



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Yassine MORGHAD

Le : samedi 26 juin 2021

Étude théorique DFT de l'activité inhibitrice d'une série de dérivés thiazoles

Jury :

KENOUCHE Samir	MCA Université de Biskra	Président
DJOUAMA Hanane	MCB Université de Biskra	Examineur
NEBBACHE Nadia	MCA Université de Biskra	Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à la directrice de ce mémoire, **Mlle NEBBACHE Nadia** , pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils concernant mon style d'écriture, ils ont grandement facilité mon travail, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je désire aussi remercier les professeurs **MR KENOUCHE Samir et Mme DJOUAMA Hanane** en tant que mes jury et tous les professeurs de l'université de **BISKRA** , notamment la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Sciences de la Matière , qui m'ont fourni les outils nécessaires et le courage à la réussite de mes études universitaires.

Je tiens à remercier spécialement **Imane SEGHIR**, pour le soutien en premier jours de notre projet

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Je remercie mes très chers parents , qui ont toujours été là pour moi pour leurs encouragements.

Enfin, je tiens à témoigner toute ma gratitude à **mon épouse** pour sa confiance et son soutien inestimable.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Introduction aux méthodes quantiques	
I. Introduction	4
II. Bases de la chimie quantique.....	5
II.1. Equation de Schrödinger.....	5
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
II.3. Approximation orbitalaire.....	7
II.4. Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques).....	8
III. Méthodes de calcul.....	9
III.1. Méthodes empiriques.....	9
III.2. Méthodes semi-empiriques.....	9
IV. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde	10
IV.1. Méthode Hartree-Fock (HF).....	10
VI .1.1. Equations de Hartree-Fock.....	10
IV.2. Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field).....	11
IV.3. Méthodes post Hartree-Fock.....	11
IV.4. Approche perturbative Moller-Plesset.....	12
IV.5. Méthodes d'interaction de configuration (IC).....	13
V. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT).....	13
V.1. Equations de Kohn-Sham (KS).....	13
V.2. Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation.....	15
V.2.1. Les fonctionnelles locales (LDA).....	15
V.2.2. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA).....	15
V.2.3. Les fonctionnelles hybrides.....	16
VI. Prise en compte de l'effet du solvant : La méthode dite du continuum.....	16
Références.....	19

Chapitre II: Généralités sur la corrosion

I. Introduction.....	21
II. Définition de la corrosion.....	21
III. Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu).....	21
III.1. Corrosion chimique (sèche).....	21
III.2. Corrosion biochimique.....	22
III.3. Corrosion érosion, par frottement ou par cavitation.....	23
III.4. Corrosion électrochimique.....	23
IV. Les formes de corrosion.....	24
IV.1. Corrosion uniforme.....	24
IV.2. Corrosion galvanique.....	25
IV.3. Corrosion caverneuse.....	25
IV.4. Corrosion par piqûres.....	26
IV.5. Corrosion Inter granulaire.....	27
IV.6. Corrosion sous-contrainte.....	27
IV.7. Corrosion et dissolution sélective.....	28
IV.8. Corrosion par frottement.....	28
V. Environnements corrosifs.....	28
VI. Aspects électrochimiques de la corrosion.....	28
VI.1. Nature électrochimique de la corrosion.....	28
VI.2. Réaction électrochimiques de la corrosion.....	29
VI.3. Double couche électrique.....	29
VII. Les facteurs qui influencent la corrosion.....	30
VII.1. Facteurs liés au milieu.....	31
VII.1.1. Influence de l'oxygène.....	31
VII.1.2. Influence du PH.....	31
VII.1.3. Salinité.....	31
VII.1.4. Température.....	31
VII.2. Facteur métallurgiques.....	32
VIII. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs.....	32
VIII.1. Introduction.....	32

VIII.2. Historique.....	32
VIII.3. Définition.....	33
VIII.4. Conditions d'utilisation	33
VIII.5. Fonctions essentielles	33
VIII.6. Utilisation industrielles courantes.....	34
IX. Les classes d'inhibiteur.....	34
IX.1. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	34
IX.2. Les inhibiteurs organiques.....	34
IX.3. Les inhibiteurs minéraux.....	35
X. Mécanismes d'action électrochimique.....	35
X.1. Inhibiteurs anodiques.....	36
X.2. Inhibiteurs cathodiques.....	36
X.3. Inhibiteurs Mixtes.....	36
XI. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide.....	37
XI.1. Quelques exemples des recherches et des travaux utilisant des inhibiteurs synthétisés utilisés pour la lutte contre la corrosion.....	38
XII. Type d'adsorption.....	39
XII.1. Adsorption physique (physisorption).....	40
XII.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	40
XII.3. Isothermes d'adsorption.....	41
XII.3.1. Isotherme de Langmuir.....	41
XII.3.2. Isotherme Detemkin.....	41
XII.3.3. Isotherme de Frumkin.....	42
XIII. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice.....	42
XIV. Pouvoir protecteur des films formes.....	44
XV. Domaines d'application des inhibiteurs.....	44
Références.....	46

Chapitre III: Étude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs dérivés thiadiazoles

I.Introduction.....	48
II. Étude comparative de différentes méthodes de calcul quantique.....	50
II.1. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	51
II.2.Moment dipolaire.....	55

II.3. Dureté et Mollesse.....	55
II.4. Nombre d'électrons transférés (ΔN).....	56
II.5. Les charges de Mulliken.....	57
III. Etude DFT de l'effet inhibiteur dans les dérivés diathiazoles.....	57
IV. Conclusion	67
Références.....	68
Annexe	

Liste des figures

Figure I.1. : Corrosion uniforme.....	25
Figure I.2: Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	25
Figure I.3: Corrosion Caverneuse.....	26
Figure I.4: corrosion par piqûres.....	26
Figure I.5: Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage).....	26
Figure I.6: Corrosion Inter granulaire.....	27
Figure I.7: Corrosion sous contrainte.....	27
Figure I.8: Corrosion et dissolution sélective.....	28
Figure I.9 : Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution.....	29
Figure I.10: Interface métal- solution. Le double couche.....	30
Figure II.1: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	36
Figure II.2: Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte.....	37
Figure II.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	44
Figure III.1: Structure optimisée, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP de l'inhibiteur ATD.....	53
Figure III.2: Structures optimisées, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP des composés de thiadiazoles au niveau de calcul DFT B3LYP/6-311G++ (d,p).....	60

Liste du tableaux

Tableau III.1: Structure et masse moléculaire de la série d'inhibiteur étudiés.....	49
Tableau III.2 :Données cristallographiques et détails expérimentaux.....	50
Tableau III.3: Les paramètres orbitales: E , E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE et Δt calculés pour l'inhibiteur ATD.....	51
Tableau III.4 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour ATD.....	54
Tableau III.5 : Paramètres chimiques quantiques pour ATD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)	54
Tableau III.6 :Paramètres électroniques des différents inhibiteurs.....	58
Tableau III.7:Descripteurs de réactivité des différents inhibiteurs.....	58
Tableau III.8 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour ATDT.....	61
Tableau III.9: Paramètres chimiques quantiques pour ATDT étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)	61
Tableau III.10: Charges atomiques de Mulliken calculées pour ABTD.....	62
Tableau III.11: Paramètres chimiques quantiques pour ABTD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)	63
Tableau III.12: Charges atomiques de Mulliken calculées pour APTD.....	63
Tableau III.13: Paramètres chimiques quantiques pour APTD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)	64
Tableau III.14: Charges atomiques de Mulliken calculées pour DAPTD.....	64
Tableau III.15: Paramètres chimiques quantiques pour DAPTD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)	66

Abréviations et notations

MP2: Moller Pesset d'ordre 2.

HF: Hartee Fock.

DFT: Density Functional Theory.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LDA: Local Density Approximation.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

LSDA: Local Spin Density Approximation.

MEP: Molecular Electrostatic Potential

ATD: 2-Amino-1,3,4-thiadiazole.

ATDT: 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol.

ABTD: 2-Amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole.

APTD: 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole.

DAPTD: 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole.

ΔE : l'énergie du gap.

I: l'énergie d'ionisation.

A: l'affinité électronique.

ΔN : La fraction d'électrons transférés.

μ : Moment dipolaire.

σ : La mollesse.

η : La dureté.

ω : L'indice d'électrophilie.

H: L'opérateur hamiltonien du système.

Ox: Oxydant.

Red: Réducteur.

Ecor: Potentiel de corrosion.

Ep: Potentiel d'un métal passivable.

C: Concentration.

C°: Degré celsius.

Dm: La différence entre la masse initiale M1 et la masse finale M2 en mg.

Ea : L'énergie d'activation.

E : L'efficacité inhibitrice en %.

g : Gramme.

HCl : Acide chlorhydrique.

K_{ads} : La constante d'équilibre d'adsorption.

K : Kelvin.

L : Litre.

M : Molaire.

m : Masse molaire.

min : Minute.

mg : Milligramme.

ml : Millilitre.

ppm : Partie par million.

µm : Micro mètre.

% : Pourcentage.

S : Surface totale de l'échantillon en (cm²).

t : Temps en h.

W₀ : Vitesse de corrosion sans inhibiteur.

W_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

ΔS : L'entropie est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système joule/ kelvin (j/k).

ΔG : L'énergie libre d'adsorption en kj/k

ΔH : La fonction enthalpie correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique kj/k.

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est un fléau technologique dont les ravages ont été particulièrement importants depuis l'utilisation massive des alliages de fer : on a estimé une perte à 15 % de la production annuelle d'acier ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement. En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; comme il a été déjà mentionné ci-dessus le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques.

Il est connu que la plupart des aciers, est susceptible d'être détruit par la corrosion, c'est-à-dire par réaction chimique ou électrochimique avec le milieu environnement. C'est pourquoi les scientifiques se sont depuis longtemps intéressés à l'étude de la corrosion de ces matériaux dans différents milieux réactionnels [1].

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

L'usage des inhibiteurs chimiques est l'un des moyens pratiques, permettant d'assurer une protection convenable [1,2], des différents composés chimiques de synthèse, organique ou inorganique, sont utilisés comme structures de fonction polaires d'hétéroatomes (S, O, N, etc.), d'hétérocycle et / ou des électrons π [4.5], considérées comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion à la surface métallique [6].

Les nouvelles directives concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie.

Introduction générale

La demande grandissante de l'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à s'engager sur ce marché socio-économique. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale [1].

Introduction générale

Références

- [1] N, Berdjouh, M, Degachi, Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide, thèse de magister, Université d'el-oued,2014.
- [2] O. Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [3] L.Felloni Corros.Sci., 8 (1968) 133.
- [4] E.Mc.Cafferty, N.Hackerman, J, Electrochem.Soc. 119 (1972) 999.
- [5] K.C. Pillai, R. Narayan, Corros.Sci., 22 (1982) 13.
- [4] A. Atkinson, A. Marshall, Corros.Sci.18 (1978) 427.
- [6] M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti, Pigment and Resin Technol. 35 (2006) 95.
- [7] E Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Berrabah, Transactions of the SAEST. 39 (2004) 58.

CHAPITRE I.

Introduction aux méthodes de calcul quantique

I. Introduction

Le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années, tant sur les procédures de calcul numérique que sur la puissance des ordinateurs, à augmenter considérablement le nombre d'études théoriques et de nombreuses applications notamment en vibration moléculaire ont vu le jour. En effet, les calculs sur des systèmes possédant de plus en plus d'atomes sont en plein essor. En dépit de la complexité des systèmes étudiés, il devient de plus en plus crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues des calculs théoriques.

Les méthodes empiriques et semi-empiriques sont peu exigeantes en ressources informatiques et permettent souvent l'obtention de bons résultats. Cependant, ces méthodes nécessitent un travail de paramétrisation et ne sont généralement pas optimisées pour des composés atypiques tels que les composés hybrides –métastables-. Autrement dit : si les résultats sont satisfaisants pour des composés semblables à ceux utilisés pour la paramétrisation, ils le sont beaucoup moins pour des composés assez différents

Le chapitre présent est destiné à introduire les différentes notions de chimie théorique rencontrées au niveau de ce manuscrit [1-4]. Elles ne seront pas décrites de façon systématique, étant donné qu'on peut les trouver ailleurs, mais plutôt présentées dans le contexte du calcul des modes de vibration, pour permettre éventuellement au lecteur, peu familiarisé avec ce genre de notions, une bonne compréhension et une interprétation correcte de l'ensemble des résultats obtenus.

La majeure partie de ce chapitre sera essentiellement consacrée à détailler la méthode de calcul que nous avons adoptée et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le rappel des outils de la chimie théorique utilisés dans les différentes approximations facilite la comparaison entre les méthodes, l'étendue de leurs applications ainsi que leurs limitations. Ce chapitre a été construit comme un guide pratique à partir d'ouvrages accessibles aux non théoriciens [5].

Le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs atomes est très compliqué, du fait du grand nombre d'électrons, et présente à la fois deux défis, le premier consiste à trouver la géométrie optimale (la plus stable énergétiquement), alors que le deuxième est une description complète des propriétés spectroscopiques, thermodynamiques, voire magnétiques.

II. Bases de la chimie quantique

Les notions de base utilisées dans la théorie de modélisation sont résumées ci-dessus afin de se donner un schéma logique de l'évolution des procédés.

II.1. Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [6] :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<l}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] = E\Psi$$

avec :

H : hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie E du système considéré,

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient toute les informations du système moléculaire étudié.

Dans cette équation, les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes sont des termes de corrélation. Ces derniers représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (attraction coulombienne), électron-électron (répulsion électronique) et noyau-noyau (répulsion nucléaire) respectivement.

Parmi les propriétés moléculaires calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger se trouve : la géométrie moléculaire, les stabilités relatives entre systèmes moléculaires, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et multipolaires.

