..... | 21 |
| I.6. Valeurs approximatives utilisées dans DFT | 21 |
| a. Approximation de la densité locale (LDA) | 21 |
| b. Approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 22 |
| I.7. Fonction hybride..... | 23 |
| I.8. Les fonctionnelles adoptées | 23 |
| a. La fonctionnelle B3LYP..... | 23 |
| b. La fonctionnelle CAM-B3LYP..... | 24 |
| c. La fonctionnelle PBE1PBE | 24 |

| | |
|---|--------|
| Chapitre III : Résultat et discussion | 25 |
| Introduction | 26 |
| I. Détails des calculs | 26 |
| II. Les propriétés électroniques du système | 27 |
| 1. Les descripteurs de réactivité | 28 |
| 1.1. Les descripteurs de réactivité globaux | 28 |
| 1.2. Les descripteurs de réactivité locaux : La fonction de Fukui ($f(r)$) | 29 |
| III. Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières (FMO) et du Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP) | 30 |
| 1. Orbitales frontières HOMO et LUMO | 30 |
| 2. Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP) | 35 |
| IIII. Analyse des descripteurs de réactivité | 37 |
| 1. Descripteurs de réactivité moléculaire globale | 37 |
| 2. Descripteurs de réactivité moléculaire locale | 40 |
| Conclusion générale | 46 |

Liste des figures de chapitre I :

Figure 1 :Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur.....6

Figure 2 : Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.....7

Figure 3 :par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr₁₈Ni₁₀.....7

Figure 4 :corrosion feuilletant d'une canalisation en allié d'aluminium véhiculant de l'eau.....7

Figure 5 :Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.....8

Figure 6:Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux.....8

Figure 7 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.....8

Figure 8 : Structures des dérivés de triazole.....13

Liste des figures de chapitre III :

Figure 1 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la molécule SATP et SATP-OH et les géométries optimisées, calculées au niveau CAM-B3LYP/6-311G+(d,p) en phase solvaté (H₂O).....32

Figure 2 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la molécule B ATP et B ATP-OH et les géométries optimisées, calculées au niveau CAM-B3LYP/6-311G+(d,p) en phase solvaté (H₂O).....33

Figure 3 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la molécule PB ATP et PB ATP-OH et les géométries optimisées, calculées au niveau CAM-B3LYP/6-311G+(d,p) en phase solvaté (H₂O).....34

Figure 4 : Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP) pour les six molécules en phase solvaté (H₂O).....36

Liste des tableaux de chapitre III :

Tableau 1 : Géométrie et nomenclature des molécules du groupe 1 et groupe 2.....26

Tableau 2 :les indices de réactivité moléculaire globale pour les molécules du groupe 1 et du groupe 2 en phase gazeuse et solvaté et en eV et le pourcentage de leur efficacité inhibitrice expérimentale.....39

Tableau 3 : Indice de Fukui calculé avec l'analyse NBO et les charges Hirshfeld (CM5) pour les molécules SATP et SATP-OH.....40

Tableau 4 :Indice de Fukui calculé avec l'analyse NBO et les charges Hirshfeld (CM5) pour les molécules BATP et BATP-OH.....41

Tableau 5 :Indice de Fukui calculé avec l'analyse NBO et les charges Hirshfeld (CM5) pour les molécules PBATP et PBATP-OH.....42

Tableau 6 : Un récapitulatif sur les sites les plus favorables aux attaques nucléophile et électrophile des six molécules inhibitrices en utilisant le double descripteur Δf43

Introduction générale

L'acier est l'un des métaux les plus courants dans les applications industrielles et est largement utilisé dans les pipelines, les équipements de construction, les usines, les ponts, les navires, le transport routier, et autres, en raison de ses bonnes propriétés mécaniques, notamment sa grande durabilité et sa résistance à la corrosion. Il est également largement disponible et peu coûteux, mais il est susceptible de subir une corrosion facilement [1].

La corrosion des métaux est un problème naturel majeur qui entraîne la détérioration d'un métal ou de ses propriétés en raison de réactions chimiques ou électrochimiques avec son environnement. Les conséquences de ce phénomène sont extrêmement coûteuses en termes de pertes matérielles et humaines [2]. Une étude menée par NACE International en 2016 a également révélé que les pertes économiques mondiales dues à la corrosion sont estimées à 2,5 billions de dollars américains, soit environ 3,4% du PIB mondial [3].

La prévention de la corrosion de l'acier a été l'objet d'une grande attention. Les chercheurs ont cherché différentes méthodes pour réduire la corrosion, que ce soit en modifiant le métal lui-même ou en modifiant l'environnement en ajoutant des composés appelés inhibiteurs, qui sont les méthodes les plus couramment utilisées. Selon l'Association nationale des ingénieurs de corrosion, les inhibiteurs sont des substances chimiques ajoutées en faibles concentrations à un milieu agressif pour réduire ou prévenir la corrosion [4]. Initialement, l'utilisation d'inhibiteurs inorganiques était largement répandue en raison de leur fort pouvoir inhibiteur. Cependant, leur impact négatif sur la santé humaine et l'environnement a conduit à leur abandon. Récemment, l'attention des chercheurs s'est tournée vers une nouvelle approche de protection des métaux contre la corrosion, connue sous le nom d'inhibiteurs organiques respectueux de l'environnement ou "inhibiteurs verts". Ces inhibiteurs, disponibles dans la nature, sont non toxiques, peu coûteux et biodégradables. Ils ont donné de bons résultats dans l'application de la corrosion de l'acier en raison de la présence de composés représentés par des molécules hétérogènes. On pense que ces molécules augmentent l'adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux, réduisant ainsi le taux de corrosion en formant un film protecteur dense à la surface du métal [5,6].

Cette recherche a été divisée en trois chapitres :

- **Le chapitre 1** : concerne l'étude théorique des aspects généraux de la corrosion et des moyens de la protéger par l'utilisation d'inhibiteurs.
- **Le chapitre 2**: présente les méthodes de calculs théoriques pour réaliser ce travail.
- **Le chapitre 3**: Dans ce chapitre, nous aborderons la discussion et l'interprétation des résultats obtenus, en expliquant en détail les calculs qui ont été effectués.

Nous concluons cette recherche en termes généraux en résumant les principaux résultats et l'efficacité de cet inhibiteur dans la prévention de l'érosion.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.LA CORROSION

I.1.Introduction

La corrosion est un processus électrochimique naturel qui altère les métaux et les alliages en présence d'environnements corrosifs tels que l'humidité et les produits chimiques. Elle engendre des pertes matérielles et des risques structurels considérables. Pour contrer ce phénomène, la protection contre la corrosion est essentielle. Elle comprend des méthodes comme les revêtements, les anodes sacrificielles et les inhibiteurs de corrosion pour préserver l'intégrité des matériaux métalliques et assurer leur durabilité dans diverses applications industrielles et infrastructurelles [1,2].

I.2. Définition de la corrosion

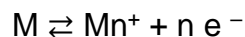
En peut exprimer la corrosion comme un endommagement superficiel des métaux ou de leurs propriétés résultant de leur interaction avec le milieu extérieur ou un endommagement résultant de l'interaction de deux substances ou plus (métal et oxygène) ou de leurs composants en présence d'un milieu auxiliaire tel que la chaleur, l'humidité ou les sels.

La corrosion est un phénomène naturel et spontané qui résulte de la transformation de métaux purs et de leurs alliages en plusieurs métaux stables tels que sulfures, oxydes, hydroxydes, etc. par des réactions chimiques ou électrochimiques avec les environnements environnants.

Selon le système international, ISO8044 est défini comme un effet mutuel physico-chimique entre un métal et le milieu environnant, entraînant une modification des propriétés caractéristiques du métal [3].

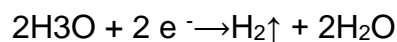
I.3.Mécanisme de corrosion

La cause de la corrosion est l'instabilité du métal et la corrosion résulte de réactions d'oxydation et de réduction, car ce type de corrosion est connu sous le nom d'électrochimique [4].

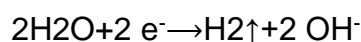


❖ Réaction de libération d'hydrogène

En milieu acide, la réaction cathodique est :

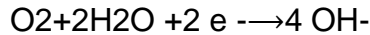
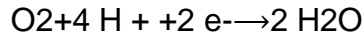


Dans le milieu basal, la réaction cathodique :



❖ Réaction de réduction d'oxygène

La réaction cathodique se produit dans le milieu basique et l'oxygène est renvoyé en fonction des réactions [4].



I.4. Corrosion du métal en milieu acide

Les milieux acides sont des environnements agressifs pour les métaux et les alliages. Dans ces milieux, le métal est dissous dans les zones d'anode par la réaction d'oxydation des atomes métalliques pour perdre des ions métalliques en solution, et la réaction de retour à la cathode dans laquelle des ions hydrogène sont libérés dans l'acide avec le développement de l'hydrogène, des solutions acides à base d'acide chlorhydrique sont utilisées pour la purification chimique en général à basse température [5], [6], [7].

I.5. Différents processus de corrosion

Selon la nature de l'environnement avec lequel le matériau interagit, la corrosion peut être classée en trois types principaux (chimique, électrochimique, bactérien)

a. Corrosion chimique

Est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique [8].

b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux [9]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

- ❖ La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [10].



- ❖ La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



c. Corrosion bactérienne

Dans ce type d'attaque les micro-organismes peuvent intervenir dans la corrosion d'une ou de plusieurs façons [11] :

- ❖ Action directe sur les taux de réaction anodique ou cathodique.
- ❖ Modification de la résistance des films métalliques par leur métabolisme ou leurs produits.
- ❖ Création de milieux corrosifs.
- ❖ Croissance et multiplication des micro-organismes avec création des cellules électrochimiques à la surface des métaux.

I.6. Différentes formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion ont été identifiées sur la base de l'image visuelle montrée sur la surface métallique :

- a. **Corrosion généralisée** : Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme sur tout point de la surface du matériau. Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse, car elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie, puisqu'elle produit une usure du matériau facilement mesurable. Il est souvent assez facile de choisir un matériau suffisamment résistant à cette forme d'attaque [12].



Figure 1 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur[33].

- b. **Corrosion localisée** : Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive " formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant. Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés :

- ❖ **b.1. Corrosion galvanique ou bimétallique**: Elle est provoquée par le couplage électrique dans un électrolyte, entre le métal attaqué et métal plus noble, ou entre toutes zones anodique et cathodique, La pénétration de la

corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique à la surface cathodique est faible [13,14].



Figure 2:Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre [33].

- ❖ **b.2. Corrosion par piqûre** : La corrosion par piqûre est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [15].



Figure 3 : par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr18Ni10 [33].

- ❖ **b.3. Corrosion inter granulaire** : Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique, les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des joints de grains [16].



Figure 4 : corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau [33].

- ❖ **b.4. Corrosion érosion** : Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [16].



Figure 5 : Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [33].

- ❖ **b.5. Corrosion sous contrainte** : La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure [17].

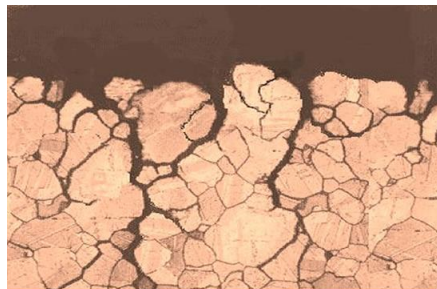


Figure 6 : Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux [33].

- ❖ **b.6. Corrosion caverneuse** : Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [18].



Figure 7 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [33].

II. LA PROTECTION

II.1. Protection par revêtement

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide des revêtements [19], qui peuvent être :

- ❖ Des revêtements métalliques (anodiques ou cathodiques)
- ❖ Des revêtements non métalliques (peintures, matières plastiques, ...)
- ❖ Des oxydes protecteurs.

II.2. Protection par les inhibiteurs

- ❖ La définition d'inhibiteur de corrosion « inhibiteur » n'est pas seule elle a de nombreuses définitions, mais la définition adoptée par la National Association de Corrosion Engainées « NACE » est un produit chimique efficace lorsqu'il est ajouté les faibles concentrations réduisent ou empêchent l'interaction du métal avec l'environnement [20].
- ❖ Sont des composés chimiques qui sont absorbés sur des surfaces métalliques pour réduire, contrôler ou prévenir la corrosion [21].
- ❖ Un inhibiteur est un composé chimique ajouté à faible concentration à un milieu corrosif, réduisant la vitesse de corrosion du métal sans affecter sa résistance mécanique, l'inhibiteur doit être stable en présence d'autres composants de milieu coûteux lors du fonctionnement de qualités à faibles concentrations et compatible avec des critères de non-toxicité et peu coûteux [22].
- ❖ Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés en raison de leur grande disponibilité, de leur faible coût et de leur bonne efficacité [23].

II.3. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères [24]. Il doit:

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- ❖ 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.

II.4. Classes d'inhibiteurs

On peut différencier les inhibiteurs selon :

- ❖ Leurs natures chimiques : minérales ou organiques.
- ❖ Le mode d'action et mécanisme d'interface : adsorption ou formation d'un film.
- ❖ Mécanisme d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes.

II.4.a. Les inhibiteurs minéraux

Connus sous le nom de composés toxiques conventionnels tels que le chromate, le phosphate et les nitrates, ils produisent la libération de gaz toxiques, ce qui affecte négativement l'environnement. Souvent utilisés en milieu neutre [23].

Les inhibiteurs inorganiques sont devenus limités et de plus en plus abandonnés en raison de son environnement toxique, du risque de cancer chez l'homme et de son coût élevé [21].

II.4.b. Les inhibiteurs organiques

Connus comme inhibiteurs verts respectueux de l'environnement qui sont produits à partir de sources renouvelables, peu coûteuses et non toxiques, ils offrent un taux élevé d'efficacité d'inhibition [25], représenté par des plantes « extraits et huiles », des médicaments, des liquides ioniques... etc [26].

Les ingrédients peuvent être facilement extraits de manière très simple, de sorte que ces produits sont compatibles avec l'homme et l'environnement [27], l'extrait de produits naturels contient de nombreuses molécules organiques qui contiennent des cycles aromatiques ou des groupes fonctionnels tels que l'hydroxyle, le carbonyle et le carboxyle comme NH_2 et CO et CHO , responsables des propriétés anticorrosion, ces composés sont absorbés sur la surface métallique pour former une couche protectrice, ce type d'inhibiteur est utilisé dans les environnements acides [28, 23, 29].

II.5. Mécanismes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion

Le principe d'action des inhibiteurs de corrosion repose sur l'adsorption directe ou indirecte de molécules inhibitrices sur la surface métallique, ce qui réduit le contact de la surface métallique avec le milieu agressif, la majorité des substances métalliques sont naturellement instables de sorte qu'elles ont tendance à réagir chimiquement, électrochimiquement avec des facteurs agressifs de l'environnement tels que $(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$, l'application d'inhibiteurs de corrosion dans des milieux corrosifs entraîne leur adsorption sur des sites actifs (zones à haute énergie) de la surface métallique après la formation d'une couche protectrice. Cette couche isole la surface métallique de l'environnement agressif et l'empêche ainsi de se corroder [25].

Le mécanisme d'adsorption de "l'énergie d'adsorption de l'inhibiteur" est déterminé par l'équation suivante [30] :

$$\Delta G_{ads}^0 = - RT \ln K_{ads} C_{solvent}$$

Où

ΔG_{ads}^0 : changement standard dans l'énergie libre de Gibbs.

$C_{solvent}$: Est la concentration molaire du solvant (dans le cas de l'eau, la valeur est toujours 55.5mol/l).

K_{ads} : Est la valeur d'équilibre constante du processus isotrope.

R : est la constante générale pour les gaz 8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

T : est la valeur absolue de la température en K.

II.6. Types d'adsorption

- a. **Adsorption physique** : Interaction électrostatique des inhibiteurs chargés avec la surface du substrat, la surface du métal chargé entraîne l'absorption des inhibiteurs à la surface du métal est considérée comme une adsorption physique directe [25].
- b. **Adsorption chimique** : L'interaction électrostatique des ions (tels que les ions halogénures dans les acides aminés) et une surface chargée négativement conduira à une adsorption indirecte, la condensation des ions à la surface du métal conduit à une surface métallique chargée négativement et augmente ainsi sa capacité à absorber les inhibiteurs de protons, ce phénomène peut se produire précisément dans un milieu acide cependant, dans le cas de surfaces métalliques à charge nulle (ZPC), aucun des cations ou anions ne peut se condenser à la surface, de sorte que l'adsorption des inhibiteurs se produira par une réaction chimique entre et la surface métallique [25] .

II.7. Adsorption isotherme

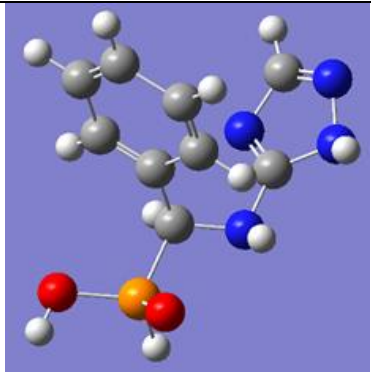
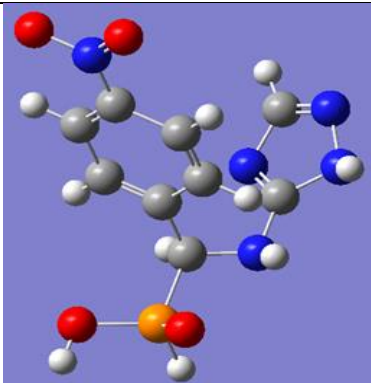
Les équations d'adsorption isotherme expliquent l'interaction de diverses molécules inhibitrices avec la surface métallique. l'inhibition de la corrosion se produit à l'aide d'un inhibiteur, où il développe des membranes protectrices causées par l'adsorption de molécules sur les surfaces métalliques, des équations isothermes ont été utilisées pour confirmer que le mécanisme d'inhibition qui se produit est le mécanisme d'adsorption, il est vraiment facile d'appliquer isotherme, ce qui permet d'extraire des informations complètes pour caractériser le système de prévention de la corrosion la température de l'adsorbé isotherme est exprimée dans l'équation avec La fraction de la surface couverte (θ) et la concentration d'inhibition (C) et la constante (K) [31] .

$$F(\theta, x) \cdot \exp(-\alpha\theta) = KC$$

III. Systèmes étudiés

Les dérivés triazoliques sélectionnés ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux en milieu aqueux naturel par des méthodes de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et d'impédance alternative. L'effet de la modification des groupes fonctionnels de certains dérivés du triazole sur leur efficacité d'inhibition a également été rapporté en utilisant une technique de perte de poids et de potentiodynamique.

Tous les triazoles testés ont été synthétisés dans le laboratoire en condensant le 3-amino 1,2,4-triazole, l'acide hypophosphoreux avec le benzylidene, le salicylalidene et le Para nitrobenzylidene[32]. Les structures des composés sont données à la figure suivante :

| Dérivés de triazole | Abbréviation | Structures des dérivés de triazole |
|---|--------------|--|
| 3-Benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate | BATP |  |
| 3-Para nitro benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate | PBATP |  |

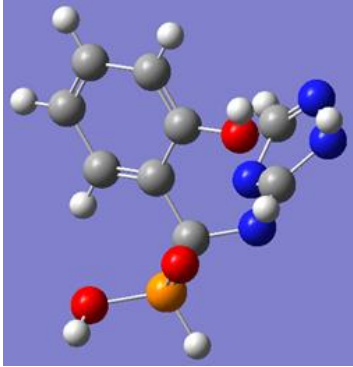
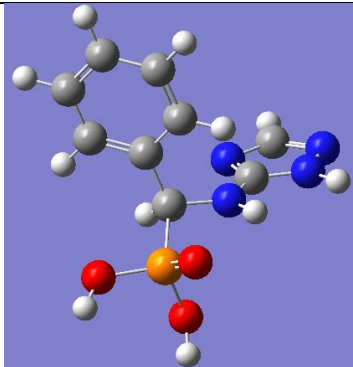
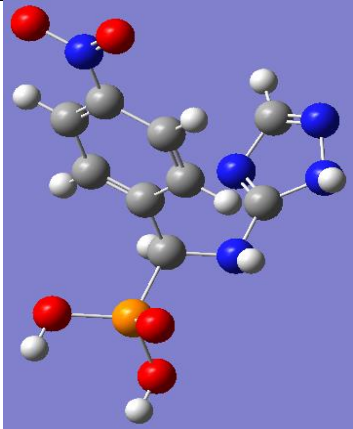
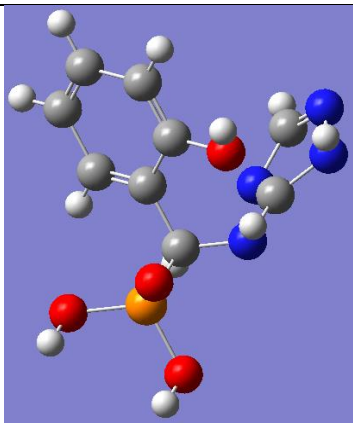
| | | |
|--|----------|--|
| 3-Salicylalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate | SATP |  |
| (((1H-1,2,4-triazol-3-yl)amino)(phenyl)methyl) acidphosphonique | BATP-OH |  |
| (((1H-1,2,4-triazol-3-yl)amino)(4-nitrophenyl)methyl) Acidphosphonique | PBATP-OH |  |
| (((1H-1,2,4-triazol-3-yl)amino)(2-hydroxyphenyl)methyl) acidphosphonique | SATP-OH |  |

Figure 8: Structures des dérivés de triazole.

Chapitre II :

Méthodes de calcul

théorique

I. Méthode de calcul théorique

I.1.Introduction

Au cours des dernières années le développement des ressources informatiques a permis au domaine de la physique et de la chimie d'évoluer considérablement en utilisant des outils informatiques dédiés à la modélisation moléculaire, cela a permis aux chercheurs de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire. La modélisation moléculaire nécessite l'utilisation de méthodes de calculs théoriques tel que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire, la mécanique quantique.

Combinant diverses méthodes de calcul théoriques comme la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la mécanique quantique, la modélisation moléculaire se distingue s'embarque dans le calcul de la géométrie de la molécule et l'appréciation de ses caractéristiques physico-chimiques. Elle a les capacités de déterminer les processus physiques et chimiques et de propose des expérimentations inédites, conduisant à un bilan analytique des résultats des expérimentations. La modélisation moléculaire vient compléter les procédures expérimentales, permettant d'évaluer de manière plus critique les phénomènes physico-chimiques à l'échelle atomique en tenant compte de l'effet électronique.

I.2.Bases de la chimie quantique

Ci-dessus, un résumé concis des concepts fondamentaux utilisés dans la théorie de la modélisation peut être trouvé. Son but est de créer une représentation cohérente du déroulement des différentes procédures.

I.3.Equation de Schrödinger

Chimie quantique, y compris l'utilisation de méthodes basées sur la résolution l'équation de Schrödinger [1] est indépendante du temps. En résolvant avec des valeurs et Vecteur de fonction

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Et

\hat{H} : hamiltonien non relativiste.

E : L'énergie totale du système.

Ψ : fonction d'onde du système.

Toutes les informations système sont contenues dans Ψ .

L'hamiltonien d'un système à n électrons et N noyaux est donné par :

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee}$$

Ou

Nouveau dollar taiwanais

T_N : Opérateurs liés à l'énergie cinétique de N noyaux.

T_e : Un opérateur lié à l'énergie cinétique de n électrons.

V_{eN} : Opérateur lié à l'énergie d'interaction électron-noyau.

V_{NN} : Opérateur lié à l'énergie d'interaction nucléaire-nucléaire.

V_{ee} : Opérateur lié à l'énergie d'interaction électron-électron.

\hat{H} Peut donc s'écrire sous la forme :

$$\hat{H} = - \sum_{K=1}^n \frac{1}{2} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^n \sum_{l>k}^n \frac{1}{r_{kl}} + \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Avec

- Le Laplacien du kième électron peut être noté ∇_k^2 .
- Les interactions électron-champ externe ne sont pas prises en compte par l'hamiltonien, et les molécules poly atomiques sont rarement soumises à un spin d'électron nucléaire.
- Résoudre exactement l'équation de Schrödinger n'est pas possible, donc Quoi qu'il en soit, certaines estimations imprécises sont nécessaires.

a. Approximation adiabatique « approximation de Born-Oppenheimer »

L'approximation de Born-Oppenheimer (BOA) (1927) [2] est basée sur le fait que la masse de l'électron est très inférieure à celle du noyau. Le principe de cette approximation consiste à séparer le mouvement du noyau de celui des électrons. Nous ignorons d'abord le mouvement du noyau par rapport au mouvement des électrons dans un réseau périodiquement rigide. Par conséquent, nous ignorons l'énergie cinétique \hat{T}_n du noyau ($\hat{T}_n = 0$) et l'énergie potentielle nucléaire-nucléaire devient une constante, que nous pouvons choisir comme nouvelle source d'énergie et l'équation de L'hamiltonien.

Qui devient

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}$$

Cette approximation consiste à simplifier la solution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans le réseau. On pourra

toujours introduire T_n et V_{n-n} plus tard pour tenir compte des vibrations de réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les vibrations de mode d'autre part.

b. Principe d'exclusion de Pauli

Les électrons sont des fermions (particules indiscernables de spin demi-entier), la fonction d'onde qui leur sont associés doivent être antisymétriques, donc doivent changer par rapport à tout arrangement de deux électrons [3].

c. Approximation Orbitale

La fonction d'onde électronique est une fonction de toutes les coordonnées électroniques du système. Si n est le nombre d'électrons, alors Ψ est une fonction à $3n$ variables spatiales exprimée par $\Psi(1, 2, \dots, n)$.

L'approximation orbitale introduite par Hartree en 1928 implique le découplage n . En étendant la fonction $\psi(1, 2, \dots, n)$ à n simple- Electronique donc :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(i)$$

Où index i spécifie la piste i .

Physiquement, cette approximation correspond au modèle des particules indépendantes où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par la densité des autres électrons et les noyaux environnants. Afin de décrire correctement l'électron, il est nécessaire d'introduire des coordonnées de spin à trois positions Coordonnées spatiales de l'électron ; le spin est de nature quantique qui n'a pas d'équivalent mécanique classique.

La fonction d'onde mono-électronique ϕ_i est constituée donc de deux parties: une partie de coordonnées spatiales $\varphi(r)$ et une partie de coordonnées de spin $\omega(s)$; ϕ_i est appelée une fonction spin-orbitale, donnée par

$$\phi_i(r, s) = \varphi(r) \cdot \omega(s)$$

La fonction d'onde $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)$ ne vérifie ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Les électrons étant des fermions (spin $+1/2$ ou $-1/2$), la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées de spin et d'espace:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = - \Psi(1, 2, \dots, n)$$

Hartree et Fock ont montré que ces principes ne sont vérifiés que si la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales: C'est le déterminant de Slater [4].

d. Déterminant de Slater

Déterminant de Slater est un outil utile dans les calculs de chimie quantique. Il est souvent utilisé pour déterminer l'énergie d'un système d'électrons dans une structure moléculaire. Le déterminant est calculé à l'aide d'une matrice de coefficients orbitaux et peut donner un aperçu de la structure électronique de la molécule. Bien que ce ne soit pas le seul déterminant utilisé dans ces calculs, c'est l'un des plus courants et il s'est avéré très efficace. Son utilisation a contribué à faire progresser le domaine de la chimie quantique et la compréhension des structures moléculaires. La distribution des électrons ne peut être entièrement décrite qu'avec l'utilisation des coordonnées de spin. L'introduction de la fonction de spin $\eta(i)$ dans la fonction d'onde spatiale produit une orbitale de spin.

$$\chi(i) = \psi(i)\eta(i)$$

Où

Un électron peut accéder à $\alpha(i)$ ou $\beta(i)$, qui sont deux fonctions de spin. Ayant n électrons dans un système donné, la fonction d'onde considérée comme la plus élémentaire prend la forme d'une multiplication des spin-orbitales.

$$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \dots \chi_n(n)$$

Le principe de Pauli [5] exige que la fonction d'onde change de signe lorsque les coordonnées des électrons i et j sont permutées, car il ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons.