En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques et aussi les fonctions descriptives de la réactivité telles que les charges atomiques ne peuvent être résolue de manière exacte. En conséquence, un certains nombres d'approximations s'imposent pour remédier à cet obstacle.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Ayant comme objectif de simplifier l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [7] stipule que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle des électrons. Ainsi, leur mouvement est considéré comme étant très lent par rapport à celui des électrons. Ainsi, seul le comportement des électrons dans une molécule est pris en compte en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace (positions qui ne sont pas forcément les positions d'équilibre). Cette hypothèse implique que : l'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constante.

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation multiélectronique de Schrödinger en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de la méthode Hartree-Fock (HF).

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density functional theory) fournit une méthode alternative en considérant comme entité de base, pour la description du système, la densité électronique.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\mathbf{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$$

\mathbf{H}_{el} : Hamiltonien électronique (sans spin) n'est autre que l'hamiltonien total sans les deux termes relatifs à l'énergie cinétique des noyaux et répulsion nucléaire.

L'hamiltonien total du système s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el} + V_{NN}$$

V_{NN} : Terme de répulsion entre les noyaux (voir II.1).

Cette supposition implique que le terme \hat{V}_{NN} peut être considéré comme constant. En conséquence, l'énergie totale calculée, pour des positions fixes des noyaux, s'écrit:

$$E = E_{el} + V_{NN}$$

II.3. Approximation orbitale

L'approximation orbitale est valable pour un système de particules indépendantes. Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique Ψ sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques $\psi_i(i)$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$\Psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \dots \psi_n(n)$$

Cependant, pour décrire complètement la distribution des électrons, les coordonnées de spin doivent être introduites. Le produit d'une fonction d'onde spatiale (OM) et d'une fonction de spin $\eta(i)$ est appelé *spin-orbitale* :

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

où

$\eta(i) = \alpha(i)$ ou $\beta(i)$ est l'une des deux fonctions de spin accessible à un électron.

Par conséquent, pour un système ayant n électrons, la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit des spin-orbitales:

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

Cette fonction d'onde ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. Elle doit satisfaire le *principe de Pauli* [8] qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont inter-changées, la fonction d'onde doit changer de signe.

Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un *déterminant de Slater* [9] :

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

Où

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

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

II.4. Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

L'approximation CLOA consiste à exprimer la fonction nanoélectronique ψ_μ comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les atomes de l'édifice moléculaire :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

avec :

ψ_i : fonction (avec un indice latin) relative aux orbitales moléculaires (OM).

ϕ_{μ} : fonction (avec un indice grec) servant à définir les orbitales atomiques (AO).

En utilisant le formalisme CLOA, La recherche des coefficients $c_{\mu i}$ qui minimisent l'énergie électronique E implique l'écriture de l'équation précédente sous la forme des équations de Roothaan-Hall [10] :

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}$$
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right]$$

avec :

$S_{\mu\nu}$: élément de la matrice de recouvrement,

$F_{\mu\nu}$: élément de la matrice de Fock,

$H_{\mu\nu}^c$: élément de la matrice associée à l'hamiltonien de cœur,

$P_{\lambda\sigma}$: c'est la matrice de population pour ce système à couches fermées définie par : $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$
 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ et $(\mu\sigma|\lambda\nu)$: intégrales biélectroniques provenant respectivement des termes coulombien et d'échange définis précédemment :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int_{(1)} \int_{(2)} \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

Cependant, l'énergie obtenue dans le cadre des équations de Roothaan-Hall est égale à l'énergie de Hartree Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie.

III. Méthodes de calcul

III.1. Méthodes empiriques

Parmi les méthodes empiriques, c'est-à-dire non quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire classique sont les plus utilisées. La première est une méthode d'analyse conformationnelle basée sur l'utilisation de champs de forces empiriques et la minimisation d'énergie. Elle permet de décrire l'énergie en fonction des coordonnées atomiques et de chercher des minima de l'énergie correspondant à des conformères stables [11,12].

Toutefois, elle ne permet pas de décrire l'énergie en fonction du temps et de la température (entropie, énergie libre) et de franchir des barrières énergétiques. La dynamique moléculaire classique a pour but de calculer les mouvements des molécules, le plus souvent à partir des énergies de la mécanique moléculaire, en appliquant les lois de la mécanique classique. Elle permet de simuler l'évolution des systèmes dans le temps [13,14].

III.2. Méthodes semi-empiriques

Le terme latin *ab initio* signifie –depuis le début-. Il désigne les calculs qui dérivent des principes théoriques (calculs de mécanique quantique approchés) sans prendre en considération les données expérimentales. Les calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock, et surtout post Hartree-Fock, sont très demandeurs en temps de calcul. Ce temps augmente rapidement avec le nombre d'atomes, ou plus exactement avec le nombre de fonctions de base. En réponse à ce problème les *méthodes semi-empiriques* ont été développées [15,16]. Ces dernières réduisent de manière importante le nombre des intégrales à calculer tout en utilisant, en compensation, des données tirées de l'expérience et sont fondées sur les approximations suivantes:

1. Seuls les orbitales de la couche de valence, représentées par des orbitales de Slater, sont utilisées,
2. Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF,

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

3. Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. De plus, selon la nature de la méthode utilisée, certaines intégrales biélectroniques à un ou deux centres sont également négligées,
4. Les termes non-diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur, supposés proportionnels à l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques concernées, sont déterminés au moyen de relations empiriques,
5. La plupart des intégrales mono- ou biélectroniques à un centre sont (souvent) estimées à partir des données collectées des spectres électroniques expérimentaux.

Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, il y figure les méthodes de type NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [17] comme AM1 [18] ou PM3 [19,20]. A ce stade, toutes les intégrales faisant intervenir le recouvrement différentiel de deux orbitales centrées sur deux atomes différents sont négligées. En parallèle, dans la méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) les recouvrements différentiels sont complètement négligés [21].

IV. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde

IV.1. Méthode Hartree-Fock (HF)

Une caractéristique fondamentale de l'hamiltonien électronique est de contenir un terme biélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons). La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde Ψ quelconque) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour ce même état en utilisant une fonction d'onde solution de l'équation de Schrodinger.

VI .1.1. Equations de Hartree-Fock

Ayant une fonction d'onde Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater, l'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique E correspondante est de la forme :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i(1) | H^c(1) | \chi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} [\langle \chi_i(1)\chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(1)\chi_j(2) \rangle - \langle \chi_i(1)\chi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(2)\chi_j(1) \rangle]$$

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

La résolution de cette équation s'appuie sur le principe variationnel ou il est question de trouver les meilleures spin-orbitales, et par conséquent les meilleures orbitales moléculaires qui rendant l'énergie électronique E la plus basse possible [22,23]. A savoir que, ces orbitales correspondant au minimum de l'énergie E doivent vérifier que toute modification apportée à une orbitale quelconque (modification ne touchant ni la norme ni l'orthogonalité aux autres orbitales) n'entraîne pas de variation de l'énergie E . Cette condition impose aux orbitales d'être fonctions propres d'un opérateur F appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock[22,23] correspondantes déterminent ces orbitales:

$$F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1})$$

ε_i est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

avec:

$$F(\mathbf{1}) = H^c(\mathbf{1}) + \sum_i J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})$$

J_i : opérateur coulombien

K_i : opérateur d'échange

IV.2. Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)

Les équations précédentes d'Hartree-Fock sont couplées car la définition des opérateurs J_i et K_i nécessite la connaissance des spin-orbitales solution de l'équation

$$F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1})$$

Pour surmonter ce problème, ces équations sont résolues d'une manière itérative. Une telle procédure porte le nom de méthode du champ auto-cohérent ou SCF. Cette méthode est basée sur un choix initial des spin-orbitales, donc d'une matrice densité P . Ensuite, la résolution des équations de Hartree-Fock donne un ensemble de spin-orbitales qui vont à leur tour servir à définir de nouveaux opérateurs. Cette procédure est à répéter jusqu'à ce la nouvelle matrice densité P soit la même que la précédente (cohérence interne atteinte) en tenant compte d'un seuil de convergence préfixé.

IV.3. Méthodes post Hartree-Fock

La théorie Hartree-Fock néglige l'énergie de corrélation des électrons. D'après Lowdin [24], l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock avec une base infinie (limite HF) et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_{HF}^{\infty} - E$$

Deux grandes catégories de méthodes, permettant la prise en compte au moins partielle des effets de corrélation électronique, existent actuellement :

1. les méthodes à référence unique,
2. les méthodes multi-référencées.

IV.4. Approche perturbative Moller-Plesset

La théorie de la perturbation de Moller-Plesset est l'une des premières théories utilisée pour introduire un certain degré de corrélation électronique. Bien avant que les méthodes DFT soient répondues, la méthode MP2 était l'une des manières à améliorer les calculs HF.

Dans la méthode des perturbations de Moller-Plesset[25], la corrélation électronique est vue comme une perturbation de l'hamiltonien électronique total construit à partir de la somme des opérateurs de Fock:

$$H_T = H_0 + V$$

Où

H_0 : le terme d'ordre zéro, construit à partir de la somme des opérateurs de Fock et dont les fonctions propres sont les solutions Hartee-Fock,

V : représente la perturbation due à la corrélation électronique.

Il est important de mentionner que :

1. l'énergie d'ordre zéro est égale à la somme des énergies orbitales,
2. L'énergie d'ordre 1 est l'énergie Hartree-Fock.

Dans la pratique, les méthodes de Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) ou à l'ordre 4 (MP4) sont les plus utilisées. Cependant, cette approche n'est valable que si la fonction d'onde d'ordre zéro est déjà une bonne approximation de la fonction d'onde exacte. Si cette méthode peut correctement modéliser une grande variété de systèmes et les géométries optimisées par MP2 sont précises, il existe des cas où la méthode MP2 ne donne pas de solution satisfaisante. En conclusion, plus la structure électronique d'un système est inhabituelle, tel que dans les composés hybrides, plus le niveau de théorie nécessaire pour le modéliser est élevé.

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

IV.5. Méthodes d'interaction de configuration (IC)

Une fonction d'onde en interaction de configuration est construite à partir de la fonction d'onde d'HF à laquelle s'ajoutent des déterminants, issus du passage d'électrons des orbitales occupées vers les orbitales vides. Les calculs IC sont classés selon le nombre d'excitations utilisées pour construire chaque déterminant de Slater. Le ICS est le calcul à excitation simple ou un seul électron est déplacé pour chaque déterminant et fournit une approximation des états excités de la molécule (sans modification de l'énergie de l'état fondamental). Les calculs à simple et double excitation (ICSD) donnent une énergie du niveau fondamental corrigée pour prendre en compte la corrélation.

V. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)

Une fonctionnelle est un objet mathématique qui renvoie un scalaire à partir d'une fonction ; plus simple, une fonctionnelle est fonction de fonction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn [26] qui stipule :

1. l'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$,
2. que toute densité $\rho'(r)$, autre que la densité réelle, conduit nécessairement à une énergie supérieure.

Ainsi, contrairement aux méthodes décrites précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne consiste pas à chercher une fonction d'onde complexe Ψ à $3N$ -dimensions, décrivant le système à étudier, mais à chercher plutôt une simple fonction à trois dimensions : la densité électronique totale ρ [27,28]. Ainsi, l'énergie d'une molécule peut être déterminée de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde.

V.1. Equations de Kohn-Sham (KS)

Une application pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée par Kohn et Sham en formulant une méthode similaire à la méthode HF. Kohn et Sham [29] approche dans leurs travaux que, dans un système moléculaire, les équations qui permettent d'obtenir la densité électronique totale proviennent de l'énergie $E[\rho(r)]$ qui s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = U[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

1. L'énergie électrostatique classique $U[\rho(\mathbf{r})]$ représente la somme des attractions électron-noyau et des répulsions électron-électron:

$$U[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

2. Le deuxième terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique d'un système de même densité $\rho(\mathbf{r})$ mais dans lequel les électrons n'interagiraient pas entre eux.

3. Le terme final $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient à la fois les contributions de l'échange et de la corrélation électronique à l'énergie et la différence entre le terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ et la vraie énergie cinétique électronique du système.

Suivant Kohn et Sham, la densité électronique d'un système à N électrons, contenant N^α électrons de spin haut et N^β électrons de spin bas, peut être exprimée comme la somme des carrés des modules d'orbitales moléculaires orthonormales entre elles et occupées par un seul électron. Ces orbitales moléculaires sont appelées orbitales moléculaires de Kohn-Sham.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_i^\alpha} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_i^{N_i^\beta} |\psi_i^\beta(\mathbf{r})|^2$$

Ainsi, l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit :

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{N_i^\sigma} \int \psi_i^\sigma \frac{-\Delta}{2} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Sachant que la fonctionnelle énergie est minimisée selon la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$, la fonctionnelle énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ doit être stationnaire par rapport à n'importe quelle variation de l'une ou l'autre des densités de spin, soit:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})} = 0$$

Cette condition conduit aux équations de Kohn-Sham relatives à un électron:

$$\left\{ -\frac{\Delta}{2} - \left(\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) + \int \frac{\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \right\} \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^\alpha(\mathbf{r})$$

Avec $\sigma = \alpha$ ou β , ces équations sont résolues de manière auto-cohérente, comme dans le cas des équations de Hartree-Fock.

A partir d'une densité électronique initiale, les équations de Kohn-Sham sont construites et leur résolution aboutit à un jeu de spin-orbitales de Kohn-Sham, $\psi_i^\alpha(\mathbf{r})$, qui est utilisé pour générer un nouveau jeu de densité de spin totale $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho^\beta(\mathbf{r})$. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le système ait atteint sa cohérence interne.