La fonction d'onde peut être exprimée comme un déterminant de Slater [6] pour maintenir l'antisymétrie et tenir compte de l'indiscernabilité.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1)\chi_2(1) \cdots \chi_n(1) \\ \chi_1(2)\chi_2(2) \cdots \chi_n(2) \\ \vdots \\ \chi_1(n)\chi_2(n) \cdots \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Où

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation.

I.4. Théorie de Hartree-Fock (HF)

La théorie HF est un outil utilisé pour les systèmes à plusieurs corps sont souvent approximés à l'aide de la théorie HF, également appelée Hartree-Fock. Cette méthode reconnaît le mouvement indépendant des électrons dans le champ dérivé

du noyau d'un atome. La théorie HF est un formalisme de la mécanique quantique fréquemment utilisé dans les systèmes physiques et chimiques. Elle a la réputation d'être l'une des méthodes les plus précises. Alors que la technique du champ moyen, ou Hartree-Fock, a été largement utilisée pour étudier les systèmes atomiques et moléculaires, certains ont soulevé des inquiétudes quant à sa précision. Cette méthode, qui a servi de base aux méthodes modernes de chimie quantique, consiste à supprimer du texte à des intervalles aléatoires. Il est difficile d'évaluer indépendamment le comportement des électrons dans un système moléculaire, car leurs actions ont tendance à être en corrélation les unes avec les autres. En fait, le mouvement d'un électron est étroitement lié à la présence et au comportement d'autres électrons. Une seule particule se déplaçant à l'intérieur est au centre de l'approximation HF. Il est important de considérer d'autres particules, car leur présence peut affecter le potentiel moyen [7] [8]. La séparation de l'hamiltonien nous permet de voir l'influence des contributions à un seul électron et bi-électroniques.

L'hamiltonien peut être divisé en deux parties, une partie à un électron et une partie à deux électrons électronique.

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^n \sum_{l>k}^n \frac{1}{r_{lk}}$$

Avec

$$\sum_{k=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} = \sum_{k=1}^n h_k: \text{Partie mono-électronique.}$$

$$\sum_{k=1}^n \sum_{l>k}^n \frac{1}{r_{lk}}: \text{Partie bi-électronique.}$$

L'énergie globale d'un système mono-déterminant est composée d'un ensemble de ses termes mono-déterminants.

La bi-électronique et l'électronique partagent une équation d'énergie commune, qui peut être réarrangée si nécessaire.

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii} + \sum_{K=1}^n \sum_{l>k}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

Où $H_{ij} = \int \phi_i^*(1) H \phi_i(1) d\mathbf{v}_1$: Le champ des noyaux a un impact sur l'énergie d'un électron résidant dans l'orbitale moléculaire ϕ_i .

$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$: Les spins parallèles de deux électrons dans des orbitales moléculaires séparées donnent l'intégrale de Coulomb, qui représente leur interaction et est une conséquence directe du principe de Pauli.

$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$: L'antisymétrie de la fonction d'onde donne lieu à ce que l'on appelle l'intégrale d'échange. Ce terme unique capture toute

corrélation entre deux électrons de même spin, et il n'existe pas en mécanique classique.

Il ne tient pas compte de deux inconvénients majeurs, l'approche HF.

Les électrons avec des spins antiparallèles présentent une corrélation électronique, bien que l'insatisfaction provienne de l'introduction d'un opérateur d'échange non local.

La méthode DFT, qui est capable de corriger ces deux inconvénients, se présente comme une solution.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Propriétés de l'état fondamental dans la théorie fonctionnelle de la densité Un système de particules en interaction, exprimé seulement en fonction de la densité Électronique. La première idée de la théorie fonctionnelle de la densité dans l'histoire a été introduite dans les travaux de thomas et fermi, mais notons que la DFT est Avec l'avènement du théorème fondamental précis de Hohenberg et Kohn en 1964 Relie l'énergie de l'état fondamental à sa densité ; d'une manière unique.

a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9,10,11]. Après avoir modifié la théorie DFT proposée par Fermi et Thomas [9], dans leur article de 1964, ils énoncent ces deux théorèmes :

❖ Théorème 1

Lorsqu'un système de particules à N électrons interagit en énergie potentielle $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, externe, la propriété physique est principalement l'énergie totale de l'état fondamentale est la seule fonction ρ (fonction universelle). Ceci est vrai si et Seulement si l'état fondamental n'est pas dégénéré. La fonctionnelle $F(\rho)$ est Indépendant de $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.

L'énergie totale du système électronique s'écrit comme suit :

$$E = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Avec

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$$

❖ Théorème 2

La valeur minimale de l'énergie totale du système correspond à l'état fondamental et à la densité Particules de l'état fondamental

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = E_{\text{min}}[\rho(\mathbf{r})]$$

Où $E(\rho_0)$ est l'énergie de l'état fondamental. Ces deux théorèmes ne donnent aucune solution pratique.

En 1965, Kohn-Sham a ouvert la porte en utilisant le principe de la vibration.

b. Équation de Kohn-Sham :

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé une approche pratique de l'utilisation la théorie fonctionnelle de la densité. Premièrement, ils supposent un système imaginaire de N électrons indépendants avec une densité d'état fondamental de $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$. les expressions des énergies cinétique et potentielle de ce système imaginaire sont connues. Ils ont ensuite montré que pour ce faire, ces électrons doivent être immergés dans un potentiel extérieur effectif, qui est la première équation de Kohn Sham (K.S) $V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$

$$V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$$

Avec $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur.

Et (V_{xc}) le potentiel d'échange et corrélation :

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

I.6. Valeurs approximatives utilisées dans DFT

La théorie DFT est une théorie parfaite au stade de l'équation de Kohn-Sham exact (sauf pour l'approximation de Born-Oppenheimer et les méthodes numériques discuté plus tôt) parce que la densité électronique minimise l'énergie total est exactement la densité des systèmes d'électrons N en interaction. la DFT reste à un certain degrés pas applicable car la possibilité d'une corrélation d'échange est encore inconnue. Donc il est nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange.

Plusieurs types d'approximations existent, à savoir : l'approximation de densité local ou LDA et approximation de gradient généralisée ou GGA et méthodes dérivés qui reposent sur des méthodes non locales.

a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est la plus simple, notamment en considérant la densité électrons équivalents aux électrons dans un gaz d'électrons homogène.

Les énergies d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrivent sous forme d'approximations Sous forme de densité locale (LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation de chaque particule du gaz homogène la densité électronique $\rho(r)$ peut être considérée comme une somme de contributions échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)]$$

Avec

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3}$$

L'approximation LDA peut être formulée plus généralement en considérant le spin de l'électron dans l'expression fonctionnelle, on dit alors LSDA ou LSD approximatif (approximation de la densité de spin locale). Cette pratique a été initialement proposée par John C.

Slater (1900-1976) [12] et a permis de résoudre certains problèmes liés aux méthodes LDA, en particulier concernant les systèmes affectés par champs et systèmes magnétiques où les effets relativistes deviennent importants.

En considérant l'approximation LSDA, les énergies d'échange et de corrélation sont fonction des deux densités le spin haut ρ^\uparrow et le spin bas ρ^\downarrow peuvent s'écrire :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] d^3r$$

Pour l'énergie relative, puisque début des années 1970. Les plus anciens sont Dirac [13], Wigner [14], Von Barth et Hedin [15,16].

Ainsi, les plus détaillées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [17], et J.P. Perdew et Y. Wang [18]. Mais la fonctionnelle approchée la plus couramment utilisée est proposée par S. H. Vosko et collaborateurs [19].

Il est basé sur l'interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis pour un gaz d'électrons homogène fabriqué par Ceperley et Alder [20].

En fait, cette approximation surestime l'énergie de la liaison, donc il y a une tendance à raccourcir la longueur de la liaison. Cependant, elle fonctionne toujours et fournit de bonnes propriétés des atomes et des molécules.

b. Approximation généralisée du gradient (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [21], aussi parfois appelée méthodes non locales. prise en compte par la fonction de corrélation d'échange dépend non seulement de la densité électronique en chaque point, et son gradient $\nabla\rho(r)$.

Les fonctions d'échange et d'association EXC prennent la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$$

Où $\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ Désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons interagissant à densité non uniforme.

De nombreuses fonctionnelles ont depuis été développées pour la commutation et l'association. Les plus connues et couramment utilisées sont les fonctionnelles commutatives de Becke (B88) [22] et Perdew et Wang (PW91) [23].

Pour la corrélation, nous avons les fonctionnelles de Perdew (P86)[24], Lee, Yang et Parr (LYP)[25], entre autres. Toutes ces fonctionnalités permettent amélioration de l'estimation des énergies de liaison moléculaire, et barrière énergétique par rapport à l'approximation LDA locale.

I.7. Fonction hybride

Il convient de mentionner une autre classe de fonctionnelles commutatives et associatives dites « hybrides ». Cela implique l'utilisation de swaps Hartree-Fock complets ou partiels dans le formalisme Kohn-Sham, les termes pertinents étant maintenus constants par rapport à LDA. L'utilisation de la partie d'échange HF associée à la fonctionnelle GGA a fourni des résultats comparables à ceux de l'approximation généralisée du gradient. Le premier groupe fonctionnel de ce type a été proposé par Becke avec 50 % d'échange HF ; c'était une fonction « moitié-moitié ».

Becke a proposé la fonctionnelle comme expression des trois paramètres spécifiés par B3 et approximés à l'aide de Lee, Yang et Parr (LYP).

Dénommées B3LYP, B3P86 et B3PW91, ces fonctionnelles sont connues pour fournir d'excellents résultats et sont souvent utilisées dans l'étude des complexes organométalliques des métaux de transition. Parmi elles, la fonctionnelle B3LYP [26] se distingue comme étant l'une des plus utilisées.

I.8. Les fonctionnelles adoptées

Les bases 6-31G*, 6-31G et 3-21G ont été utilisées dans trois fonctions différentes - PBEIPBE, CAM-B3LYP et B3LYP - au cours de cette étude.

a. La fonctionnelle B3LYP

En remplaçant la fonctionnelle de corrélation de Perdew-wang par la fonctionnelle de corrélation de Lee-yang-parr [28] et en remplaçant la fonctionnelle d'échange et de corrélation LSDA par la fonctionnelle LDA de Vosk-wilk-Nusair [29], la fonctionnelle B3LYP [27] est formulé. Cette fonction hybride a été savamment modifiée en ajustant la proportion d'échange, entraînant une réduction de l'écart entre les tests G2 et la déviation chimique.

Contenant seulement 20 %, le B3LYP* fonctionnel de Reiher et son équipe [30] est hautement fonctionnel pour diverses applications - un excellent exemple étant son inclusion de 15 % d'échange HF.

b. La fonctionnelle CAM-B3LYP

CAM-B3LYP est une fonctionnelle qui peut être qualifiée de fonctionnelle.

Une nouvelle énergie de corrélation hybride d'échange a été introduite par Yanai et al (2004) dans leurs travaux sur la théorie fonctionnelle de la densité de Kohn-Feint (DFT). L'énergie est fondée sur les techniques d'atténuation de Coulomb et est un nouvel ajout au domaine.

B3LYP reçoit un coup de pouce avec CAM-B3LYP [30]. Le comportement asymptotique est ignoré à longue distance, mais l'échange exact est toujours décrit de la même manière que dans B3LYP pour les courtes distances.

CAM-B3LYP et B3LYP diffèrent principalement par la quantité d'échange Hartree-Fock qu'ils possèdent. Alors que B3LYP ne contient que 20% d'échange HF et 80% d'échange B88, la quantité d'échange HF dans CAM-B3LYP fluctue de 19% à 85% en fonction des changements de distance. En fin de compte, la fonction CAM-B3LYP contient la plus grande plage d'échange HF.

c. La fonctionnelle PBE1PBE:

Exchange représente un quart des fonctionnalités.

Chapitre III :

Résultats et discussion

Introduction

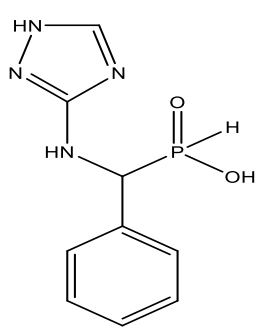
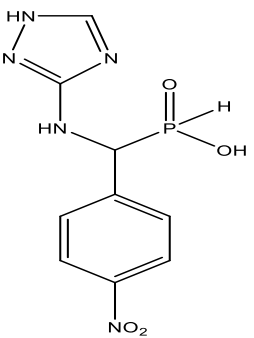
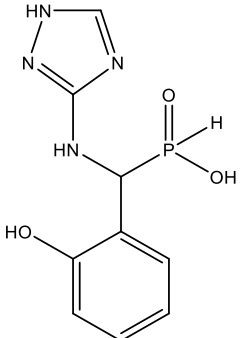
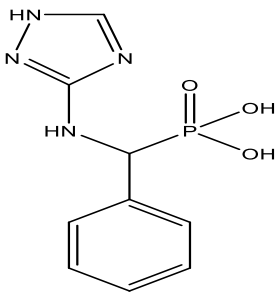
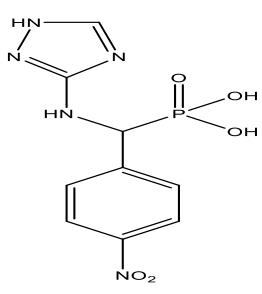
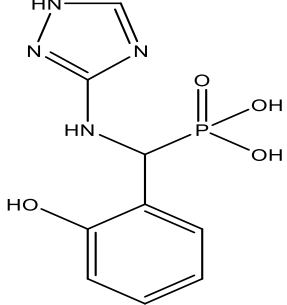
Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique à l'aide de la fonctionnelle de la densité DFT afin d'examiner la relation entre la structure et la réactivité de quelques inhibiteurs qui sont des dérivés de triazolephosphonate avec leur efficacité inhibitrice pour découvrir les sites d'adsorption susceptibles de participer dans le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier.

I. Détails des calculs

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN16 [1], en phase gazeuse et solvato en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride CAM-B3LYP [2] combinée à la base 6-311G+(d,p) avec le model de solvation CPCM[3], nous avons effectué des calculs d'optimisation et de fréquence sur la géométrie de six molécules représentées dans le tableau 1.

Nous avons sélectionné deux groupes de molécule, le premier groupe se compose de trois molécules d'inhibiteur de corrosion pour l'acier qui ont été synthétisées et testé expérimentalement dans un environnement neutre et aqueux (l'eau)[4], quant au deuxième groupe ce sont trois molécules hypothétiques qu'on a substitué l'atome H qui se trouve sur l'atome du phosphore des molécules du premier groupe avec le radical -OH

Tableau 1 : Géométrie et nomenclature des molécules du groupe 1 et groupe 2.

| Groupe 1 | | | |
|---------------------|---|--|---|
| Géométries |  |  |  |
| Nomenclature | 3-benzylidene amino 1,2,4- triazole phosphonate (BATP) | 3-Para nitro benzylideneamino 1,2,4- triazole phosphonate (PBATP) | 3-Salicylalidene amino- 1,2,4-triazole phosphonate (SATP) |
| Groupe 2 | | | |
| Géométries |  |  |  |
| Nomenclature | ((1H-1,2,4-triazol-3-yl)amino)(phenyl)methyl)ac idphosphonique (BATP-OH) | ((1H-1,2,4-triazol-3-yl)amino)(4-nitrophenyl)methyl) acidphosphonique (PBATP-OH) | ((1H-1,2,4-triazol-3-yl)amino)(2-hydroxyphenyl)methyl) acidphosphonique (SATP-OH) |

Pour le choix du niveau des calculs, des travaux théoriques antérieurs[5-6] ont montré que la fonctionnelle hybride B3LYP[7-10] combinée à la base 6-31G(d,p) qui est une base très appropriée pour l'étude des molécules organiques et polarisées donne d'excellents résultats, pour cela nous avons décidé d'utiliser la CAM-B3LYP qui tient compte des interactions à longue distance contrairement à la B3LYP, et la base 6-311G+(d,p) qui est une base beaucoup plus étendue que la 6-31G(d,p) et plus adaptée pour la suite de notre travail.

Quant au modèle de solvation notre choix s'est porté sur le model PCM [3] ce dernier place le soluté dans une cavité dans un continuum diélectrique, chaque noyau atomique de soluté est entouré par une sphère dont le rayon est égal à 1,2 fois le rayon de van der Waals de cet atome l'enchevêtrement de ces sphères fixe le volume et la région de cette cavité. Dans le cas où le solvant employé est un conducteur électrique et non plus un diélectrique (dans ce travailles inhibiteurs sont dans un milieu aqueux), il convient d'utiliser le model CPCM qui est une adaptation du model PCM et un choix convenable quand le solvant utilisé est l'eau.

Nous présenterons ensuite les descripteurs de réactivité calculés lors de notre étude et tenterons d'expliquer notre intérêt envers chacun. Mais avant ceci, nous donnerons un aperçu sur les propriétés électronique d'un système chimique.

II. Les propriétés électroniques du système

- **L'énergie de la HOMO (E_{HOMO})**

L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée E_{HOMO} est une mesure de la tendance d'une molécule à céder ses électrons.

- **L'énergie de la LUMO (E_{LUMO})**

L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée E_{LUMO} donne des informations sur la capacité d'une molécule à accepter des électrons.

- **Le gap énergétique (ΔE)**

Le gap énergétique représente la différence entre l'énergie de la HOMO et celle de la LUMO.

$$\Delta E = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|(1)$$

- **Le potentiel d'ionisation (IP)**

Le potentiel d'ionisation IP représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un état lié à une séparation infinie. Selon le théorème de Koopmans[10], nous avons :

$$IP = -E_{HOMO}(2)$$

- **L'affinité électronique (EA)**

L'affinité électronique EA d'un système neutre est l'énergie obtenue en fixant un électron supplémentaire, générant ainsi l'anion correspondant. Selon le théorème de Koopmans [11] cette énergie s'écrit comme suit :

$$EA = -E_{LUMO}(3)$$

- **Le transfert d'électrons (ΔN)**

Le nombre d'électrons transférés a été calculé selon la formule suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}(4)$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} représentent respectivement l'électronégativité absolue du métal (Fe) et de la molécule inhibitrice ; η_{Fe} et η_{inh} sont la dureté absolue du fer et de la molécule inhibitrice respectivement. L'électronégativité du fer ainsi que sa dureté sont prises dans la littérature comme suit $\chi_{Fe} = 7eV$ et $\eta_{Fe} = 0eV$ pour un bulk de fer [12-13].

En réalité la valeur de 7eV correspond à l'énergie de Fermi du fer dans le modèle du gaz d'électrons libres. L'interaction électron-électron étant négligée, l'utilisation de cette valeur comme χ_{Fe} est conceptuellement erronée, pour cela des chercheurs indiquent que la fonction de travail $\Phi_{Fe} = 4.82eV$ (de la surface métallique plane la plus stable Fe (110)) est une mesure appropriée de son électronégativité et qu'elle doit être utilisée avec sa dureté absolue pour estimer le ΔN comme indiqué ci-dessous [14-16] :

$$\Delta N = \frac{\Phi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}(5)$$

- **Le moment dipolaire (μ_i)**

Le moment dipolaire [16] est un paramètre électronique important qui résulte de la distribution non uniforme des charges sur les différents atomes de la molécule et est décrit par l'équation :

$$\mu_i = -\left(\frac{dE}{dF_i}\right)_0(6)$$

II.1. Les descripteurs de réactivité

II.1.1 Les descripteurs de réactivité globaux

Les indices de réactivité globaux [18-23] sont des grandeurs aidant à comprendre le comportement d'un système dans son ensemble, dans ce qui suit, nous allons définir les indices globaux utilisés pour l'étude de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs de corrosion.

- **L'électronégativité (χ)**

Selon Pauli, l'électronégativité représente la mesure de la puissance d'un atome dans une molécule, à attirer les électrons vers lui. Une définition dynamique de l'électronégativité est de considérer l'électronégativité comme un potentiel.

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V(x)} = -\mu(7)$$

Sous l'hypothèse que l'énergie totale est une fonction finie et dérivable par rapport au nombre d'électrons, nous obtenons :

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V(x)} \cong \frac{E_{N_{0+1}} - E_{N_{0-1}}}{2} = \frac{(E_{N_{0-1}} - E_{N_0}) + (E_{N_0} - E_{N_{0+1}})}{2} = \frac{IP + EA}{2}(8)$$

x: Variable générale de coordonnées de spin.

- **Le potentiel chimique (μ)**

Le potentiel chimique en DFT, mesure la tendance des électrons à s'échapper d'un système. Le mouvement des électrons est influencé par cette grandeur, puisque ces derniers ont tendance à se déplacer des régions de plus fortes aux plus faibles valeurs de potentiel chimique, jusqu'à atteindre l'équilibre et que cette grandeur devienne constante dans tout l'espace. Celui-ci est représenté comme étant le concept négatif de l'électronégativité.

$$\mu = -\chi = -\frac{IP + EA}{2}(9)$$

- **La dureté chimique (η)**

La dureté chimique représente la résistance envers la distorsion ou la polarisation du nuage électronique, sous une petite perturbation de réaction chimique

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{V(x)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V(x)}(10)$$

Il est important de noter que nous considérons les dérivées de ces grandeurs à potentiel externe constant, ce qui signifie que leurs variations sont analysées pour une position fixe des noyaux, et en appliquant le même raisonnement que pour l'électronégativité et le potentiel chimique, nous aboutissons à l'équation suivante :

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}(11)$$

II.1.2 Les descripteurs de réactivité locaux : La fonction de Fukui ($f(r)$) :

Les indices de réactivité locaux sont utiles pour différencier la réactivité des atomes au sein d'une molécule. Ils aident à prédire et comprendre les mécanismes réactionnels, en particulier dans la sélectivité du site d'attaque qu'on appelle

régiosélectivité. La densité électronique $\rho(r)$, la fonction de Fukui [24-25] $f(r)$ est une fonction de réponse de type local.

Elle est principalement associée à la réponse de la fonction de densité d'un système au changement du nombre d'électrons (N) sous la contrainte d'un potentiel externe constant $V(r)$

$$f(r) = \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right)_{V(r)} \quad (12)$$

Pour étudier la réactivité au niveau atomique, nous utilisons cependant une méthode plus pratique de calcul des fonctions $f(r)$. Nous avons trois types de fonctions de Fukui condensées pour un atome k dans une molécule, l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion nécessite le calcul des indices suivants seulement

$$f_k^+ = q_{k(N+1)} - q_{k(N)} \quad \text{Pour une attaque nucléophile (13)}$$

$$f_k^- = q_{k(N)} - q_{k(N-1)} \quad \text{Pour une attaque électrophile (14)}$$

$$f_k^0 = \frac{q_{k(N+1)} - q_{k(N-1)}}{2} \quad \text{Pour une attaque radicalaire (15)}$$

$q_{k(N)}$: Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_{k(N+1)}$: Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_{k(N-1)}$: Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique

Les valeurs des indices de Fukui dépendent intrinsèquement du schéma de partitionnement des charges ainsi que de la méthode de chimie quantique et de l'ensemble de bases utilisées pour les calculs de structures électroniques.

Nous avons utilisé des charges de type Hirshfeld (CM5)[26] que nous avons obtenu par un calcul d'analyse NBO. Dans plusieurs articles de la littérature une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site de la molécule.

III. Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières (FMO) et du Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP)

III.1. Orbitales frontières HOMO et LUMO

Selon la théorie des orbitales frontières, la distribution électronique sur les orbitales frontières la HOMO et la LUMO jouent un rôle très important dans la compréhension

des sites d'adsorption préférés des molécules inhibitrices sur la surface métallique car la réaction des réactifs se produit principalement au niveau de ces orbitales.

Ces dernières ont été calculées et sont représentées sur la figure 1, figure 2 et figure 3 pour les six composés organiques de notre étude. Il y a lieu de noter que le vert et le marron représentent les régions qui ont la distribution la plus élevée de la HOMO et de la LUMO, la distribution minimale du HOMO et du LUMO, respectivement.

L'analyse de la distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires HOMO et LUMO montre que pour les six composés on note un recouvrement total de la HOMO pour le noyau du tétrazole et la fonction amine -NH, et un recouvrement total pour la fonction phosphonate -PO(OH)(H) dans SATP et de la liaison -PO dans PBATP-OH.

Nous remarquons un léger recouvrement de la liaison -OH et =O de la fonction phosphonate pour B ATP, PBATP et PBATP-OH, et aussi un léger recouvrement entre le carbone qui est lié à la fonction phosphonate et les 3 carbones les plus proches du noyau benzénique pour toutes les molécules à part la molécule SATP-OH qui elle a un recouvrement total sur sa structure à part la liaison -POH.

Cette constatation implique que tous ces sites réactifs sont susceptibles de fournir leurs électrons à des orbitales inoccupées des atomes Fe de la surface métallique de l'acier et ainsi contribuer aux interactions interfaciales (donneur-accepteur).

En revanche la distribution de la densité électronique de l'orbital LUMO montre qu'il y'a un complet recouvrement sur le noyau benzénique avec le groupement hydroxyle -OH et le groupement nitro -NO₂, la fonction phosphonate et la fonction amine pour toutes les molécules à part la molécule PBATP-OH seul le noyau benzénique a un recouvrement total[27].

En effet, les électrons π délocalisés de la région aromatique du triazole, les doublets électroniques libres centrés sur les hétéroatomes d'oxygène et l'azote (le phosphore n'a aucun doublet libre car il a formé cinq liaisons) ainsi que les paires d'électrons de la double liaison C=C pourraient être transférés aux atomes (ce sont des groupements caractérisés par l'effet donneur d'électrons) de la surface métallique pour former des liaisons de coordination [28].

D'autre part le groupement hydroxyle, le groupement nitro et le phényle sont des groupements très connus pour leur effet inductif attracteur en chimie organique ce qui les rend des sites à caractère accepteur d'électrons comme le suggère le recouvrement de la LUMO. Cela veut dire que dans ces régions de la molécule, l'inhibiteur accepte les électrons de l'atome Fe avec ses orbitales antis liants pour former une liaison rétro-donatrice [29].

Il est aussi possible de trouver des sites de la molécule qui peuvent agir à la fois donneur et accepteur d'électrons comme on a pu le remarquer pour la molécule SATP-OH.

Quand la molécule est complètement recouverte sur la totalité de sa structure par la HOMO ou par la LUMO cela indique que l'inhibiteur pourra s'adsorber complètement sur la surface métallique ce qui suggère que ce dernier aura probablement une efficacité inhibitrice assez bonne.