V.2. Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation

Selon l'approximation utilisée, Il existe différentes classes de fonctionnelles énergies d'échange et corrélation :

V.2.1. Les fonctionnelles locales (LDA)

Ces fonctionnelles permettent de dériver des expressions approchées tirées de la théorie du gaz d'électrons de densité uniforme. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable et les fonctionnelles (S, X_α , VMN) [30,31] ne sont plus guère utilisées toutes seules. Elles s'appuient uniquement sur la densité électronique.

V.2.2. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)

Ces fonctionnelles corrigent les défauts des fonctionnelles locales. Elles permettent de représenter les régions de grande fluctuation et, de ce fait, elles prennent en compte, en plus, le gradient de la densité électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont: Becke88, PW91, P86 et LYP [32,35].

V.2.3. Les fonctionnelles hybrides :

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange exact calculable tel qu'en théorie HF. Becke a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exact HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT [36]:

$$E_{hybride}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$$

Les paramètres c_{HF} et c_{DFT} étant des constantes à déterminer. La fonctionnelle hybride la plus populaire est connue sous le nom de B3LYP. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par **B3** [37] et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (**LYP**) pour la corrélation. Elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires organiques et aussi de métaux de transition et de ligands [35,38].

A leur tours, ces fonctionnelles traitent la partie échange de la fonctionnelle comme un mélange d'échange Hartree-Fock et d'échange DFT. La partie corrélation reste purement DFT. Elles permettent d'avoir une meilleure représentation énergétique de l'énergie d'échange-corrélation. Les meilleures fonctionnelles, à l'heure actuelle sont des fonctionnelles hybrides.

L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de la corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes *ab initio* traditionnelles. Cependant, les résultats obtenus en DFT sont très dépendants des systèmes étudiés et de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. Il est souvent nécessaire d'appuyer des calculs DFT par des calculs de type MP2 ou autre, quand cela est possible, afin de valider les résultats.

La DFT étant plus récente que les méthodes *ab-initio*, il est impératif de faire des calculs préliminaires sur des systèmes tests avant de l'appliquer à un système inconnu car une meilleure base n'entraîne pas nécessairement un meilleur résultat.

VI. Prise en compte de l'effet du solvant : La méthode dite du continuum

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un défi en chimie quantique. Ce rajout implique l'intervention de la mécanique

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

statistique et donc l'ajout de difficultés d'ordre supérieur. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, et le désir du chimiste théoricien est donc de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood [39] et Onsager sur les effets de la solvation sur les molécules polaires [40]. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés [41,42]. Dans cette approche le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum. Ce modèle de continuum simple est le "modèle de la cavité d'Onsager", souvent dénommé "modèle SCRF", pour "Self Consistent Reaction Field".

Les modèles de type "continuum" impliquent toute sorte de formes de cavité contenant le soluté, et le solvant se trouvant en-dehors est traité comme un milieu continu, caractérisé par quelques-unes seulement de ses propriétés comme sa constante diélectrique, par exemple. Le champ électrique produit par les particules chargées comprenant le soluté interagit alors avec ce milieu, produisant une polarisation, ce qui se reflète sur les fonctions d'onde du soluté.

Le modèle de solvant selon Onsager est implémenté en standard dans les programmes comme *Gaussian* en utilisant les particularités suivantes :

1. Utilisation d'une cavité sphérique,
2. Le potentiel électrostatique du soluté est représenté par sa charge (dans le cas d'un ion) ou par son moment dipolaire.

D'autres méthodes ont été développées avec des cavités sphériques plus proches de la réalité (une surface découpée en mosaïque constituée de petits polygones à courbure sphérique). Ainsi, l'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet une description plus précise de la cavité en ce qui concerne l'énergie résultant de l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant. Parmi ces méthodes il y a : la méthode PCM "Polarizable Continuum Model" [42,43], la méthode COSMO-PCM (CPCM) basée sur l'implémentation du *Conductor like Screening Model (COSMO)* [41,42]. Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité. Mais, celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle.

Ces modèles ont cependant de nombreuses limitations ; l'une des plus importantes est qu'ils ne permettent pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant (liaisons hydrogène, par exemple). Malgré cela, ces méthodes de solvation peuvent être utilisées afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels [44, 45].

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

Références

- [1] Rivai, J. L. *Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, Inter Editions : Paris, CNRS Editions ed. ; 1994.
- [2] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*.. McGraw-HILL : New York, 1989.
- [3] McWeeny, R.; Sutcliffe, B. T. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*.. Academic Press: London and New York, 1969.
- [4] Atkins, P. W. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press: Oxford,1983.
- [5] Valérian Forquet, Doctorat de l'université Claude Bernard Lyon1, spécialité chimie,2014, France.
- [6] Schrodinger, E. *Ann. Phys.* 1926, 79, 361.
- [7] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik.* 1927,84,457-84.
- [8] Pauli, W. *Z. Physik* 1925, 31, 765.
- [9] Slater, J. *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293.
- [10] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 1951,23,69-89.
- [11] Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longman 1996.
- [12] Atkins, P. W. *Chimie Physique*, De Boeck Université 2000.
- [13] Vidal, B. *Chimie quantique : de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson 1993.
- [14] Leila Sadr-arani, thèse de l'université Claude Bernard Lyon1,2014.
- [15] Stewart, J. J. P. *Review in Computational Chemistry*. In , Vol. 1 ; K.B.Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH: New York, 1990; Chapter 2, pages 45-81.
- [16] Zerner, M. C. *Review in Computational Chemistry*. In; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH : New York, 1991; Chapter 8, pages 313-365.
- [17] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* 1965,43, S129.
- [18] Dewar, M. J. S.; Zoehisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*1985, 107,3902.
- [19] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 1989, 10,221.
- [20] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 1989, 12,320-341.
- [21] Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* 1966,44,3289-3296.
- [22] Hartree, D. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928,24, 89-110.
- [23] Fock, V. *Z. Physik* 1930,61, 126.
- [24] Lowdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.* 1959,2,207.

CHAPITRE I. Introduction aux méthodes de calcul quantique

- [25] Miller, C.; Plesset, M. S. Phys. Rev. 1934,46,618-622.
- [26] Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev. 1964, 136, B864-b871.
- [27] St-Amant, A. In Review in Computational Chemistry. In , Vol. 7; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH : New York, 1996.
- [28] Kohn, W. J. Phys. Chem. 1996, 100, 12974.
- [29] Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev 1965, 140, A1133-A1138.
- [30] Slater, J. C. Quantum Theory of Molecules and Solides., volume 4 McGraw-Hill:New York,1974. 185
- [31] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. J. Cano Phys. 1980,58, 1200.
- [32] Becke, A. D. Phys. Rev. A 1988,38,3098-3100.
- [33] Perdew, J. P. Phys. Rev. B 1992, 46, 6671.
- [34] Perdew, J. P.; Yang, W. Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
- [35] Lee, c.; Yang, W.; Parr, R G. Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
- [36] Boucekkine, G. méthodes de la chimie quantique, Edition TI, AF6050 2007.
- [37] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Physical review B 1988, 37, 785.
- [38] Becke, A. D. 1. Chem. Phys. 1993,98,5648-5652.
- [39] Kirkwood, J. G. J. Chem. Phys. 1934,2,351.
- [40] Onsager, L. J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1486.
- [41] Baldrige, K.; Klamt, A. J. Chem. Phys. 1997, 106,6622.
- [42] Cossi, M.; Mennucci, B.; Pitarch, J.; Tomasi, J. J. Comput. Chem. 1998, 19, 833.
- [43] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. J. Chem. Phys. 1981,55,117-129.
- [44] Barone, V.; Cossi, M. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1995-2001.
- [45] Asma Aloui, thèse de l'université Claude Bernard lyon1, 2010.

CHAPITRE II.

Généralités sur la corrosion

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

I. Introduction :

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc...) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [1].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne. [1].

II. Définition de la corrosion :

La corrosion est une dégradation d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton) [1].

III. Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu) :

Généralement, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

III.1. Corrosion chimique (sèche) :

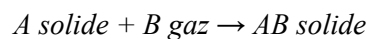
Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre est gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec un milieu ambiant en absence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique exclue le

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement.

L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux H_2S etc...) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2

On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



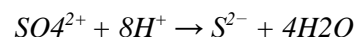
Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, parce que généralement elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution aqueuse [2].

III.2. Corrosion biochimique:

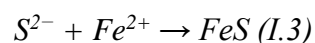
C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types :

1. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

2. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

3. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [2].

III.3. Corrosion érosion, par frottement ou par cavitation:

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal, généralement il diminue la vitesse de la corrosion.

Cette couche peut être supprimée en certains points par abrasion du métal provoqué par le mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a une accélération de la corrosion.

Dans le cas de la corrosion par frottement lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément:

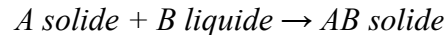
1. L'existence d'une pression de contact entre les deux métaux.
2. La présence de vibrations.
3. L'existence d'un glissement entre les deux surfaces.
4. La présence d'oxygène.

La corrosion par cavitation est due à la présence des bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion peut donc se développer à nouveau [2].

III.4. Corrosion électrochimique :

Le phénomène de cette corrosion est le plus important, elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice.

C'est-à-dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire constituant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est immergée dans un électrolyte, ce qu'est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant alimenté par les piles locales [3].

IV. les formes de corrosion :

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes (1-8) de corrosion:

IV.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement). C'est la forme la plus courante.

Exemples :

1. Oxydation et passivité anodiques
2. polissage chimique et électrochimique [4].



Figure.I.1: Corrosion uniforme

IV.2. Corrosion galvanique:

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une, pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal [4].

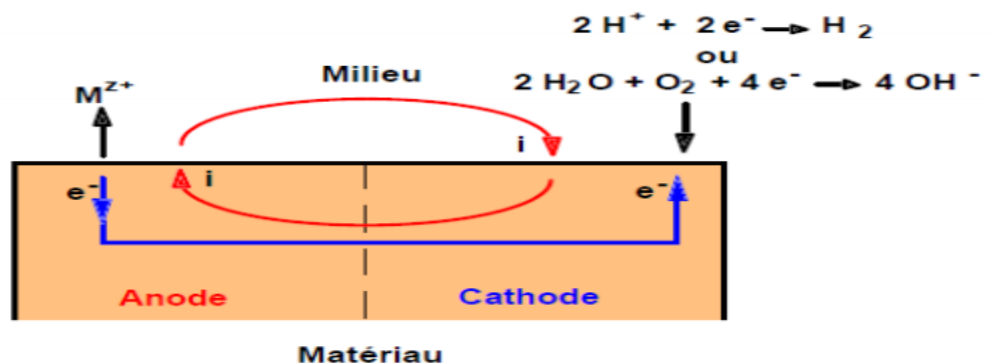


Figure. I.2 : Représentation schématique d'une pile de corrosion

IV.3. Corrosion caverneuse :

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires [5].



Figure.I.3: Corrosion Caverneuse

IV.4. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.) [5].



Figure I. 4: corrosion par piqûres

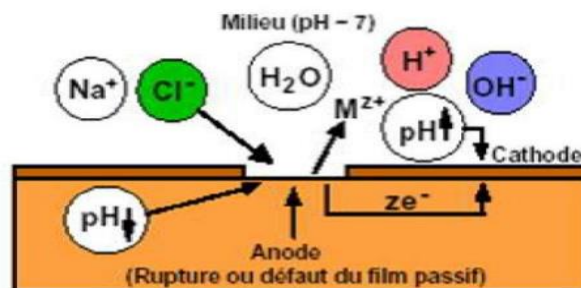


Figure. I. 5 : Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage)

IV.3. Corrosion inter granulaire :

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence Chapitre I : Généralité sur la corrosion 9 d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants [4].

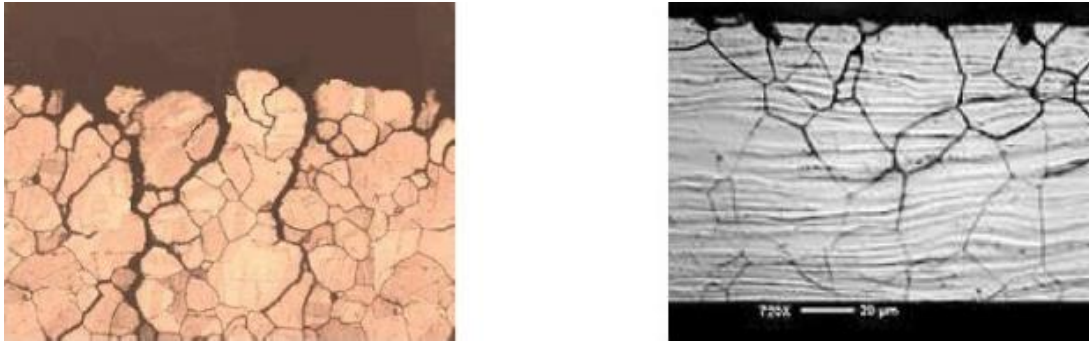


Figure.I.6 : Corrosion Inter granulaire

IV.4. 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. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter granulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement) [5].

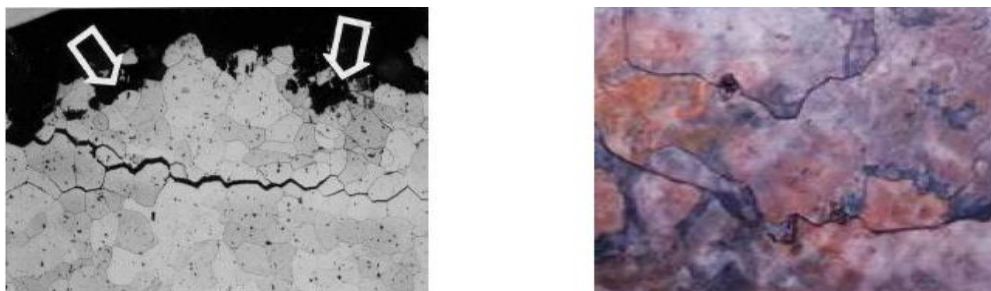


Figure.I.7 : Corrosion sous contrainte

IV.5. Corrosion et dissolution sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [5].



Figure. I. 8 : Corrosion et dissolution sélective

IV.6. Corrosion par frottement

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproqué des deux surfaces.

V. Environnements corrosifs:

Les environnements corrosifs rencontrés dans les installations pétrolières sont principalement:

1. Les gaz de combustion (SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , O_2 + sels de vanadium) à haute et basse température dans les fours et chaudières.
2. Les acides naphthéniques et les acides polythioniques.
3. L'hydrogène et l' H_2S sec ou humide à haute et basse température.
4. L'eau, l'air, l'humidité, les sols, les vapeurs qui se condensent.
5. Les acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , etc.) et les bases (NaOH , NH_4OH , etc....)
6. L'eau de mer (NaCl) et l'eau recirculée (bactéries)[6].

VI. Aspects électrochimiques de la corrosion :

VI.1. Nature électrochimique de la corrosion :

La corrosion des métaux est une réaction électrochimique entre un métal et une phase aqueuse. Elle se déroule suivant un processus électrochimique lié à la structure atomique de la matière [7]. Cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et les électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi :

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

1. des ions métalliques M^{n+} , disposés suivant un empilement compact rigide qui constitue le réseau cristallin.
2. des électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur du métal.
3. la phase aqueuse qui est un empilement compact déformable et compressible et comprend :
 - Des molécules neutres.
 - Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions).

La figure 1.9 illustre des réactions électrochimiques susceptibles de se produire à l'interface métal/solution.

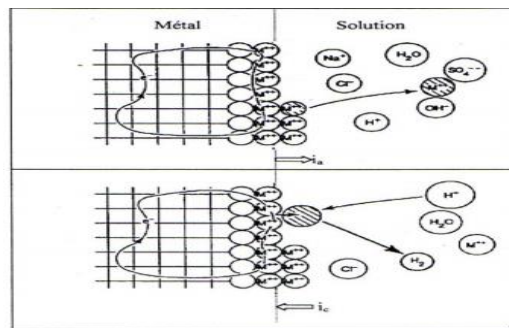
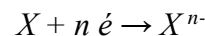
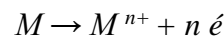


Figure.I.9 : Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution [8].

VI. 2. Réaction électrochimiques de la corrosion :

La corrosion des métaux est le résultat d'une réaction d'oxydo-réduction, entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement, qui se compose d'une réaction partielle anodique (oxydation du métal) et d'une réaction partielle cathodique (réduction de l'oxydant) :



La première réaction se traduit par un courant anodique i_a , tandis que la deuxième par un courant cathodique i_c .

VI.3. Double couche électrique :

Les réactions électrochimiques décrites ci-dessus ont lieu à l'interface métal/solution constituée de ce qu'on appelle « double couche » et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm.

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

L'immersion du métal dans une solution aqueuse perturbe localement les arrangements des molécules et des ions modifiant la répartition des charges électriques dans l'espace de la double couche. Pour respecter la neutralité électrique, les charges qui apparaissent dans le liquide de l'interface doivent être neutralisées par des charges électriques superficielles égales et opposées sur la surface du métal.

Comme le montre la figure.I.10, la double couche est constituée de trois zones :

1. la zone compacte de Stern, d'épaisseur de quelques dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces principalement des anions plutôt de petits diamètres comme les chlorures.

2. La zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvates,

3. La zone diffuse de Gouy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que les ions à réduire X^{n-} puissent accéder à la surface du métal et les cations Mn^{+} puissent diffuser dans la solution. Cependant, plusieurs phénomènes tendent à freiner les mouvements des ions dans la solution, par exemple une résistance) la diffusion de l'oxygène, ou à ralentir l'oxydation sur l'anode, ou la réduction sur la cathode, parce que la surface du métal a évolué pour de multiple raisons, par exemple le dépôt des produits de corrosion ou d'un inhibiteur [9].

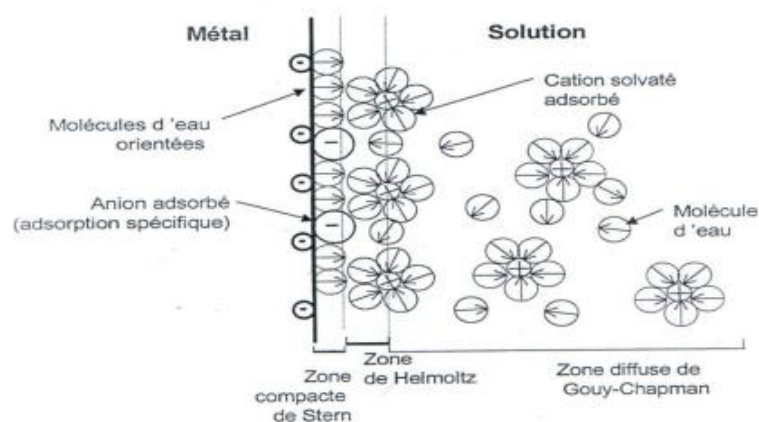


Figure I.10 : Interface métal- solution. La double couche [10].

VII. Les facteurs qui influencent la corrosion :

La corrosion étant un problème d'interface métal / milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques :

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

1. Les facteurs liés au milieu

2. Ceux liés au métal [7].

VII.1. Facteurs lie au milieu :

VII.1.1. Influence de l'oxygène :

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aërent. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges à l'interface air / océan, diffusion et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique et la solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression, La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. [6]

VII.1.2. Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons à tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la dèprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peu même provoquer la dissolution d'un film déjà formé. [6]

VII.1.3. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. [6]

VII.1.4. Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère des phénomènes de corrosion car elle diminue des domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau. [7].

VII.2. Facteur métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants à savoir :

1. Composition de l'alliage.
2. Procède d'élaboration.
3. Impureté.
4. Traitements mécaniques.
5. Traitements thermiques.
6. Additions protectrices.
7. Caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à échelle du réseau et de la dimension des grains). [8]

VIII. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

VIII.1. Introduction

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du coût de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [10].

VIII.2. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. néanmoins , il y a quelques décennies , il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeaient cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion de conduites

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

en agissant directement sur ces dernières , il s'avère plus pratique d'ajuster les concentration minérales des solution transportées , qui sont à l'origine des dépôts calcaires protecteurs .

En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [10], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant de la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des raffineries de pétrole, ...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante ce sujet a été recensé, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [10].

VIII.3. Définition

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [11]

VIII.4. Conditions d'utilisation :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection

1. Soit comme protection permanente
2. Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage). Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [3].

VIII.5. Fonctions essentielles :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

1. diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

2. Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des Oxydants.
3. Être stable aux températures d'utilisation.
4. Être efficace à faible concentration.
5. Être compatible avec les normes de non-toxicité.
6. Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles [12].

VIII.6. Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

1. Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
2. L'industrie du pétrole : forage extraction raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
3. Les peintures ou les inhibiteurs de corrosion est additifs pour la protection anticorrosion des métaux [12].
4. La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

IX. Les classes d'inhibiteur

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

1. La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
2. Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
3. Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film [13]).

IX.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

IX.1.1. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [FIA- 02]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

1. Le radical amine (-NH₂),
2. Le radical mercapto (-SH),
3. Le radical hydroxyle(-OH),
4. Le radical carboxyle(-COOH) [13].

IX.1.2. Les inhibiteurs minéraux :

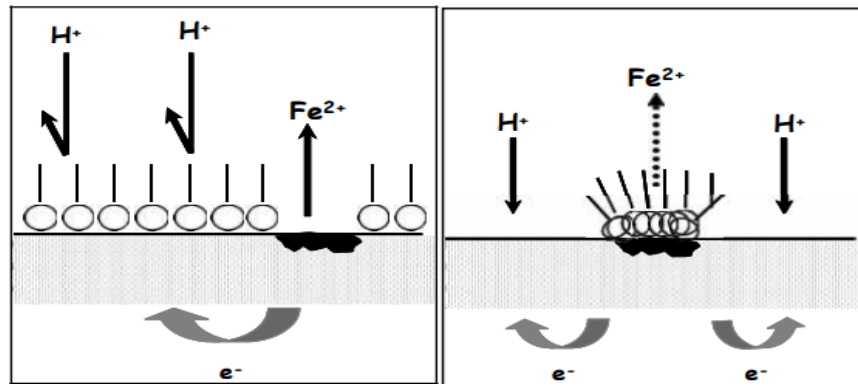
Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻.

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

X. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), [13]

Voire les deux (figure II.1)



a) *Blocage des sites cathodiques*

b) *blocage des sites anodiques*

Figure II.1 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

X.1. Inhibiteurs anodiques :

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. [10]

X.2. Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif [10].

X.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [10]. La figure 1.1 montre schématiquement sur les courbes de polarisation l'influence de ces

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

trois types d'inhibiteurs, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Vollmer.

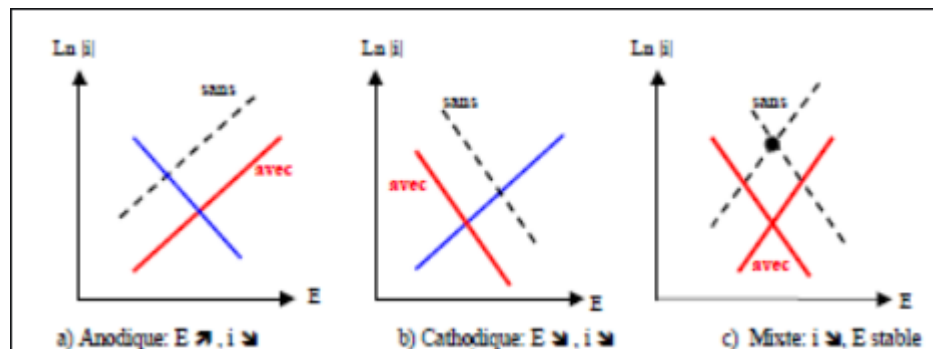


Figure II.2 : Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte.

D'autres théories ont été complétées par la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [14].

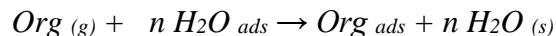
Des techniques expérimentales telles que les méthodes d'analyse ESCA [15], analyse de surface et des méthodes spectroscopiques I.R et RAMAN [16] ont pu contribuer à mieux connaître le mécanisme d'inhibition.

XI. Inhibition de la Corrosion par les composés organiques en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

1. Changement de la structure de double couche à l'interface métal/ électrolyte ; les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [17].
2. Formation d'une véritable barrière physique.
3. Diminution de la réactivité du métal.
4. Participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [18], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. La connaissance des facteurs influençant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

XI.1. Quelques exemples des recherches et des travaux utilisant des inhibiteurs synthétisés utilisés pour la lutte contre la corrosion

Hoar et Khera [19]. D'après l'examen de la littérature, les composés à base de thiophène ont été largement étudiés comme inhibiteur de corrosion dans les solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique à différentes concentrations. Yurt et al [20] ont étudié l'action de quelques composés contenant du thiophène sur la corrosion d'un acier au carbone dans le milieu acide chlorhydrique de 0.1M, les mesures électrochimiques stationnaires et transitoires indiquent que les composés étudiés agissent essentiellement comme l'inhibiteur anodique, la variation de l'efficacité inhibitrice dépend principalement du type de la nature des substituants actuels dans la molécule d'inhibiteur et l'adsorption suit le modèle de Temkin, l'effet de la température permet de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation, enthalpies d'activation et entropies d'activation. De même, Malak et al [21] ont étudié l'effet de thiophène sur la corrosion du fer en H_2SO_4 par des mesures de capacité de polarisation de double-couche, aucun changement de mécanisme n'a été observé par l'addition de thiophène, mais une diminution significative du taux d'évolution d'hydrogène a été observée, les résultats prouvent que le thiophène est adsorbé sur la surface de fer selon l'isotherme de Temkin. Benabdellah et al [22] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'un nouveau composé : triphénylène 2-thiophène carboxylate en milieu H_3PO_4 2M. Les mesures stationnaires indiquent que le composé étudié agit essentiellement comme l'inhibiteur cathodique.

Plusieurs travaux ont été faits sur l'inhibition de la corrosion du fer et des aciers par des dérivées de pyridine et pyrazole. Plusieurs types de pyridine ont été étudiés par Aouniti et al [23] comme inhibiteurs de la corrosion de fer en milieu chlorhydrique. Le caractère inhibiteur de ces composés dépend aussi bien de la concentration que de la composition chimique de l'inhibiteur. Grigorev [24] admit que l'adsorption de la molécule de pyridine en milieu acide se fait à travers la forme protonnée de

la molécule. L'adsorption de la pyridine sous sa forme cationique sur la surface du métal est de type physique.

L'inhibition de la corrosion du fer et d'acier en milieu acide par des composés pyrazoliques a fait l'objet de plusieurs travaux réalisés dans notre laboratoire. Ainsi, Hammouti et al [25] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de nouveaux composés pyrazoliques en milieu HCl 0.3M. Les mesures stationnaires indiquent que les composés étudiés agissent essentiellement comme l'inhibiteur cathodique sans modification du mécanisme de réduction du proton H^+ . D'autre part, Aouniti et al [26] ont mis en évidence la capacité de nouveaux dérivés pyrazoliques à limiter l'attaque du fer dans le milieu HCl. Ils ont montré que l'introduction des substituants tels que $-OH$, $-COOH$, $-CO_2CH_3$ et $-Cl$ sur le cycle pyrazolique augmente l'efficacité inhibitrice. De même, Benabdellah et al [28] ont étudié par gravimétrie et par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires l'effet de certains composés bipyrazoliques vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. Chetouani et al [27] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de nouveaux composés tripyrazoliques en milieu HCl 1M. Les mesures électrochimiques stationnaires indiquent que le *N, N, N-tris [(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) methyl] amine* agit essentiellement comme l'inhibiteur mixte sans modification du mécanisme de réduction du proton H^+ .