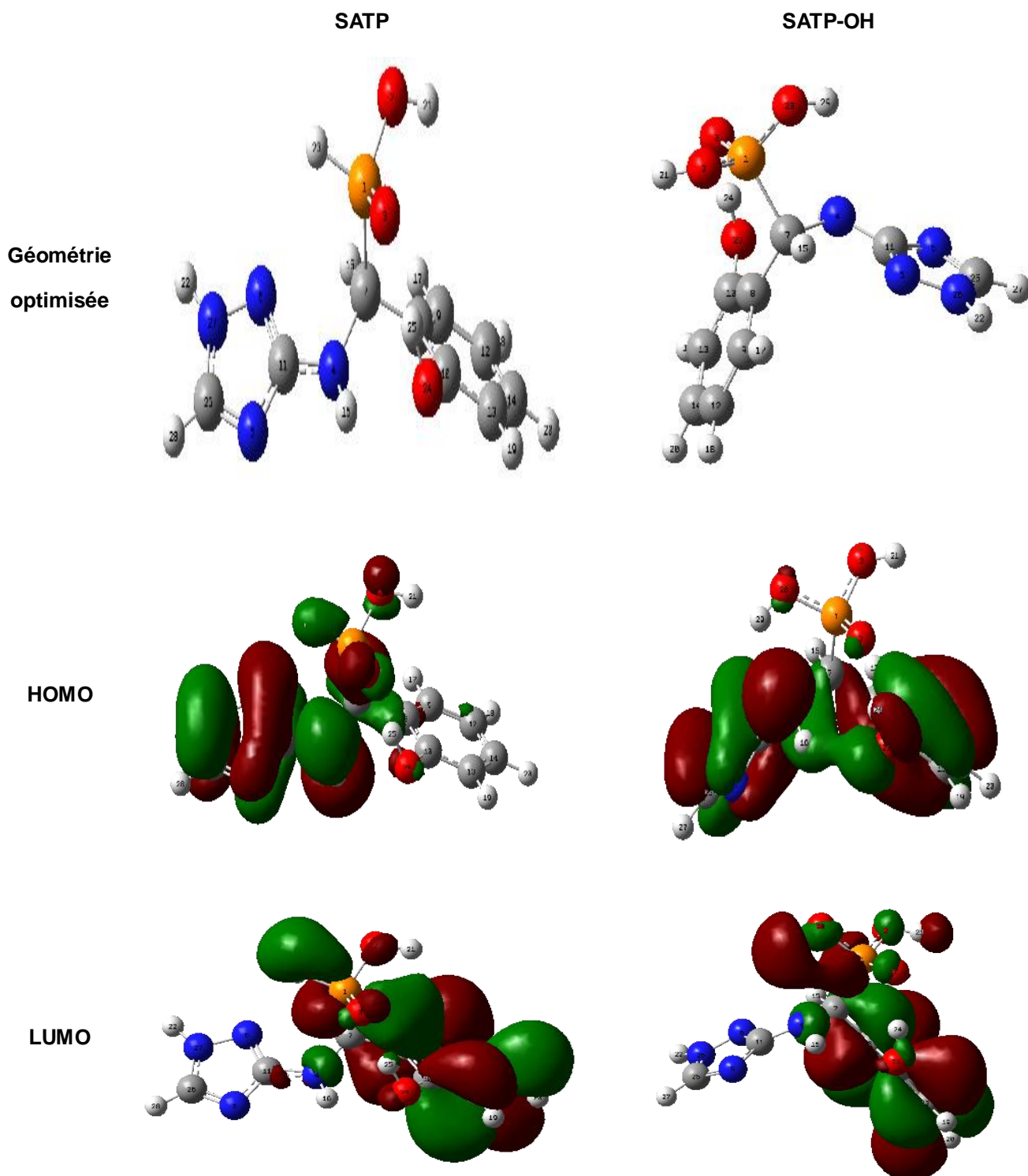


Figure 1 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la molécule SATP et SATP-OH et les géométries optimisées, calculées au niveau CAM-B3LYP/6-311G+(d,p) en phase solvaté (H₂O).

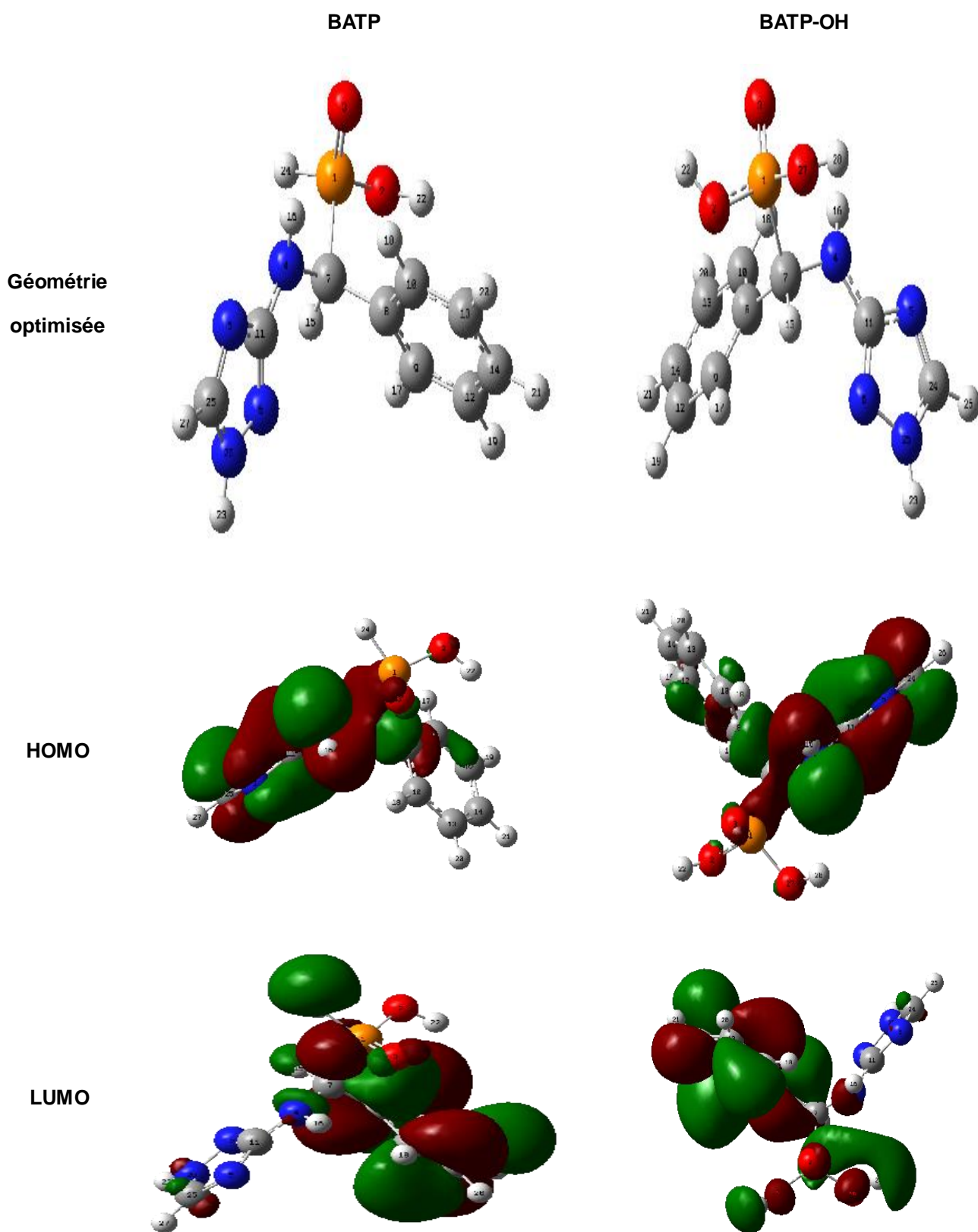


Figure 2 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la molécule BATP et BATP-OH et les géométries optimisées, calculées au niveau CAM-B3LYP/6-311G+(d,p) en phase solvée (H₂O).

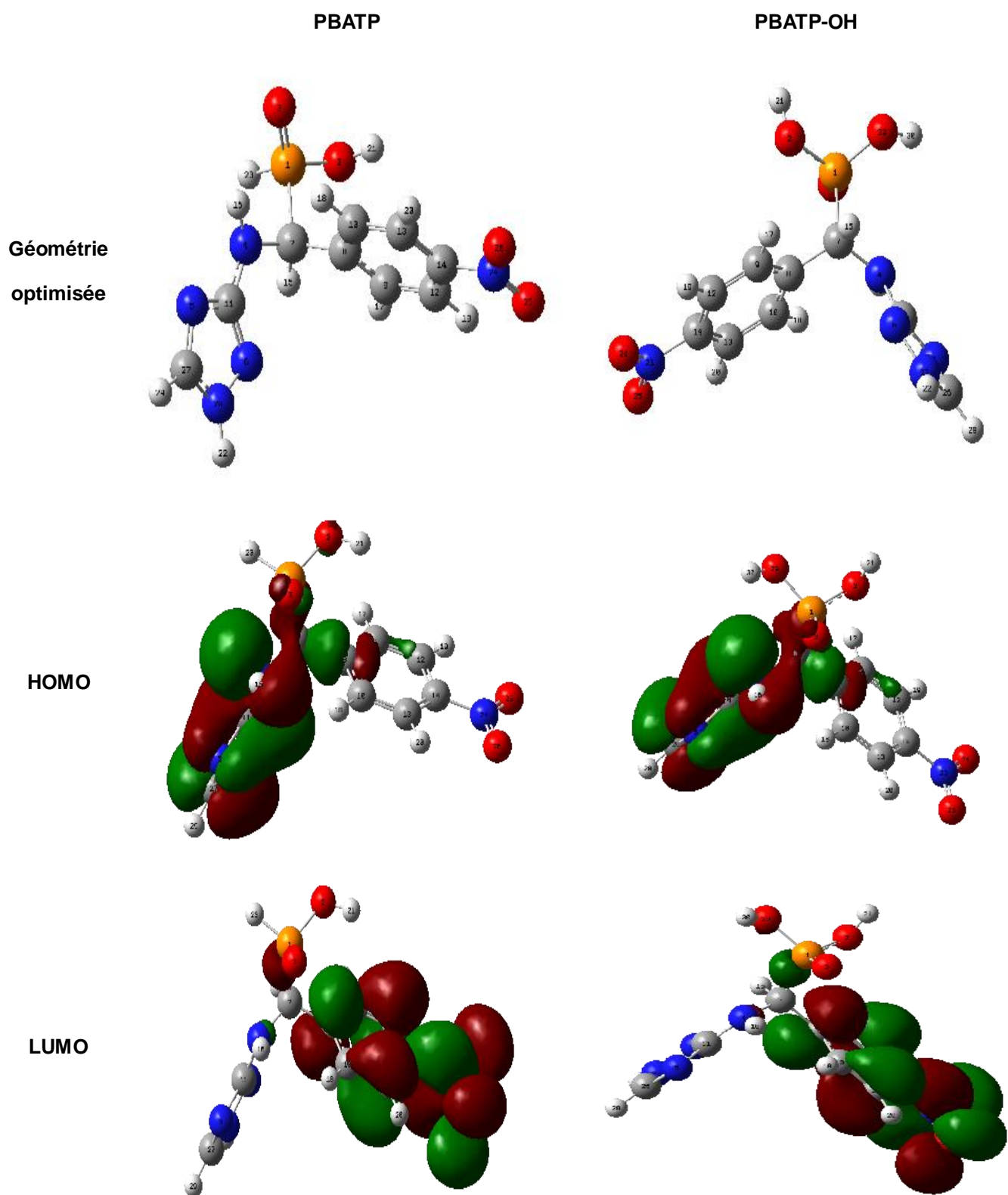


Figure 3 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la molécule PBATP et PBATP-OH et les géométries optimisées, calculées au niveau CAM-B3LYP/6-311G+(d,p) en phase solvaté (H₂O).

III.2. Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP)

La MEP est un paramètre très efficace pour étudier la réactivité des molécules. Elle permet de distinguer les régions actives susceptibles dans une molécule pour les attaques nucléophiles et électrophile et les réactions liées à l'hydrogène [30-31].

La région négative maximale qui favorise l'attaque électrophile est indiquée par la couleur rouge, quant à la région positive maximale qui favorise le site pour l'attaque nucléophile est indiqué par la couleur bleue.

L'atout de ce paramètre réside dans le fait qu'il affiche simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que le potentiel électrostatique positif, négatif et neutre(MEP) [32].

Dans la figure 4 nous présentons la MEP qui a été calculé pour les six molécules de cette étude.

Pour l'ensemble des molécules on a constaté que le -NH du noyau du triazole ainsi que le -H de la fonction phosphonate sont fortement susceptibles d'avoir une attaque nucléophile donc ils représentent la région la plus positive de la molécule.

Par ailleurs, tous les oxygènes et l'azote lié à deux atomes de carbone dans le noyau triazole dans toutes les molécules sont représentés par la couleur rouge et donc ce sont des régions favorisantes à une attaque électrophile.

On peut dire que le groupement phényle dans toutes les molécules est une région plus au moins neutre et donc elle est peu favorable de subir une attaque électrophile ou nucléophile.

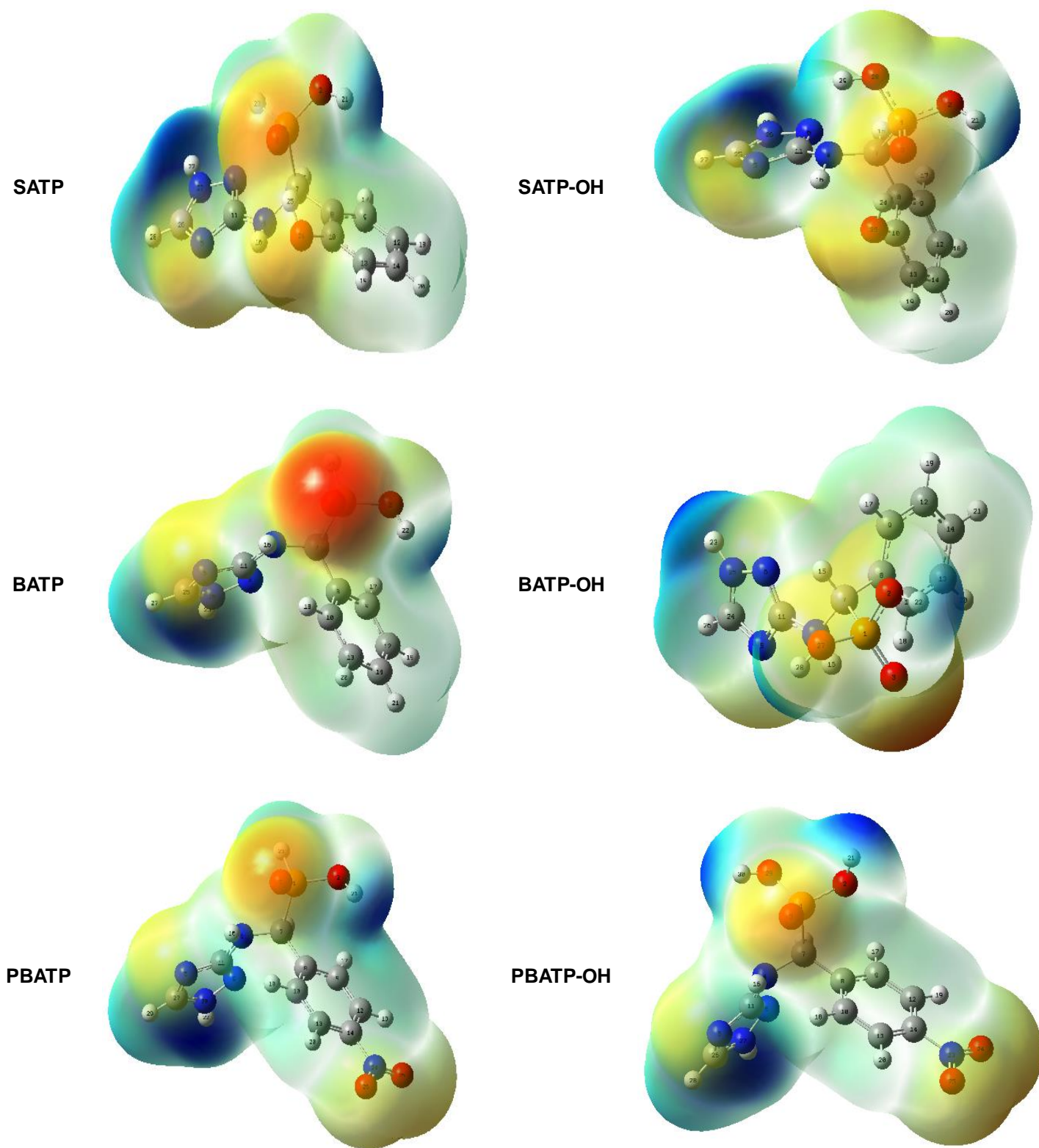


Figure 4 : Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP) pour les six molécules en phase solvaté (H_2O).