Plusieurs travaux ont été faits sur l'inhibition de la corrosion du fer en milieux acides par les pyridazines. Ces études ont été faites pour montrer la corrélation entre structure- efficacité inhibitrice. Sotelo et al [28] ont montré que le 5-Alkylidène-6-phenyl-(2H)- pyridazi-3-one qui possède des groupements (COOR, COMe) sur le fragment Alkylidène fait augmenter l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide. McIntyre et al [29] ont observé que le pyridazine 38 MAPK, qui possède des formes isomères dues à la position du groupe aryle et l'hétéroaryle relative à l'atome d'azote dans la deuxième position du pyridazine, est un excellent inhibiteur, dans des travaux très récent. Ainsi, Bouklahet et al [30] ont étudié l'inhibition par quelques composés nouvellement synthétisés de pyridazine vis-à-vis de la corrosion du fer pur dans la solution de H_2SO_4 (0.5M). Ils ont prouvé que la présence de l'atome du chlore en position ortho augmente l'efficacité d'inhibition.

XII. Type d'adsorption

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption.

XII.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type de forces de Van der Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

En termes d'interaction électrostatique, une molécule organique peut avoir le même comportement d'adsorption avec deux métaux de nature différente, lorsque le potentiel de ceux-ci a le même écart par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs. Ce comportement a été vérifié par Antropov pour l'adsorption sur le fer et le mercure des composés chargés. L'adsorption des cations d'inhibiteurs peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplace avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption [10].

XII.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire.

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales d'insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisé le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < P$.

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituants qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion. En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [10].

XII.3. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas [10].

XII.3.1. Isotherme de Langmuir

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1 - \theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Ce modèle néglige tout type d'interaction entre les espèces et considère une adsorption par blocage géométrique de sites. L'équation de l'isotherme est de la forme suivante :

$$\frac{c}{\theta} = C + \frac{1}{k_a} \quad (1.1)$$

Où K_{ads} est une constante d'équilibre du processus d'adsorption ; C est la concentration de l'inhibiteur en solution et est le taux de recouvrement.

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes

- 1- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- 2- Absence d'hétérogénéité de surface.
- 3- Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée [10].

XII.3.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$\exp(-2a\theta) = K_{\text{ads}} \cdot C \quad (1.2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $\ln C$. Cette variation doit être linéaire. La valeur de a caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées [10].

XII.3.3. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f\theta) = K_{\text{ads}} \cdot C \quad (1.3)$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ; C , est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ . L'allure de la courbe θ en fonction de $\ln C$ a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut [10].

XIII. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice

Parmi les inhibiteurs de corrosion acide, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

1. L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution.
2. Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

3. La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnel.

4. L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composés possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire. Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituants à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de pyridine, d'aniline, d'amines aliphatiques de sulfides.

Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption, il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice.

Plusieurs auteurs, dans leurs travaux sur les imines cycliques, ont montré que l'augmentation de l'angle de la liaison C-N-C avec le nombre de carbones, conduit à une meilleure disponibilité des électrons libres sur l'azote. Ce résultat explique l'efficacité inhibitrice remarquable de l'imine cyclique à 9 atomes de carbone.

Quand le recouvrement de la surface augmente, différentes interactions latérales entre les espèces adsorbées peuvent se développer. De telles interactions peuvent influencer l'efficacité inhibitrice. Ainsi, dans le cas des molécules contenant de longues chaînes hydrocarbonées, les interactions de Van der Waals entre le substrat et l'électrolyte, conduisent souvent à une forte adsorption, donc une augmentation d'inhibition.

Les molécules organiques utilisés comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine) ; $-OH$ (hydroxyle) ; $-PO_3$ (méta phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, bloque partiellement la surface active (figure I. 14) [10].

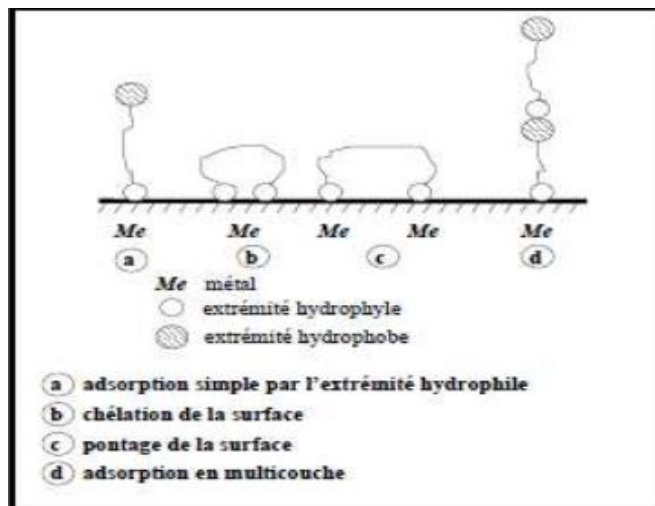


Figure.II.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [10].

XIV. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \cdot 100 \quad (1.1)$$

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [10].

XV. Domaines D'application Des Inhibiteurs

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En effet, ils sont utilisés en milieu acide pour éviter principalement l'attaque chimique de l'acier et en milieu neutre pour protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont employées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins jouent également un rôle important.

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

Pour les phases gazeuses, on emploie les inhibiteurs de corrosion pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et stockage [10].

Ces composés inhibiteurs, ayant une grande pression de vapeur, s'adsorbent sur la surface métallique pour la protéger contre la corrosion atmosphérique.

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

Références

- [1] N, Berdjouh, M, Degachi, Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide, thèse de magister, Université d'el- oued, 2014.
- [2] O. Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [3] L.Felloni Corros.Sci., 8 (1968) 133.
- [4] E.Mc.Cafferty, N.Hackerman, J, Electrochem.Soc. 119 (1972) 999.
- [5]: K.C. Pillai, R. Narayan, Corros.Sci., 22 (1982) 13.
- [4] A. Atkinson, A. Marshall, Corros.Sci.18 (1978) 427.
- [6] M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti, Pigment and Resin Technol. 35 (2006) 95.
- [7] E Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Berrabah, Transactions of the SAEST. 39 (2004) 58.
- [8] A. Bouyanzer, B. Hammouti, Pigment and Resin Technol. 33 (2004) 287.
- [9] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, Appl. Sur. Sci. .13 (2005)199.
- [10] AEK. Khadraoui. 'Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier' thèse de doctorat, Université de Blida 1, 2014
- [11] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 823.
- [12] B. MEZHOUD, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de Magistère, Université de Mentouri —Constantine. 2011
- [13] A. Y. El-Etre, Corros. Sci. 45 (2003) 2485.
- [14] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Corros. Sci. 42 (2000) 731.
- [15] M.Fontana, corrosion engineering, 3rd edition, Mc Graw Hill International Edition, New York,(1987) 556.
- [16] J.L.Crolet, Interfaces et Surfaces en Métallurgie, Trans. Tech. Publications ; Suisse, (1975).
- [17] J.L.Crolet, Revue de l'institut Français du pétrole, 34 (1979) 929.

CHAPITRE II. Généralités sur la corrosion

- [18] J.Philibert, A.Vegnes, Y. Bréchet, P.Combrade, Métallurgie, Masson, Paris, (1998).
- [19] M.Pourbaix ; Atlas d'équilibre électrochimique ; Edition Masson (1967).
- [20] R.Agrawal,T.K.G.Namboodhiri,J. Appl. Electrochem,22 (1972)383
- [21] J.Bernard.L'oxydation des métaux-tomes 1.Guathier – Villars. (2001)76.
- [22] K. Aramaki et N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 568.
- [23] T.P. Hoar et R.P Khera, I European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara Italy, (1960) 73.
- [24] [166] Z.Szklarska-Smialowska et M.Kaminski, Corros. Sci. 13(1973) 1. [25]: A.A.Samarkandy, A.O.Al-Oubi, R.M.Khalil, A.A.Abdel Fattah, Bull. Electrochem., 17 (2001) 111.
- [26] A.Ouchrif, A.Yahyi, B.Hammouti, A.Dafali, M.Benkaddour, A.Ettouhami, Bull. Electrochem., 19 (2003) 455.
- [27] A.Yurt, A.Balaban, S.Ustun Kandemir, G.Bereket, B.Erk, Mater. Chem. Phys., 85 (2004) 420.
- [28] Malak M. Abou-Romia, Mohamed M.Hefny, J.Electroanal. Chem., 136 (1982) 339.
- [29] M. Benabdellah, A. Aouniti, A. Dafali, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Yahyi and A. Ettouhami, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 8341-8347.
- [30] A.Aouniti, B.Hammouti, S.Kertit, M.Brighli, Bull. Electrochem., 14 (1998) 193.

Chapitre III:

Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs dérivés thiadiazoles

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

I. Introduction

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion en particulier les substances non toxiques, ajoutés en phase liquide constitue le meilleur moyen de protection contre la corrosion dans de nombreux systèmes industriels, notamment dans l'industrie pétrolière.

L'emploi de ces inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide. La plupart des inhibiteurs sont des composés organiques contenant des hétéroatomes comme l'azote, le soufre et l'oxygène.

la réactivité de ces composés organiques, elle permet d'étudier et de simuler les géométries des structures moléculaires et de visualiser les zones de distribution électroniques. Ceci est réalisé afin de limiter les sites électrophiles et nucléophiles intervenant lors d'interactions chimiques entre deux espèces réactives ou une espèce chimique et un substrat métallique [1-9]

Ils agissent par adsorption sur la surface métallique. Les composés hétérocycliques tels que les thiadiazoles sont de bons candidats pour cet usage.

Le présent travail a pour objectif de mettre en évidence la relation entre les arrangements structuraux et les structures électroniques d'une série d'inhibiteurs dérivés thiadiazoles reportés dans le Tableau III.1 et dont les noms suivent::

Inhibiteur (1) : 2-Amino-1,3,4-thiadiazole.

Inhibiteur (2) : 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol.

Inhibiteur (3) : 2-Amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole.

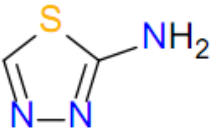
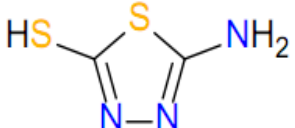
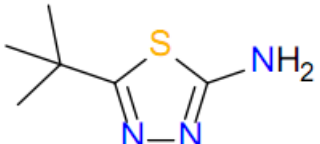
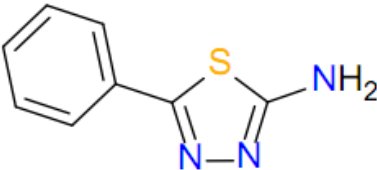
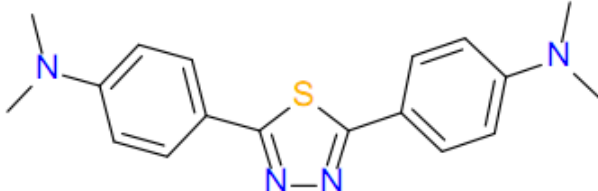
Inhibiteur (4) : 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole.

Inhibiteur (5) : 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole.

Par soucis de simplification, il convient de noter dans le texte les inhibiteurs cités respectivement par : ATD , ATDT , ABTD , APTD et DAPTD .

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Tableau III.1: Structure et masse moléculaire de la série d'inhibiteur étudiés.

Structure	Nom	Masse moléculaire g/mol
	2-Amino-1,3,4-thiadiazole. (ATD)	101.13
	5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT)	133.20
	2-Amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ABTD)	157.24
	2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole. (APT)	177.23
	2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole (DAPT)	324.4

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Les principales données expérimentales sont résumées dans le Tableau III.2 [30-33].

Tableau III.2 :Données cristallographiques et détails expérimentaux.

Inhibiteur	1	2	4
Formule chimique	$C_2H_3N_3S$	$C_2H_3N_3S_2$	$C_8H_7N_3S$
Système cristalline	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
a (Å)	5.571	8.352	11.085
b (Å)	13.457	10.007	7.544
c (Å)	5.787	6.151	11.180

II. Étude comparative de différentes méthodes de calcul quantique

Dans ce travail nous avons choisis ; dans un premier temps, d'étudier le premier inhibiteur de la série (2-Amino-1,3,4-thiadiazole) (ATD) par trois méthodes de calcul quantique soient : HF, MP2 et DFT afin de comprendre l'importance et l'utilisation en croissance permanente de la théorie DFT par rapport aux autres dans la majorité des calculs de structure et propriétés électroniques et mettre en évidence son degré de précision.

D'autre part, nous avons entrepris des calculs DFT en phase gazeuse, en utilisant différentes bases et fonctionnelles pour étudier leurs impact sur la qualité des résultats. Nous avons dans ce cas utilisé les bases : STO-3G, 6-31G, 6-311G 6-311G++ (d,p) chacune avec l'ensemble des fonctionnelles : B3LYP, PBEPBE, MPW1PW91et CAM-B3LYP.

Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de calcul quantique GAUSSIAN 09 version pour l'analyse des structures et des propriétés électroniques et le logiciel GaussView pour la visualisation des structures optimisées et des orbitales moléculaires (voir annexe).

II.1. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Le premier chimiste qui a met en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie c'est Kenichi Fukui [10]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [11,12]. Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap) ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [13-17]. L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [18-21].

Dans le tableau III.3, on reporte les principaux paramètres orbitaux calculés pour le premier inhibiteur ATD. Les orbitales frontières HOMO/LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont représentés sur la figure III.1.

Tableau III.3: Les paramètres orbitaux calculés pour l'inhibiteur ATD.

	E(eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	Δt
STO-3G					
HF	-17160.943	-7.914	6.615	14.529	12s
MP2	-17170.104	-7.703	6.132	13.835	20s
B3LYP	-17215.069	-4.317	1.873	6.190	01min 10s
PBEPBE	-17203.4743	-3.147	1.179	4.327	03min 18s
MPW1PW91	-17215.194	-4.625	2.103	6.728	01min 17s

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

CAM-B3LYP	-17211.155	-5.831	3.411	9.242	01min 34s
6-31G					
HF	-17357.067	-9.604	3.336	12.940	01min 02s
MP2	-17372.763	-9.452	2.962	12.414	02min 25s
B3LYP	-17416.275	-6.534	-0.764	5.770	04min 11s
PBEPBE	-17404.249	-5.541	-1.498	4.043	04min 57s
MPW1PW91	-17414.716	-6.825	-0.594	6.230	05min 22s
CAM-B3LYP	-17412.758	-8.059	0.642	8.701	07min 56s
6-311G					
HF	-17359.107	-9.661	2.996	12.658	02min 20s
MP2	-17375.891	-9.624	2.696	12.321	05min 15s
B3LYP	-17418.632	-6.718	-0.954	5.764	07min 20s
PBEPBE	-17406.563	-5.720	-1.675	4.045	07min 51s
MPW1PW91	-17416.883	-6.956	-0.722	6.234	07min 22s
CAM-B3LYP	-17415.140	-8.242	0.442	8.685	11min 28s
6-311G++(d,p)					
HF	-17364.0396	-9.764	0.990	10.755	11min 42s
MP2	-17389.348	-10.325	1.083	11.409	16min 43s
B3LYP	-17422.278	-6.836	-1.062	5.774	01h00min 40s
PBEPBE	-17409.978	-5.871	-1.798	4.072	28min 29s
MPW1PW91	-17420.679	-7.049	-0.818	6.230	50min 27s
CAM-B3LYP	-17418.997	-8.343	0.059	8.403	20min 55s

Les résultats obtenus pour l'inhibiteur ATD dans cette partie montrent la perfection et la précision des résultats par rapport à la méthode utilisée. En effet, les valeurs de l'énergie de l'inhibiteur ATD diminuent en poussant le niveau de calcul, c'est à dire en passant de HF à MP2 ensuite à la DFT et en variant les bases et fonctionnelles, bien que les valeurs des gaps soient trop grands dans les deux premières méthodes à savoir HF et MP2.

Les valeurs de l'énergie de la LUMO (E_{LUMO}) et celles de la HOMO (E_{HOMO}) diffèrent considérablement d'une méthode à l'autre, nous incitant ainsi à développer encore plus de calculs pour collecter plus d'informations sur cette structure fine des inhibiteurs. Il est à noter ; cependant, que les

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

valeurs les plus proches sont celles obtenues par la DFT. Les meilleurs résultats sont obtenus à différents niveaux de calcul en particulier avec la base 6-311G++ (d,p) et les fonctionnelles B3LYP, PBEPBE et CAM-B3LYP bien que cette dernière est extrêmement fararaineuse en terme de temps.

On cite à titre d'exemple, le temps alloué au calcul d'optimisation de géométrie de l'inhibiteur ATD en utilisant la base 6-311G++ (d, p) associée aux fonctionnelle B3LYP, PBEPBE, MPW1PW91 et CAM-B3LYP est respectivement de 01h00min 40s , 28min 29s , 50min 27s, et 20min 55s.

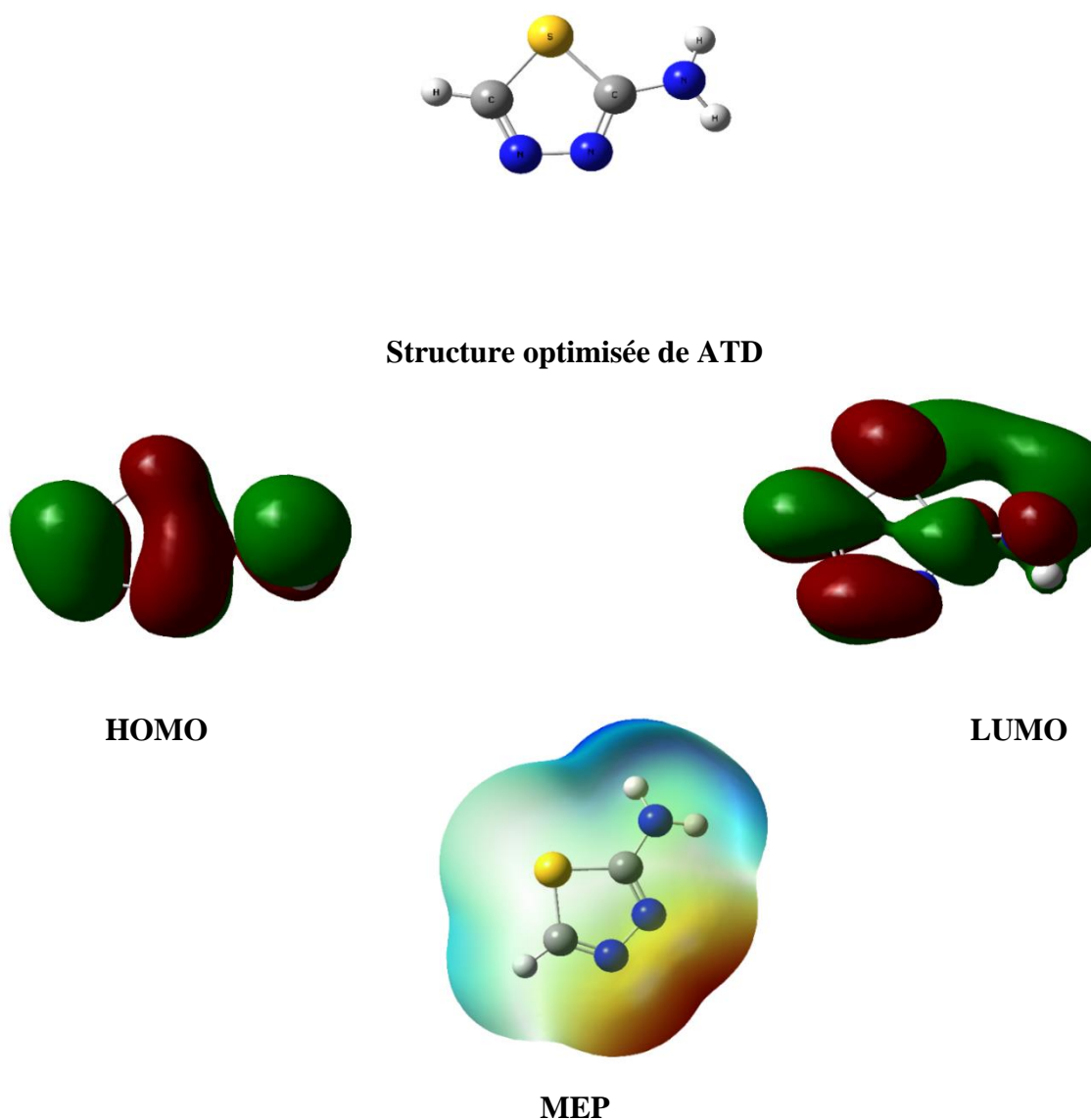


Figure III.1: Structure optimisée, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP de l'inhibiteur ATD.

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Tableau III.4 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour ATD .

ATD	Phase gazeuse	Phase aqueuse
Atomes	Charges de Mulliken	Charges de Mulliken
C1	-0.294	-0.285
C2	-0.212	-0.177
S3	0.154	0.198
H4	0.234	0.269
N5	-0.070	-0.156
N6	-0.140	-0.200
N7	-0.192	-0.232
H8	0.248	0.288
H9	0.273	0.294

Le carbone de cycle aromatique (C1 = -0.294, C2 = -0.212) dans le cas de ATD, ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption du métal . En conséquence, la molécule ATD peut être adsorbée sur la surface métallique , donc l'utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion. Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour ATD indiquent que les atomes le plus négatif (C1 = -0.294, C2 = -0.212) probable de constituer le centre adsorbant actif.

Tableau III.5 : Paramètres chimiques quantiques pour ATD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-17422.278	-17422.651
E_{Homo} (eV)	-6.836	-0.249
E_{Lumo} (eV)	-1.062	-0.037
ΔE_{GAP} (eV)	5.774	0.211
μ (Debye)	3.888	5.597
η (eV)	2.887	0.105
σ (eV-1)	0.346	9.460
χ (eV)	3.949	0.143335
ω (eV)	2.701054	0.0971805
ΔN	1.228179	0.246116

Le Tableau III.5, montre que les paramètres quantiques chimiques calculés dans les phases aqueuses et phase gazeuse sont différents sauf la valeur d'énergie totale . On constate une différence remarquable concernant E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} , χ et aussi pour μ , ΔN , η , ω et σ .

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

La faible valeur d'énergie du gap calculée en utilisant la phase aqueuse indique que le mécanisme d'action de cet inhibiteur est l'adsorption.

Nous avons utilisé le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) (Figure III.1) pour déterminer les sites des réactions électrophiles et nucléophiles. On obtient les zones de densité électronique cartographiée avec le MEP sur la géométrie optimisée des inhibiteurs. Les zones électrophiles sont limitées par les couleurs rouge et jaune de la carte MEP alors que les couleurs bleu clair et bleu indiquent les plages actives nucléophiles. Pour l'inhibiteur ATD, on constate que les régions riches en électrons sont localisées autour des hétéroatomes (azote et soufre) et des doubles liaisons conjuguées. Ce sont les sites actifs qui donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion.

II.2. Moment dipolaire

Le moment dipolaire (μ) est l'un des indices qui sont les plus utilisés pour discuter et rationaliser la structure et la réactivité de nombreux systèmes chimiques. Cet indice mesure la polarité pour les molécules diatomiques, qui est lié à la distribution des électrons dans une structure moléculaire. Il y a un manque d'accord dans la littérature concernant la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice [22]. Certains auteurs suggèrent que l'augmentation du moment dipolaire facilite l'adsorption de la molécule inhibitrice à la surface du métal et augmente donc son pouvoir inhibiteur [23]. À l'inverse, d'autres auteurs ont montré que les faibles valeurs du moment dipolaire favorisent l'accumulation des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal [24].

II.3. Dureté et Mollesse

La dureté absolue (η) est un autre descripteur de la réactivité dans les réactions chimiques, elle est définie comme suit :

$$\eta \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v$$

E étant l'énergie en eV, N le nombre d'électrons et le potentiel externe dû au noyau.

La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [25] :

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

La mollesse (σ) est l'inverse de la dureté.

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

II.4. Nombre d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés (ΔN) indique la tendance de la molécule à donner des électrons au métal. Toutefois, les valeurs de ΔN ne correspondent pas exactement au nombre d'électrons transférés du donneur à la molécule d'accepteur. L'expression «la capacité de donner des électrons» est plus appropriée que le «nombre d'électrons transférés» [26].

Les valeurs de ΔN sont corrélées avec l'efficacité inhibitrice résultante du transfert d'électrons. Une diminution dans le nombre d'électrons transférés ΔN indique une réduction du pouvoir donneur d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique. Selon Lukovits et al, si $41 \Delta N < 3.6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la possibilité de donner des électrons à la surface du métal [19]. La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [27-29]:

$$\Delta N = \frac{(\chi_{metal} - \chi_{inhibiteur})}{[2x(\eta_{metal} + \eta_{inhibiteur})]}$$

où χ_{metal} et $\chi_{inhibiteur}$ désignent respectivement les électronégativités absolues du métal et de la molécule inhibiteur.

D'après le théorème de Koopmans, l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A sont calculées par les relations suivantes [28]:

$$I = -E_{HOMO}$$

$$A = -E_{LUMO}$$

Comme descripteur de base de la réactivité chimique, une basse énergie d'ionisation suggère une réactivité élevée et vice versa.

L'électronégativité absolue χ de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit:

$$\chi = \frac{1 + A}{2}$$

L'indice d'électrophilie (ω) a été obtenu en utilisant l'équation suivante:[30]

$$\omega = \chi^2/2\eta$$

II.5. Les charges de Mulliken

Les charges de Mulliken liée aux propriétés vibrationnelles de la molécule évaluent la manière dont le déplacement atomique affecte la charge de la structure électronique. L'hétéroatome chargé négativement présente le site actif d'adsorption sur la surface du métal. Le processus s'effectue par une réaction de type donneur-accepteur [34].

III. Etude DFT de l'effet inhibiteur dans les dérivés diathiazoles

Dans cette partie, afin de bien explorer l'effet inhibiteur selon l'arrangement structural dans la série de dérivés diathiazoles (ATD, ATDT, ABTD, APTD and DAPTD) ; nous avons entrepris des calculs DFT en utilisant le jeu de base et fonctionnelle : B3LYP/6-311G++ (d,p).

Les différents paramètres orbitaux et descripteurs quantiques de réactivité calculés sont reportés dans les tableaux III.4 et III.5 respectivement. Les géométries optimisées, les orbitales HOMO et LUMO ainsi que les cartes MEP des différents dérivés thiadiazoles étudiés sont représentés sur la figure III.2. L'examen des résultats présentés a conduit aux observations suivantes :

1- L'inhibiteur ATD présente généralement une valeur basse du gap ΔE de 5.774016 eV par contre une valeur de 5.314 eV pour ATDT et 5.751 eV pour ABTD et de 4.533eV pour APTD, et DAPTD présente parmi ces inhibiteurs la valeur la plus basse de 2.148 eV . Ceci confirme une bonne réactivité de la molécule ATD avec les atomes à la surface métallique et s'accordent bien avec les efficacités d'inhibition déterminées expérimentalement.