IV. Analyse des descripteurs de réactivité

IV.1. Descripteurs de réactivité moléculaire globale

les indices de réactivité globale à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO, le gap énergétique (ΔE), le potentiel d'ionisation IP, l'affinité électronique EA, l'électronégativité (χ), la dureté (η), ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés pour les systèmes étudiés des deux groupes de molécules dans les deux phases solvate et gazeuse sont rassemblés dans le tableau 2.

L'examen des valeurs de tous les descripteurs pour chaque molécule du tableau 2 montre que :

- ✓ Il n'y a pas un grand écart entre les valeurs calculées dans la phase solvaté et dans la phase gazeuse.
- ✓ Les valeurs prises en phase gazeuse augmentent quand on passe en phase solvaté pour les descripteurs qui suit : le gap énergétique (ΔE), le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), l'électronégativité (χ) et la dureté (η) pour toutes les molécules sauf pour PBATP et PBATP-OH dans le ΔE et η et BATP-OH dans η les valeurs ont plutôt diminuées.
- ✓ Les valeurs ont diminué pour la HOMO, la LUMO et la fraction d'électrons transférés (ΔN) pour toutes les molécules sauf pour PBATP et PBATP-OH dans la LUMO les valeurs ont plutôt augmenté.

Selon les chercheurs chaque descripteur de réactivité globale décrit l'efficacité inhibitrice en termes de donneur-accepteur d'électrons [27][33-35].

- ✓ Plus la valeur de la HOMO est grande plus la molécule qui lui correspond aura un caractère donneur d'électrons et donc l'efficacité inhibitrice va augmenter.
- ✓ Plus la valeur de la LUMO est petite plus la molécule qui lui correspond aura tendance à accepter les électrons et donc elle deviendra un accepteur d'électrons en l'occurrence l'efficacité inhibitrice va aussi augmenter.
- ✓ Plus le gap énergétique (ΔE) est petit plus la molécule est réactive et donc elle est moins stable ce qui lui permet d'avoir un déplacement d'électrons et donc l'efficacité va augmenter.
- ✓ Quant à l'énergie d'ionisation (IP), si la valeur est élevée elle correspond alors à une grande stabilité et à une inertie chimique de la molécule, cependant une énergie d'ionisation faible indique une grande réactivité des atomes et des molécules (et par contraste on aura une affinité électronique (EA) élevée) ce qui augmentera l'efficacité inhibitrice de celle-ci.

- ✓ L'électronégativité (χ) est la capacité d'une molécule à attirer les électrons vers elle pour former des liaisons. Il ressort du principe d'égalisation de l'électronégativité de Sanderson que le flux d'électrons se produit de la molécule ayant une faible électronégativité vers celle ayant une valeur plus élevée, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient identiques. Cela implique que si l'électronégativité est élevée la molécule est très réactive et donc moins efficace.
- ✓ La dureté (η) traduit elle aussi la stabilité de la molécule et de sa réactivité moléculaire, Sous une faible perturbation d'une réaction, la dureté chimique peut supporter la déformation ou la polarisation du nuage électronique des atomes, des ions ou des molécules. Une valeur élevée de la dureté exprime une grande stabilité et par contre plus la molécule est efficace moins elle est stable et par ailleurs sera moins dure.
- ✓ La fraction d'électrons transférés (ΔN) indiquent l'activité d'inhibition produite par la contribution des électrons, plus on a un flux d'électrons plus la molécule est réactive cela implique que l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur augmentera avec l'augmentation de la capacité de don d'électrons pour la surface métallique. Selon l'étude de Lukovit, sa valeur doit être inférieure à 3,6. Cela implique que l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur augmentera avec l'augmentation de la capacité de don d'électrons pour la surface métallique.

Le nombre positif d'électrons transférés indique que les molécules fonctionnent comme un donneur d'électrons, tandis qu'un nombre négatif d'électrons transférés indique que les molécules fonctionnent comme des donneurs d'électrons.

Dans l'ensemble des deux phases considérées on remarque que les valeurs de la HOMO, du potentiel d'ionisation (IP), de l'électronégativité (χ) et de la fraction d'électrons transférés (ΔN) attribuées aux inhibiteurs du groupe 1 sont classées par l'ordre de l'inhibiteur le moins efficace au plus efficace suivant l'ordre de l'efficacité inhibitrice trouver dans la littérature [4], celle-ci est mesurée expérimentalement par la méthode de perte de masse :



En revanche pour les descripteurs suivant : la LUMO, le gap énergétique (ΔE), l'affinité électronique (EA) et la dureté (η) nous remarquons cet ordre :



Pour le groupe 2 on a remarqué l'ordre suivant de la classification pour ces deux descripteurs ; la HOMO et le potentiel d'ionisation (IP) :



Tout comme pour la LUMO, le gap énergétique (ΔE), l'affinité électronique (EA) et la dureté (η) on trouve :



Les deux descripteurs qui restent sont l'électronégativité (χ) et la fraction d'électron transférés (ΔN) qui ont abouti au classement suivant :



Tableau 2 : les indices de réactivité moléculaire globale pour les molécules du groupe 1 et du groupe 2 en phase gazeuse et solvaté et en eV et le pourcentage de leur efficacité inhibitrice expérimentale.

| Molécule Indice | Groupe 1 | | | Groupe 2 | | |
|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | SATP | BATP | PBATP | SATP-OH | BATP-OH | PBATP-OH |
| E_{HOMO} | G :-7,748 S :-7,851 | G :-7,830 S :-8,001 | G :-8,196 S :-8,078 | G :-7,107 S :-7,213 | G :-7,114 S :-7,202 | G :-7,346 S :-7,211 |
| E_{LUMO} | G :0,267 S :0,247 | G :0,332 S :0,286 | G :-1,660 S :-1,830 | G :0,329 S :0,262 | G :0,380 S :0,259 | G :-1,376 S :-1,615 |
| ΔE | G :8,015 S :8,098 | G :8,162 S :8,287 | G :6,535 S :6,248 | G :7,436 S :7,475 | G :7,494 S :7,461 | G :5,970 S :5,596 |
| IP | G :7,748 S :7,851 | G :7,830 S :8,001 | G :8,196 S :8,078 | G :7,107 S :7,213 | G :7,114 S :7,202 | G :7,346 S :7,211 |
| EA | G :-0,267 S :-0,247 | G :-0,332 S :-0,286 | G :1,660 S :1,830 | G :-0,329 S :-0,262 | G :-0,380 S :-0,259 | G :1,376 S :1,615 |
| χ | G :3,740 S :3,802 | G :3,749 S :3,858 | G :4,928 S :4,954 | G :3,389 S :3,476 | G :3,367 S :3,471 | G :4,361 S :4,413 |
| η | G :4,008 S :4,049 | G :4,081 S :4,144 | G :3,268 S :3,124 | G :3,718 S :3,737 | G :3,747 S :3,731 | G :2,985 S :2,798 |
| ΔN | G :0,135 S :0,126 | G :0,131 S :0,116 | G :-0,017 S :-0,021 | G :0,192 S :0,180 | G :0,194 S :0,181 | G :0,077 S :0,073 |
| E% | 69.23 | 63.07 | 56.92 | / | / | / |

IV.2. Descripteurs de réactivité moléculaire locale

L'étude de la régiosélectivité des inhibiteurs de corrosion nous permet d'approfondir notre recherche pour mieux définir les sites qui rentrent dans l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique de l'acier, ils nous aident à déterminer quel atome a le plus d'affinité à accepter ou à donner des électrons.

L'indice f^+ et l'indice f^- qui possède la valeur la plus élevée nous indique le site privilégié pour une attaque nucléophile et électrophile respectivement. De plus il y'a le double descripteur $[36]\Delta f$ avec lequel on peut simultanément déterminer si le site préfère une attaque nucléophile ou électrophile :

$$\Delta f = f^+ - f^-$$

Si la valeur $\Delta f > 0$ donc le site qui lui correspond est susceptibles d'avoir une attaque nucléophile tandis que si la valeur $\Delta f < 0$ alors le site favorise l'attaque électrophile [35].

Les valeurs des indices de Fukui qui ont été calculé par l'analyse NBO dans la phase solvatée pour les molécules du groupe1 et du groupe sont représentés par couple de Molécule /Molécule-OH dans le tableau 3, tableau 4 et tableau 5 respectivement,

Les sites favorables aux attaques nucléophiles et électrophiles sont listé dans le tableau 6.

Tableau 3 : Indice de Fukui calculé avec l'analyse NBO et les charges Hirshfeld (CM5) pour les molécules SATP et SATP-OH.

| SATP | | | | SATP-OH | | | |
|-------|----------|----------|------------|---------|----------|----------|------------|
| Atome | f^+ | f^- | Δf | Atome | f^+ | f^- | Δf |
| P1 | 0,033441 | 0,037908 | -0,004467 | P1 | 0,016779 | 0,025317 | -0,008538 |
| O2 | 0,022845 | 0,012733 | 0,010112 | O2 | 0,01342 | 0,009372 | 0,004048 |
| O3 | 0,027879 | 0,017606 | 0,010273 | O3 | 0,017559 | 0,015877 | 0,001682 |
| N4 | 0,186007 | 0,008315 | 0,177692 | N4 | 0,168554 | 0,011029 | 0,157525 |
| N5 | 0,076578 | 0,006503 | 0,070075 | N5 | 0,077358 | 0,006662 | 0,070696 |
| N6 | 0,139343 | 0,006822 | 0,132521 | N6 | 0,15207 | 0,008068 | 0,144002 |
| C7 | 0,019095 | 0,015509 | 0,003586 | C7 | 0,015217 | 0,015432 | -0,000215 |
| C8 | -0,00254 | 0,089695 | -0,092235 | C8 | 0,002054 | 0,094227 | -0,092173 |
| C9 | 0,010381 | 0,113772 | -0,103391 | C9 | 0,012673 | 0,113321 | -0,100648 |
| C10 | 0,004937 | 0,046081 | -0,041144 | C10 | 0,007193 | 0,047268 | -0,040075 |
| C11 | 0,061579 | 0,004769 | 0,05681 | C11 | 0,074169 | 0,004448 | 0,069721 |
| C12 | 0,010442 | 0,062586 | -0,052144 | C12 | 0,01213 | 0,064465 | -0,052335 |
| C13 | 0,009488 | 0,110083 | -0,100595 | C13 | 0,010215 | 0,110325 | -0,10011 |
| C14 | 0,013568 | 0,137938 | -0,12437 | C14 | 0,015764 | 0,141349 | -0,125585 |
| H15 | 0,026592 | 0,015869 | 0,010723 | H15 | 0,01852 | 0,013948 | 0,004572 |
| H16 | 0,058743 | 0,008334 | 0,050409 | H16 | 0,054446 | 0,009435 | 0,045011 |
| H17 | 0,007183 | 0,056436 | -0,049253 | H17 | 0,008911 | 0,055762 | -0,046851 |
| H18 | 0,006362 | 0,036166 | -0,029804 | H18 | 0,007407 | 0,037076 | -0,029669 |
| H19 | 0,006435 | 0,054007 | -0,047572 | H19 | 0,006969 | 0,054495 | -0,047526 |
| H20 | 0,006521 | 0,065542 | -0,059021 | H20 | 0,00746 | 0,067308 | -0,059848 |
| H21 | 0,010285 | 0,010678 | -0,000393 | H21 | 0,007865 | 0,008703 | -0,000838 |
| H22 | 0,04021 | 0,003261 | 0,036949 | H22 | 0,042858 | 0,003519 | 0,039339 |
| H23 | 0,01948 | 0,023549 | -0,004069 | O23 | 0,008509 | 0,029745 | -0,021236 |
| O24 | 0,009338 | 0,029613 | -0,020275 | H24 | 0,003169 | 0,012444 | -0,009275 |
| H25 | 0,003778 | 0,012198 | -0,00842 | C25 | 0,085272 | 0,006063 | 0,079209 |
| C26 | 0,075491 | 0,005863 | 0,069628 | N26 | 0,088443 | 0,005408 | 0,083035 |
| N27 | 0,081634 | 0,004999 | 0,076635 | H27 | 0,038151 | 0,003185 | 0,034966 |
| H28 | 0,034903 | 0,003163 | 0,03174 | O28 | 0,015298 | 0,016543 | -0,001245 |
| | | | | H29 | 0,011564 | 0,009208 | 0,002356 |