2- La valeur élevée de $E_{HOMO} = -6.836$ eV de l'inhibiteur ATD révèle une efficacité d'inhibition élevée. La faible valeur du $E_{LUMO} = -1.062$ eV montre la facilité de réception des électrons par l'orbitale d vacante du métal justifiant ainsi la formation de liaison covalente entre l'inhibiteur et le métal ce qui est en accord avec les données expérimentales.

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

3- Sachant que la capacité inhibitrice dépend du moment dipolaire (μ) ; les valeurs obtenus montrent que la valeur est basse pour le composé ATD, elle est de 3.888 (D) mais elle n'est pas trop faible par rapport à celles obtenus pour les autres inhibiteurs.

4-Pareillement, l'analyse des résultats montre que le composé ATD possède une mollesse σ élevée avec une valeur égale à 0.346 eV et une basse dureté η de 2.887 eV. L'indice d'électrophile (ω) est de sa part égal à 2.701 eV ; ceci confirme la bonne efficacité d'inhibition et la bonne adsorption chimique du dérivé ATD.

5-La valeur de ΔN est positive et inférieure à 3.6 confirmant ainsi que l'inhibiteur peut donner des électrons au métal pour engendrer des liaisons et entraîner par conséquent la formation de couches inhibitrices stables adsorbées limitant la corrosion.

6- La valeur de l'électronégativité de la molécule inhibitrice ATD est de 3.949 eV est inférieure à celle du métal mais elle reste proche de celles calculées pour les autres dérivés diathiazoles. La faible valeur de χ peut être due à l'électronégativité élevée des hétéroatomes et de celle de l'atome d'azote particulièrement.

Tableau III.6 : Paramètres électroniques des différents inhibiteurs.

B3LYP/ 6-311G++ (d,p).	E(eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	Δt
ATD	-17422.278	-6.836	-1.062	5.774	1 h 00 min 40 s
ATDT	-28253.719	-6.404	-1.089	5.314	27 min 10 s
ABTD	-21700.992	-6.555	-0.803	5.751	2h 49min 31s
APTD	-23708.672	-6.261	-1.728	4.533	2h 23min 46s
DAPTD	-35708.806	-4.753	-2.604	2.148	1days 2h 45min 14s

Tableau III.7: Descripteurs de réactivité des différents inhibiteurs

B3LYP/ 6-311G++ (d,p).	μ (D)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
ATD	3.888	6.836	1.062	3.949	2.887	0.346	2.701	1.228
ATDT	2.962	6.404	1.089	3.747	2.657	0.376	2.642	1.398
ABTD	3.272	6.555	0.803	3.679	2.875	0.347	2.354	1.611

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

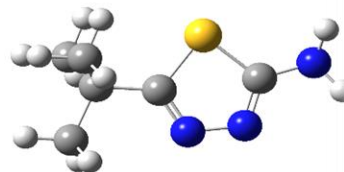
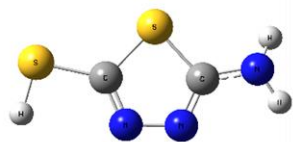
APTD	3.288	6.261	1.728	3.994	2.266	0.441	3.520	0.912
DAPTD	2.351	4.753	2.604	3.679	1.074	0.930	6.300	0.602

Dans la figure III.2. , comme dans le cas de l'inhibiteur ATD, on représente les orbitales frontières. De leur part les cartes MEP indiquent les zones actives électrophile et nucléophile. Dans tous les cas, les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées.

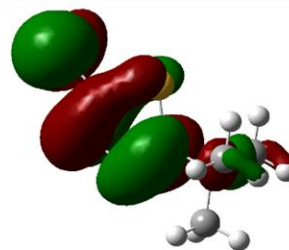
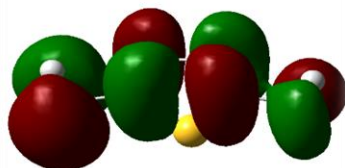
ATDT

ABTD

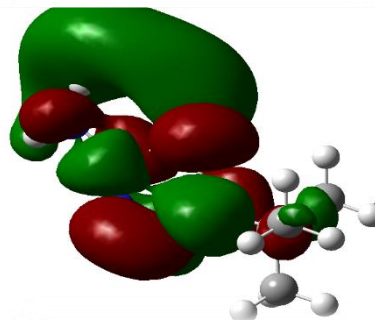
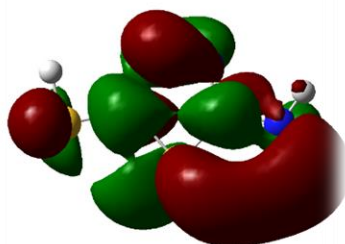
**Structure
Optimisée**



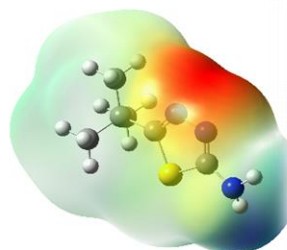
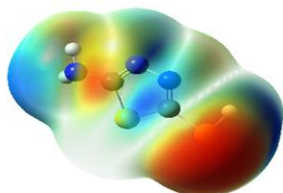
HOMO



LUMO



MEP



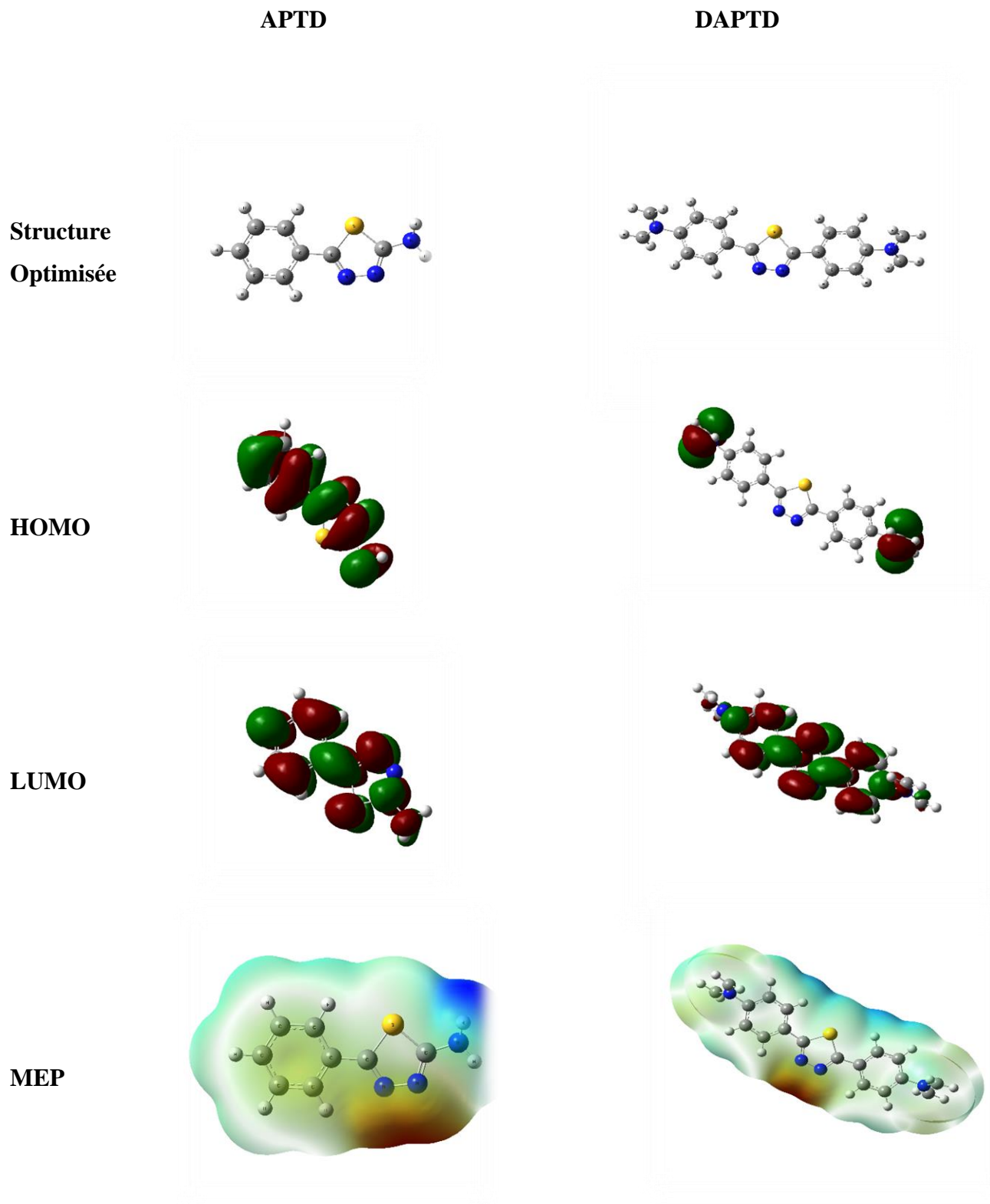


Figure III.2: Structures optimisées, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP des composés de thiadiazoles au niveau de calcul DFT B3LYP/6-311G++ (d,p)

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Tableau III.8 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour ATDT.

ATDT	Phase gazeuse	Phase aqueuse
Atomes	Charges de Mulliken	Charges de Mulliken
C1	0.128	0.146
C2	-0.031	0.013
S3	0.029	0.062
N4	-0.166	-0.252
N5	-0.035	-0.085
N6	-0.200	-0.240
H7	0.274	0.297
H8	0.247	0.288
S9	-0.344	-0.352
H10	0.098	0.123

Les hétéroatomes de cycle aromatique (N4 = -0.166, N6 = -0.200 et notamment le S9= -0.344) dans le cas de ATDT, ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption du métal . En conséquence, la molécule ATDT peut être adsorbée sur la surface métallique , donc l'utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour ATDT indiquent que les atomes le plus négatif (N4 = -0.166, N6 = -0.200 et S9= -0.344) probable de constituer le centre adsorbant actif.

Tableau III.9: Paramètres chimiques quantiques pour ATDT étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-28253.719	-28254.077
E_{Homo} (eV)	-6.404	-0.235
E_{Lumo} (eV)	-1.089	-0.038
ΔE_{GAP} (eV)	5.314	0.196
μ (Debye)	2.962	4.416
η (eV)	2.657	0.098
σ (eV-1)	0.376	10.188
χ (eV)	3.747	0.136
ω (eV)	2.642	0.095
ΔN	1.398	0.228

Le Tableau III.9, montre que les paramètres quantiques chimiques calculés dans les phases aqueuses et phase gazeuse sont différents sauf la valeur d'énergie totale . On constate une différence remarquable concernant E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} , χ et aussi pour μ , ΔN , η , ω et σ .

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

La faible valeur d'énergie du gap calculée en utilisant la phase aqueuse indique que le mécanisme d'action de cet inhibiteur est l'adsorption.

Tableau III.10: Charges atomiques de Mulliken calculées pour ABTD.

ABTD	Phase gazeuse	Phase aqueuse
Atomes	Charges de Mulliken	Charges de Mulliken
C1	-0.519	-0.454
C2	-0.274	-0.241
S3	0.082	0.141
N4	-0.076	-0.122
N5	-0.014	-0.135
N6	-0.215	-0.255
H7	0.248	0.290
H8	0.273	0.294
C9	0.890	0.908
C10	-0.575	-0.616
H11	0.125	0.137
H12	0.160	0.171
H13	0.162	0.164
C14	-0.572	-0.613
H15	0.163	0.164
H16	0.159	0.171
H17	0.125	0.138
C18	-0.633	-0.636
H19	0.172	0.165
H20	0.148	0.166
H21	0.172	0.165

Le carbone de cycle aromatique (C1 = -0.519, C10 = -0.575 et C18 = -0.633) dans le cas de ABTD, ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption du métal. En conséquence, la molécule ABTD peut être adsorbée sur la surface métallique ; donc l'utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour ABTD indiquent que les atomes le plus négatif (C1 = -0.519, C10 = -0.575 et C18 = -0.633) probable de constituer le centre adsorbant actif.

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Tableau III.11: Paramètres chimiques quantiques pour ABTD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-21700.992	-21701.331
E_{Homo} (eV)	-6.555	-0.243
E_{Lumo} (eV)	-0.803	-0.030
ΔE_{GAP} (eV)	5.751	0.212
μ (Debye)	3.272	5.057
η (eV)	2.875	0.106
σ (eV ⁻¹)	0.347	9.418
χ (eV)	3.679	0.137
ω (eV)	2.354	0.088
ΔN	1.611	0.247

Le Tableau III.11, montre que les paramètres quantiques chimiques calculés dans les phases aqueuses et phase gazeuse sont différents sauf la valeur d'énergie totale . On constate une différence remarquable concernant E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} , χ et aussi pour μ , ΔN , η , ω et σ .

La faible valeur d'énergie du gap calculée en utilisant la phase aqueuse indique que mécanisme d'action de cet inhibiteur est l'adsorption.

Tableau III.12: Charges atomiques de Mulliken calculées pour APTD.