Tableau 4 : Indice de Fukui calculé avec l'analyse NBO et les charges Hirshfeld (CM5) pour les molécules B ATP et B ATP-OH.

| B ATP | | | | B ATP-OH | | | |
|-------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|------------|
| Atome | f^+ | f^- | Δf | Atome | f^+ | f^- | Δf |
| P1 | 0,020045 | 0,016276 | 0,003769 | P1 | 0,014533 | 0,011788 | 0,002745 |
| O2 | 0,013621 | 0,009801 | 0,00382 | O2 | 0,010626 | 0,0076 | 0,003026 |
| O3 | 0,019984 | 0,01544 | 0,004544 | O3 | 0,019096 | 0,013178 | 0,005918 |
| N4 | 0,182529 | 0,005175 | 0,177354 | N4 | 0,174181 | 0,005377 | 0,168804 |
| N5 | 0,077986 | 0,005255 | 0,072731 | N5 | 0,078225 | 0,005061 | 0,073164 |
| N6 | 0,151549 | 0,007627 | 0,143922 | N6 | 0,153032 | 0,007438 | 0,145594 |
| C7 | 0,01595 | 0,006442 | 0,009508 | C7 | 0,015055 | 0,006367 | 0,008688 |
| C8 | 0,003091 | 0,035968 | -0,032877 | C8 | 0,002836 | 0,040117 | -0,037281 |
| C9 | 0,011874 | 0,117777 | -0,105903 | C9 | 0,012381 | 0,130519 | -0,118138 |
| C10 | 0,006778 | 0,113144 | -0,106366 | C10 | 0,007451 | 0,10447 | -0,097019 |
| C11 | 0,070627 | 0,004163 | 0,066464 | C11 | 0,073836 | 0,004 | 0,069836 |
| C12 | 0,011522 | 0,130872 | -0,11935 | C12 | 0,011721 | 0,122172 | -0,110451 |
| C13 | 0,010976 | 0,135418 | -0,124442 | C13 | 0,010854 | 0,143719 | -0,132865 |
| C14 | 0,014492 | 0,065204 | -0,050712 | C14 | 0,014712 | 0,067707 | -0,052995 |
| H15 | 0,024134 | 0,014324 | 0,00981 | H15 | 0,020889 | 0,013201 | 0,007688 |
| H16 | 0,058853 | 0,006144 | 0,052709 | H16 | 0,058135 | 0,006576 | 0,051559 |
| H17 | 0,00851 | 0,057731 | -0,049221 | H17 | 0,008515 | 0,062485 | -0,05397 |
| H18 | 0,006575 | 0,051517 | -0,044942 | H18 | 0,006124 | 0,046808 | -0,040684 |
| H19 | 0,007396 | 0,064664 | -0,057268 | H19 | 0,007357 | 0,060913 | -0,053556 |
| H20 | 0,007058 | 0,066277 | -0,059219 | H20 | 0,006899 | 0,070304 | -0,063405 |
| H21 | 0,007199 | 0,037351 | -0,030152 | H21 | 0,007214 | 0,038245 | -0,031031 |
| H22 | 0,006574 | 0,009669 | -0,003095 | H22 | 0,008322 | 0,00623 | 0,002092 |
| H23 | 0,042454 | 0,002651 | 0,039803 | H23 | 0,043048 | 0,0026 | 0,040448 |
| H24 | 0,013553 | 0,009589 | 0,003964 | C24 | 0,084804 | 0,004738 | 0,080066 |
| C25 | 0,082335 | 0,005007 | 0,077328 | N25 | 0,088657 | 0,003908 | 0,084749 |
| N26 | 0,086962 | 0,004044 | 0,082918 | H26 | 0,038133 | 0,002372 | 0,035761 |
| H27 | 0,03737 | 0,002477 | 0,034893 | O27 | 0,013038 | 0,007696 | 0,005342 |
| | | | | H28 | 0,01033 | 0,004428 | 0,005902 |

Tableau 5 : Indice de Fukui calculé avec l'analyse NBO et les charges Hirshfeld (CM5) pour les molécules PBATP et PBATP-OH.

| PBATP | | | | PBATP-OH | | | |
|-------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|------------|
| Atome | f^+ | f^- | Δf | Atome | f^+ | f^- | Δf |
| P1 | 0,019505 | 0,011053 | 0,008452 | P1 | 0,014443 | 0,008165 | 0,006278 |
| O2 | 0,012967 | 0,004164 | 0,008803 | O2 | 0,008622 | 0,00272 | 0,005902 |
| O3 | 0,019573 | 0,008248 | 0,011325 | O3 | 0,018422 | 0,007664 | 0,010758 |
| N4 | 0,178209 | 0,003318 | 0,174891 | N4 | 0,175952 | 0,003417 | 0,172535 |
| N5 | 0,078566 | 0,002999 | 0,075567 | N5 | 0,079263 | 0,003051 | 0,076212 |
| N6 | 0,153282 | 0,002845 | 0,150437 | N6 | 0,154662 | 0,002863 | 0,151799 |
| C7 | 0,015552 | 0,00542 | 0,010132 | C7 | 0,015192 | 0,005532 | 0,00966 |
| C8 | 0,001653 | 0,047762 | -0,046109 | C8 | 0,001076 | 0,048438 | -0,047362 |
| C9 | 0,011386 | 0,027252 | -0,015866 | C9 | 0,011585 | 0,027824 | -0,016239 |
| C10 | 0,006187 | 0,027418 | -0,021231 | C10 | 0,006448 | 0,027548 | -0,0211 |
| C11 | 0,072775 | 0,001201 | 0,071574 | C11 | 0,074288 | 0,001264 | 0,073024 |
| C12 | 0,009816 | 0,055374 | -0,045558 | C12 | 0,009965 | 0,055498 | -0,045533 |
| C13 | 0,009585 | 0,055434 | -0,045849 | C13 | 0,00962 | 0,055758 | -0,046138 |
| C14 | 0,010725 | 0,02872 | -0,017995 | C14 | 0,010903 | 0,028718 | -0,017815 |
| H15 | 0,023903 | 0,007965 | 0,015938 | H15 | 0,02272 | 0,007535 | 0,015185 |
| H16 | 0,058063 | 0,003514 | 0,054549 | H16 | 0,057938 | 0,003553 | 0,054385 |
| H17 | 0,007931 | 0,017668 | -0,009737 | H17 | 0,007944 | 0,017796 | -0,009852 |
| H18 | 0,006291 | 0,016754 | -0,010463 | H18 | 0,00621 | 0,016797 | -0,010587 |
| H19 | 0,006051 | 0,032012 | -0,025961 | H19 | 0,006076 | 0,032045 | -0,025969 |
| H20 | 0,005906 | 0,031964 | -0,026058 | H20 | 0,005904 | 0,032151 | -0,026247 |
| H21 | 0,006708 | 0,003419 | 0,003289 | H21 | 0,008783 | 0,003758 | 0,005025 |
| H22 | 0,043052 | 0,001515 | 0,041537 | H22 | 0,043546 | 0,001541 | 0,042005 |
| H23 | 0,013291 | 0,007866 | 0,005425 | N23 | 0,003072 | 0,153329 | -0,150257 |
| N24 | 0,00303 | 0,152852 | -0,149822 | O24 | 0,007655 | 0,218662 | -0,211007 |
| O25 | 0,007576 | 0,218184 | -0,210608 | O25 | 0,007572 | 0,218731 | -0,211159 |
| O26 | 0,007467 | 0,218143 | -0,210676 | C26 | 0,085772 | 0,003043 | 0,082729 |
| C27 | 0,084336 | 0,00301 | 0,081326 | N27 | 0,089821 | 0,002405 | 0,087416 |
| N28 | 0,088581 | 0,00236 | 0,086221 | H28 | 0,038552 | 0,00158 | 0,036972 |
| H29 | 0,038031 | 0,001563 | 0,036468 | O29 | 0,00999 | 0,005415 | 0,004575 |
| | | | | H30 | 0,008002 | 0,0032 | 0,004802 |

Tableau 6 : Un récapitulatif sur les sites les plus favorables aux attaques nucléophile et électrophile des six molécules inhibitrices en utilisant le double descripteur Δf .

| | Attaque Nucléophile | | Attaque Electrophile | |
|----------|---------------------|------------|----------------------|------------|
| | Atome | Δf | Atome | Δf |
| SATP | N4 | 0,177692 | C14 | -0,12437 |
| | N6 | 0,132521 | C9 | -0,103391 |
| | N27 | 0,076635 | C13 | -0,100595 |
| | N5 | 0,070075 | C8 | -0,092235 |
| | C26 | 0,069628 | H20 | -0,059021 |
| | C11 | 0,05681 | | |
| SATP-OH | N4 | 0,157525 | C14 | -0,125585 |
| | N6 | 0,144002 | C9 | -0,100648 |
| | N26 | 0,083035 | C13 | -0,10011 |
| | C25 | 0,079209 | C8 | -0,092173 |
| | N5 | 0,070696 | H20 | -0,059848 |
| | C11 | 0,069721 | | |
| BATP | N4 | 0,177354 | C13 | -0,124442 |
| | N6 | 0,143922 | C12 | -0,11935 |
| | N26 | 0,082918 | C10 | -0,106366 |
| | C25 | 0,077328 | C9 | -0,105903 |
| | N5 | 0,072731 | H20 | -0,059219 |
| | C11 | 0,066464 | H19 | -0,057268 |
| BATP-OH | N4 | 0,168804 | C13 | -0,132865 |
| | N6 | 0,145594 | C9 | -0,118138 |
| | N25 | 0,084749 | C12 | -0,110451 |
| | C24 | 0,080066 | C10 | -0,097019 |
| | N5 | 0,073164 | H20 | -0,063405 |
| | C11 | 0,069836 | | |
| PBATP | N4 | 0,174891 | O26 | -0,210676 |
| | N6 | 0,150437 | O25 | -0,210608 |
| | N28 | 0,086221 | N24 | -0,149822 |
| | C27 | 0,081326 | | |
| | N5 | 0,075567 | | |
| | C11 | 0,071574 | | |
| PBATP-OH | N4 | 0,172535 | O25 | -0,211159 |
| | N6 | 0,151799 | O24 | -0,211007 |
| | N27 | 0,087416 | N23 | -0,150257 |
| | C26 | 0,082729 | | |
| | N5 | 0,076212 | | |
| | C11 | 0,073024 | | |

Conclusion générale

Conclusion générale

La communauté scientifique manifeste un grand intérêt pour la compréhension de la relation entre la structure moléculaire et sa réactivité chimique, c'est l'un des enjeux fondamentaux de l'étude de la matière.

Ce travail fait appel à la modélisation moléculaire pour évaluer les propriétés structurales, et les paramètres de réactivité de six molécules organiques dont trois molécules inhibitrices pour la corrosion de l'acier dans un milieu aqueux et neutre.

Ce sont des inhibiteurs appropriés pour notre étude qu'on a choisi de la littérature ces dernières sont des molécules organiques, de la famille des TriazolePhosphonate, les autres molécules qui restent ont la même structure que ces inhibiteurs à un détail près, nous avons substitué le H de la fonction phosphonate $-PO(OH)(H)$ par un groupement OH pour aboutir à des molécules hypothétiques.

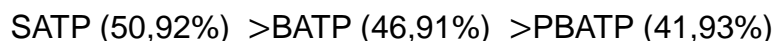
Notre travail a porté sur les points suivants

1. La modélisation moléculaire d'une série de molécules : B ATP, P B ATP, S ATP, B ATP-OH, P B ATP-OH, S ATP-OH par un calcul optfreq en utilisant la méthode DFT à l'aide de la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base 6311G+(d,p) en milieux gazeux et solvato en utilisant le model CPCM et le solvant H₂O.
 - ✓ L'optimisation a été complétée avec absence de fréquence imaginaire pour toutes les molécules en phase gazeuse et solvato cela veut dire que toutes les géométries correspondent à des structures stables.
2. Analyse du recouvrement des orbitales frontières HOMO et LUMO et de la MEP sur les géométries de cette série de molécule nous a permis de voir
 - ✓ L'orbitale frontière HOMO recouvre totalement et essentiellement la surface du tétrazole pour toutes les molécules et dans les deux phases gazeuse et solvato, cela implique une certaine réactivité sur cette région de la molécule qui va lui permettre de s'adsorber sur la surface métallique de l'acier.
 - ✓ L'orbitale frontière LUMO recouvre totalement la surface du phényle et l'oxygène P=O pour toutes les molécules et aussi les autres atomes d'oxygènes dans les deux phases, cela nous indique que c'est des sites accepteurs d'électrons.
 - ✓ La MEP affirme la régiosélectivité qu'on n'arrive pas à bien déterminer avec les orbitales frontières, les sites pauvres en électrons (en bleu) et donc nucléophile font partie du tétrazole, les sites riches en électrons (rouge) et donc électrophile sont principalement les différents oxygènes

qu'on trouve au sein de ces molécules et plus exactement l'oxygène P=O.

3. Le calcul des indices de réactivité globale nous a permis d'avoir un certain classement pour les inhibiteurs pour leur efficacité inhibitrice en comparaison par leur classement expérimental de la méthode perte de masse en électrochimie, cette partie se base sur le fait que plus la molécule est réactive et donc moins stable plus son efficacité inhibitrice va augmenter car elle peut s'adsorber sur la surface métallique ceci nous conduit aux remarques suivantes

- ✓ Le classement de l'inhibiteur le plus efficace au moins efficace en expérimentale est le suivant :



On retrouve le même classement en comparant les descripteurs : la HOMO, du potentiel d'ionisation (IP), de l'électronégativité (χ) et de la fraction d'électrons transférés (ΔN) mais pour le reste des descripteurs : la LUMO, le gap énergétique (ΔE), l'affinité électronique (EA) et la dureté (η) on trouve que seule l'inhibiteur PBATP qui ne respecte plus son classement expérimental

On constate aussi la même chose pour la molécule PBATP-OH, elle n'obéit pas au classement théorique que les descripteurs ont prédit :



En revanche on remarque que les descripteurs ont prédit que la molécule BATP-OH sera légèrement plus efficace que SATP-OH car on remarque que pour toutes les valeurs de leur descripteur la valeur varie entre 0.01eV et 0.001eV.

4. Les indices de Fukui sont les paramètres de réactivité locale, ces derniers nous ont permis d'avoir une idée plus claire sur les sites les plus favorisé pour les attaques nucléophiles et électrophiles et par conséquent quelle atome va participer dans l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, ils ont montré que :

- ✓ Chaque inhibiteur avec sa molécule hypothétique partage les mêmes régions de sélectivités atomiques.

En perspective, nous comptons étudier l'adsorption de ses inhibiteurs dans différent milieu et avec d'autre surface métallique tel que le Cuivre et l'aluminium mais aussi de modéliser cette adsorption à l'aide d'une étude de dynamique moléculaire qui va nous aider à mieux percevoir le type d'adsorption qui existe entre l'inhibiteur et la surface.

Les Références

Références d'introduction générale:

- [1]H. Wei et al, Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, *Materials Today Sustainability*, 10, (2020), 100044.
- [2] H. M. Abd El-Lateef et al, Synthesis, experimental, and computational studies of water soluble anthranilic organoselenium compounds as safe corrosion inhibitors for J55 pipelinesteel in acidic oilfield formation water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical andEngineering Aspects*,625,(2021)126894.
- [3]Ch. Verma et al, An overview on plant extracts as environmental sustainable and greencorrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, *Journal of MolecularLiquids*, 266, (2018), 577–590.
- [4] Mr.D. Daoud, Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands basesdeSchiff, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas , Sétif,(2016).
- [5]G.vasyliiev et al ,pape grist extract (brassica napus) as a green corrosion inhibitor for watersystems, *material today: proceedings*,6,(2019),178-186.
- [6] H. Lee Yun Sin et al, Aquilaria subintergra leaves extracts as sustainable mildsteel Corrosion inhibitors in HCl, *Measurement*, 109 (2017), 334–345.

Références de Chapitre I :

- [1] M. Pia Casaletto et al , Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of Brassica campestris, *Corrosion Science* ,136, (2018) ,91–105.
- [2] B. E. Amitha Rani et al, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion*,(2012).15
- [3]Ch. Verma et al, An overview on plant extracts as environmental sustainable and greencorrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, *Journal of MolecularLiquids*, 266, (2018), 577–590.
- [4] A. Rashq Al-sadi , Study of Polarization Curves for the Carbon Steel (X65-Steel) inAcidic Media, *Al-Qadisiya, Iraq*,(2016),3-4.
- [5]Ch. Verma et al, An overview on plant extracts as environmental sustainable and greencorrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, *Journal of MolecularLiquids*, 266, (2018), 577–590.

- [6] M. oulbabbasameleffets des inhibiteur verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides thèse de Doctorat ,badjimokhtar,annaba,(2019),24.
- [7] E. Alibakhshi et al, Glycyrrhizaglabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, Journal of Molecular Liquids 255, (2018), 185–198.
- [8] S. Bensaada et al, Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 ET $ZnCl_2$ Na_2MoO_4 Sur la corrosion l'acier pour armature a beton en milieu oxydant $NaCl$.Larhyss .Journal, Vol 14.2013 .
- [9] W. FLICK, Corrosion Inhibition, An Industrial guide second, Edit. Noyes publication, USA, 1993.
- [10]: G. Trabanelli, et V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970.
- [11] J.J. L'amoureux, Précis de corrosion, Edit. Beau chemin, Itée, 1994.
- [12] S. Sainson, Les diagraphies de corrosion - acquisition des données et interprétation , Lavoisier, 2010 .
- [13] N.Branko , Galvanic Corrosion .Corrosion Engineering, 2015.
- [14] D.Ballerini, Les biocarburants, Ophrus ,2006.
- [15] G.Beranger et H.Mazille, Corrosion des métaux et alliages , Edit Hermès Science Publication, Lavoisier Paris, 2002.
- [16] J.J. L'amoureux, Précis de corrosion, Edit. Beau chemin, Itée, 1994.
- [17] J. LECONTE. Protection contre la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, A 830 ,1981.
- [18] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Univer- sitaires Romandes, Lausanne, 1997.
- [19] Recueil Normes, A.Cefracor, Protection contre la corrosion, tome 2, revêtement métallique et traitement de surface, 7 Edit, 1999.
- [20] Mr.D. Daoud, Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff, thèse de Doctorat , Université Ferhat Abbas. Sétif 1, Sétif, (2016).
- [21] S.Devikala et al, Green Corrosion inhibition of mild steel by Asafoetida extract in 3.5% NaCl, Materials Today, 14 (2019), 590–601.
- [22] S. Abdelaziz et al, Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of Arbutus unedo L. plant: An experimental and computational approach,

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 619, (2021), 126496.
- [23] M. Toorami et al, Superior corrosion protection and adhesion strength of epoxy coating applied on AZ31 magnesium alloy pre-treated by PEO/Silane with inorganic and organic corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 178, (2021), 109065.
- [24] E. Heitz, 4th European symposium on corrosion Inhibitors Ann. University Ferrara, Italy, (1975) 432.
- [25] H. Wei et al, Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, *Materials Today Sustainability*, 10, (2020), 100044.
- [26] M.A. Quraishi et al, Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organic acid environments for oil-gas industry, *Journal of Molecular Liquids*, 329, (2021), 115514.
- [27] A. Sedik et al, Dardagan Fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical and surface morphological studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 107 (2020) 189–200.
- [28] A. Saxena, Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of *Cuscuta reflexa* extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Bioelectrochemistry*, 124, (2018) 156–164.
- [29] H. Bensabra, *Cours de Corrosion et Protection des Métaux*, Université de Jijel (2016).
- [30] S. A. Umoren et al, A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, (2019), 91–115.
- [31] O.O. Ogunleye et al, Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffacylindrical* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment, *Heliyon*, 6, (2020), e03205.
- [32] S. Ramesh, S. Rajeswari, S. Maruthamuthu, Biocidal action of triazole derivatives on mild steel in natural aqueous environment, *Proceedings of National Convention on Corrosion, East Asia Pacific Regional Conference (CORCON2002)*. NACE International India Section, Corrosion Society of India, 2002.
- [33] Audisio, S. *The multimedia corrosion guide, le livre multimedia de la corrosion*, 2. (2006).

Références Chapitre II :

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 79(1926)361.
- [2] M. Born, J. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 1927, 84, 361.
- [3] W. Pauli. *Rev.* 58(1940) 719.
- [4] J.C Slater. *Phys. Rev.* 48, (1930)35. et J.C Slater. *Adv. Quantum Chem* 6(1972)1.
- [5] Pauli, W. *Z. Physik* 1925, 31, 765.
- [6] Slater, J. *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293.
- [7] D.R Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 1928, 89; *ibid* 24 (1928)111.
- [8] V. Fock, *Physik. Z.* 61 (1930) 126.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *phys. Rev.*136, B864, 1964.
- [10] Simone Raoux, Matthias wutting, *Phase Change Materials Science and Applications*.
P18, 20, 22. Springer Science and business Media, LLC, 2009.
- [11] Soumia Lardjane, *Etude des propriétés structurales, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétique du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt*.
Université de technologie de Belfort-Montbéliard, Université Abou BekrBelkaid de Tlemcen,2003.
- [12] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 385, (1951).
- [13] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1930, 26, 376.
- [14] E.Wigner, *Phys. Rev.* 46, (1934) 1002
- [15] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* 4, (1971) 2064.
- [16] U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys. C* 5, (1972) 1629.
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems". *Phys. Rev. B* 45, (1981) 5048–5079.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244–13249.
- [19] S.H. Vosko, et L.Wilk, *Phys. Rev. B* 22, (1980) 3812.
- [20] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 566.

- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [22] A. D. Becke, *Phys. Rev.* 1988 ,B38, 3098.
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* , 1986 , B33, 8800.
Electronic structure of solid's 91, Academic Verlag (P. Ziesche and H. Eschrig, Berlin), (1991).
- [24] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [25] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B*, 1988, 37, 785.
- [27](en)P.J Stephens, F .J . Develin, C.F Chabalowski and M. J Frisch, < Ab Initio Calculation of vibrational Absorption and circular Dichroism Spectra using density Functional Force Fields >, *J. phys. Chem.*, vol. 98, 1994 ,p. 11623-11627(DOI 10.1021/j100096a001)
- [28] (en)Chengteh Lee, weitao Yang et robert G. Paar, <Development of the coll-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density >, *Phys . Rev. B*, American physical society, vol. 37, n^o2, 1998, p. 785-789 (DOI 10.1103/physRevB.37.789, lire en ligne [archive])
- [29] (en) Markus Reiher, Oliver Salomon, Bernd Artur Hess, <Reparameterization of hybrid functionals based on energy differences of states of different multiplicity>, *theoretical Chemistry Accounts: theory, computation, and Modeling (theoretica chimica Acta)*, Springer Berlin / Heidelberg, vol. 107, n^o1, 2001, p. 48-55 (ISSN 1432-881X, DOI 10.1007/s00214-001-0300-3, lire en ligne [archive])
- [30] Bruneton, j. (1999). *Pharmacognosie, phytochimie et plants médicinales*, 3^{ème} Edition, Tec et Doc, Paris .

Références de chapitre III

- [1] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [2] T. Yanai, D. Tew, and N. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, **393** (2004) 51-57.
- [3] Mennucci, B. (2012). Polarizable continuum model. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(3), 386–404.
- [4] Ramesh, K. P., & Rajeswari, S. (2004). Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives. *Electrochimica Acta*, 49(5), 811–820.
- [5] Obi-Egbedi, N. O., & Obot, I. B. (2011). Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄. *Corrosion Science*, 53(1), 263–275
- [6] Adnani, Z. E., Mcharfi, M., Sfaira, M., Benjelloun, A., Benzakour, M., Touhami, M. E., Hammouti, B., & Taleb, M. (2012). Investigation of Newly Pyridazine Derivatives as Corrosion Inhibitors in Molar hydrochloric Acid. Part III: Computational Calculations. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(5), 3982–3996.
- [7] A.D. Becke, *J.Chem.Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [10] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J.Phys.Chem.* 98 (1994) 11623-11627.
- [11] T. Koopmans, Ordering of Wave Functions and Eigen-energies to the Individual Electrons of an Atom, *Physica*, 1(1933) 104-113.
- [12] Pearson, R. G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27(4), 734–740.

- [13] Khaled, K. (2010). Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques. *Electrochimica Acta*, 55(22), 6523–6532.
Explication du transfert et la valeur de travail
Le travail
- [14] Kokalj, A. (2012). On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces. *Chemical Physics*, 393(1), 1–12.
- [15] Zhang, J., Wang, D., & Xu, K. (2006). Calculation of the surface energy of bcc transition metals by using the second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Applied Surface Science*, 252(23), 8217–8222.
- [16] Yadav, M. K., Behera, D., Kumar, S., & Sinha, R. (2013). Experimental and Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition Performance of Benzimidazole Derivatives for Mild Steel in HCl. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(19), 6318–6328.
- [17] P. Atkins, J. De Paula, Atkins Physical Chemistry, 8th ed. Oxford: New York. 2006.
- [18] L. H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, Chemical reactivity of Atrazine Employing the Fukui Function, *J. Mex. Chem. Soc.*, 55(3) (2011) 142-147.
- [19] H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density functional theory, *J. Comp. Chem.*, 20 (1999) 129-154.
- [20] R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, Electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3547-3551.
- [21] R. S. Mulliken, A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 782-793.
- [22] R.T. Sanderson, Chemical Bonds and Bond Energy; Academic, New York. 1976.
- [23] J.F. Janak, Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density functional theory, *Phys. Rev. B*, 18 (1978) 7165-7168.
- [24] R.G. Parr, W. Wang; “Density Theory for atoms and Molecules”, Oxford University Press: Oxford, 1989.
- [25] K. Fukui, Role of Frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 218 (1982) 747-754.
- [26] Marenich, A. V., Jerome, S. V., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2012). Charge Model 5: An Extension of Hirshfeld Population Analysis for the Accurate Description of Molecular Interactions in Gaseous and Condensed Phases. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(2), 527–541.
- [27] Hassani, A. a. E., Adnani, Z. E., Benjelloun, A. T., Sfaira, M., Benzakour, M., Mcharfi, M., Hammouti, B., & Emran, K. M. (2019). DFT Theoretical Study of 5-(4-R-Phenyl)-1H-tetrazole (R = H; OCH₃; CH₃; Cl) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Metals and Materials International*, 26(11), 1725–1733.

- [28] Ramezanzadeh, M., Bahlakeh, G., & Ramezanzadeh, B. (2019). Elucidating detailed experimental and fundamental understandings concerning the green organic-inorganic corrosion inhibiting molecules onto steel in chloride solution. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111212.
- [29] Guo, L., Ren, X., Zhou, Y., Xu, S., Gong, Y., & Zhang, S. (2017). Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 121–130.
- [30] Scrocco, E., & Tomasi, J. (1978). Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. In Elsevier eBooks (pp. 115–193).
- [31] Luque, F. J., López, J. M. E. I., & Orozco, M. (2000). Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects.” In Springer eBooks (pp. 343–345).
- [32] Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50(11), 2981–2992.
- [33] Gece, G., & Bilgiç, S. (2010). A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel. *Corrosion Science*, 52(10), 3435–3443.
- [34] Djenane, M., Chafaa, S., Chafai, N., Kerkour, R., & Hellal, A. (2019). Synthesis, spectral properties and corrosion inhibition efficiency of new ethyl hydrogen [(methoxyphenyl) (methylamino) methyl] phosphonate derivatives: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 398–413.
- [35] Lukovits, I., Kálmán, E., & Zucchi, F. (2001). Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*, 57(1), 3–8.
- [36] Morell, C., Grand, A., & Toro-Labbé, A. (2004). New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(1), 205–212.