APTD	Phase gazeuse	Phase aqueuse
Atomes	Charges de Mulliken	Charges de Mulliken
C1	0.088	0.144
C2	-0.077	-0.035
S3	-0.095	-0.064
N4	-0.025	-0.043
N5	-0.012	-0.141
N6	-0.226	-0.268
H7	0.249	0.293
H8	0.275	0.298
C9	1.235	1.089
C10	-1.657	-1.634
C11	0.509	0.538
C12	-0.234	-0.248
H13	0.050	0.089
C14	-0.457	-0.445
H15	0.205	0.202
C16	-0.333	-0.370
H17	0.185	0.218
H18	0.171	0.199
H19	0.150	0.179

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Le carbone de cycle aromatique ($C_{10} = -1.657$, $C_{14} = -0.457$ et $C_{16} = -0.333$) dans le cas de APTD, ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption du métal. En conséquence, la molécule APTD peut être adsorbée sur la surface métallique, donc l'utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour APTD indiquent que les atomes le plus négatif ($C_{10} = -1.657$, $C_{14} = -0.457$ et $C_{16} = -0.333$) probable de constituer le centre adsorbant actif.

Tableau III.13: Paramètres chimiques quantiques pour APTD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
Etot (eV)	-23708.672	-23709.041
E_{Homo} (eV)	-6.261	-0.232
E_{Lumo} (eV)	-1.728	-0.067
ΔE_{GAP} (eV)	4.533	0.165
μ (Debye)	3.288	5.124
η (eV)	2.266	0.082
σ (eV ⁻¹)	0.441	12.097
χ (eV)	3.994	0.150
ω (eV)	3.520	0.136
ΔN	0.912	0.192

Le Tableau III.13, montre que les paramètres quantiques chimiques calculés dans les phases aqueuses et phase gazeuse sont différents sauf la valeur d'énergie totale. On constate une différence remarquable concernant E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} , χ et aussi pour μ , ΔN , η , ω et σ

La faible valeur d'énergie du gap calculée en utilisant la phase aqueuse indique que mécanisme d'action de cet inhibiteur est l'adsorption.

Tableau III.14: Charges atomiques de Mulliken calculées pour DAPTD.

DAPTD	Phase gazeuse	Phase aqueuse
Atomes	Charges de Mulliken	Charges de Mulliken
C1	-0.246	-0.194
C2	-0.246	-0.194
S3	-0.727	-0.656
C4	0.860	0.770
C5	-0.346	-0.364
C6	0.349	0.289
C7	-0.107	-0.128

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

H8	0.134	0.172
C9	-0.383	-0.338
H10	0.238	0.236
C11	-1.108	-1.074
H12	0.205	0.226
H13	0.201	0.218
C14	0.860	0.770
C15	-0.346	-0.364
C16	0.349	0.289
C17	-0.107	-0.128
H18	0.134	0.172
C19	-0.383	-0.338
H20	0.238	0.236
C21	-1.108	-1,074
H22	0.205	0.226
H23	0.201	0.218
N24	0.118	0.045
N25	0.118	0.045
N26	0.428	0.440
N27	0.428	0.440
C28	-0.265	-0.297
H29	0.138	0.158
H30	0.142	0.159
C31	-0.276	-0.310
H32	0.144	0.161
H33	0.136	0.156
C34	-0.265	-0.297
H35	0.138	0.158
H36	0.142	0.159
C37	-0.276	-0.310
H38	0.144	0.161
H39	0.136	0.156

Le carbone de deux cycles aromatiques (C11= -1.108, C21 = -1.108) dans le cas de DAPTD , ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption du métal. En conséquence, la molécule DAPTD peut être adsorbée sur la surface métallique ; donc l'utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour DAPTD indiquent que les atomes le plus négatif (C11= -1.108, C21 = -1.108) probable de constituer le centre adsorbant actif.

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Tableau III.15: Paramètres chimiques quantiques pour DAPTD étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-311G++ (d,p)

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-35708.806	-35709.116
E_{Homo} (eV)	-4.753	-0.176
E_{Lumo} (eV)	-2.604	-0.093
ΔE_{GAP} (eV)	2.148	0.083
μ (Debye)	2.351	4.006
η (eV)	1.074	0.041
σ (eV ⁻¹)	0.930	23.946
χ (eV)	3.679	0.134
ω (eV)	6.300	0.217
ΔN	0.602	0.097

Le Tableau III.15, montre que les paramètres quantiques chimiques calculés dans les phases aqueuses et phase gazeuse sont différents sauf la valeur d'énergie totale . On constate une différence remarquable concernant E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} , χ et aussi pour μ , ΔN , η , ω et σ .

La faible valeur d'énergie du gap calculée en utilisant la phase aqueuse indique que le mécanisme d'action de cet inhibiteur est l'adsorption.

IV. Conclusion

L'ensemble des résultats cités ci-dessus confirme la réactivité et l'efficacité d'inhibition élevées des molécules étudiées ATD, ATDT, ABTD, APTD et DAPTD. Ces composés ont une faible valeur d'énergie gap d'où le mécanisme d'action est l'adsorption. Une bonne concordance entre les conclusions de l'étude expérimentale.

Dans ce stade là nous avons effectué une étude théorique à l'aide de calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT à l'aide du logiciel Gaussian09 pour analyser l'activité inhibitrice d'une série de dérivés thiadiazoles vis-à-vis la corrosion des métaux.

Les premiers calculs effectués sur le dérivé ATD nous ont permis, d'une part, d'étudier l'effet des bases et fonctionnelles sur les calculs DFT et de choisir la base et la fonctionnelle adoptées pour l'étude des autres dérivés ATDT, ABTD, APTD et DAPTD.

Les descripteurs quantiques de réactivité calculés pour les différents inhibiteurs nous ont permis de décrire leur action potentielle sur la corrosion. Les résultats obtenus montrent clairement que le dérivé ATD possède la meilleure activité inhibitrice par rapport aux autres. De sa part la carte du potentiel électrostatique moléculaire MEP permet de déterminer les sites actifs qui donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion et montre succinctement les régions riches en électrons qui sont localisées autour des hétéroatomes (azote et soufre) et des doubles liaisons conjuguées.

Les charges de Mulliken des atomes déterminées montrent que les carbones de la cycle aromatique en général prend charges négatives importantes. Ceci montre que ces atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique .

On s'attend à ce que les composés inhibiteurs aura un comportement différent en phase solution et en phase gazeuse.

Les propriétés électroniques seules ne sont pas suffisantes pour prédire la performance en protection d'un composé étudié malgré leurs succès dans l'exploration du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Par conséquent, il est impératif de procéder à une modélisation rigoureuse de l'interaction directe de l'inhibiteur avec le métal.

Références

- [1] R. Mohan, K. K. Anupama, A. Joseph, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 3 (2017) 2.
- [2] P. R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 1072.
- [3] P. R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2017) <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.12.004>
- [4] A. Dutta, S. Kr. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, D. Sukul, *Corrosion Science*, 123 (2017) 256.
- [5] Y. El Aoufir, Y. El Bakri, H. Lgaz, A. Zarrouk, R. Salghi, I. Warad, Y. Ramli, A. Guenbour, E. M. Essassi, H. Oudda, *Journal of Materials and Engineering Structures*, 8 (2017) 3290.
- [6] M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, E. E. Ebenso, *Journal of Molecular Liquids*, 213 (2016) 122.
- [7] D. Zhang, Y. Tang, S. Qi, D. Dong, H. Cang, G. Lu, *Corrosion Science*, 102 (2016) 517.
- [8] B. Xu, W. Gong, K. Zhang, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, H. Shi, Y. Chen, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000 (2015) 1.
- [9]: M. Yadav, S. Kumar, R. R. Sinha, D. Behera, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2013)1.
- [10] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722-725.
- [11] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, *Corros. Sci.* 73 (2013) 281–291.
- [12] W. Li, L. Hu, S. Zhang, B. Hou, *Corros. Sci.* 53 (2011) 735–745.
- [13] N. Khalil, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2635-2640.
- [14] K. Sayın, D. Karakas, *Corros. Sci.* 77 (2013) 37–45.
- [15] S. Martinez, I. Stajlar, *J. Mol. Struct.* 640 (2003) 167–174.
- [16] M. Sudheer, A. Quraishi, *Corros. Sci.* 70 (2013) 161–169.
- [17] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corros. Sci.* 57 (2001) 3-8.
- [18] D. Yadav, B. Maiti, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3586–3598.
- [19] S. Martinez, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 97–102.
- [20] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1–9.
- [21] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452.
- [22] N.O. Eddy, B.I. Ita, QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl, *J. Mol. Model.* 2011,17, 359–376.
- [23] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, Investigation of the

CHAPITRE III. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

inhibitive effect of substituted oxadiazoles on the corrosion of mild steel in HCl medium, *Corros. Sci.* 2001, 43, 951.

[24] M. Mahdavian, S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2- mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta.* 2010, 55, 1720-1724.

[25] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, *J. Taiwan. Inst. Chem.* 45 (2014) 3021–3032.

[26] X. Li, S. Deng, Hui, and T. Li, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 4089.

[27] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.

[28] V.S.Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros. Sci.*, 53 (1997) 617.

[29] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27(1988) 734

[30] R. G. Parr, R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society.* 1983, 105, 7512.

[31] N.Boechat, S.B.Ferreira, C.Glidewell, J.N.Low, J.M.S.Skakle, S.M.S.V.Wardell CCDC 296349: Experimental Crystal Structure Determination, 2006, DOI: 10.5517/cc9ycn7.

[32] F.Belaj CCDC 110680: Experimental Crystal Structure Determination, 1995, DOI: 10.5517/cc3q5b9.

[33] M.M.Ishankhodzhaeva, Sh.A.Kadyrova, M.D.Surazhskaya, N.A.Parpiev, P.A.Koz'min CCDC 176133: Experimental Crystal Structure Determination, 2002, DOI: 10.5517/cc5x8q1.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

[34] I. B. Obot, D. D. Macdonald, Z. M. Gasem, *Corros. Sci.* 99 (2015) 1.

Annexe:
Logiciel de chimie quantique
GAUSSIAN

Annexe: Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Avec le développement de l'informatique dans les années 1940, le calcul par ordinateur des solutions de l'équation d'onde pour des complexes atomiques est devenu un objectif réalisable. Les chimistes théoriciens devinrent des utilisateurs intensifs des premiers ordinateurs. Un compte rendu très détaillé d'une telle utilisation est donné par Smith et Sutcliffe[1]. Les premiers calculs de type Hartree-Fock ab initio sur des molécules diatomiques furent effectués en 1956 au MIT avec une base d'orbitales de Slater. Pour des molécules diatomiques, une étude systématique utilisant une base minimale et un premier calcul utilisant une base plus importante furent publiés respectivement par Ransil et Nesbet en 1960[2].

Les premiers calculs polyatomiques utilisant des orbitales gaussiennes ont été menés à la fin des années 1950. Les premiers calculs d'interaction de configuration ont été effectués à Cambridge sur le calculateur EDSAC II dans les années 1950 au moyen d'orbitales gaussiennes également, par Boys et collaborateurs[3]. En 1971, lorsqu'une première bibliographie de calculs ab initio fut publiée[4], les plus grosses molécules qui y étaient citées étaient le naphthalène et l'azulène[5],[6]. Un résumé des développements antérieurs a été publié par Schaefer[7].

En 1964, la méthode de Hückel, méthode de LCAO simple pour la détermination des énergies électroniques des orbitales moléculaires des électrons π dans les hydrocarbures conjugués, allant d'objets simples comme le butadiène ou le benzène à l'ovalène avec dix cycles à six atomes accolés, fut utilisée sur les ordinateurs de Berkeley et Oxford[8]. Ces méthodes empiriques furent peu à peu remplacées dans la même décennie par des méthodes semi-empiriques comme la méthode CNDO[9]. Au début des années 1970, des programmes informatiques (relativement) efficaces comme ATMOL, POLYATOM, IBMOL, et GAUSSIAN, etc. ont commencé à être utilisés pour accélérer les calculs sur les orbitales moléculaires. Dans le même temps, les méthodes de mécanique moléculaire, comme MM2, étaient développées, en premier lieu par Norman Allinger[10].

Une des premières mentions du terme de « chimie numérique » peut être trouvée dans le livre *Computers and Their Role in the Physical Sciences* (1970) de Sidney Fernbach et Abraham Haskell Taub, où ils indiquent « il semble, à présent, que la chimie numérique peut finalement être de plus en plus tangible »[11]. À partir de ces premiers développements, la chimie numérique scientifique émergea comme discipline distincte en 1979 environ[12]. Durant les années 1980, les bases de la chimie numérique furent établies. Des publications spécifiquement dédiées virent le jour par la suite, comme le *Journal of Computational Chemistry*, par exemple, qui fut pour la première fois édité en 1980.

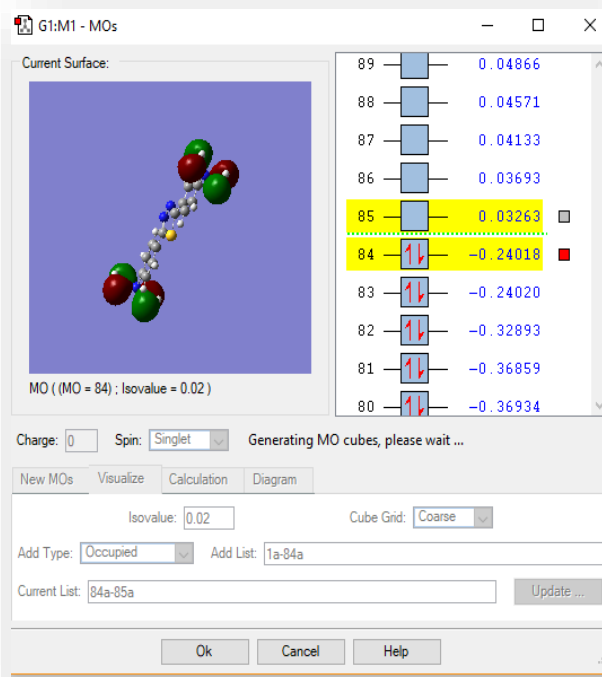
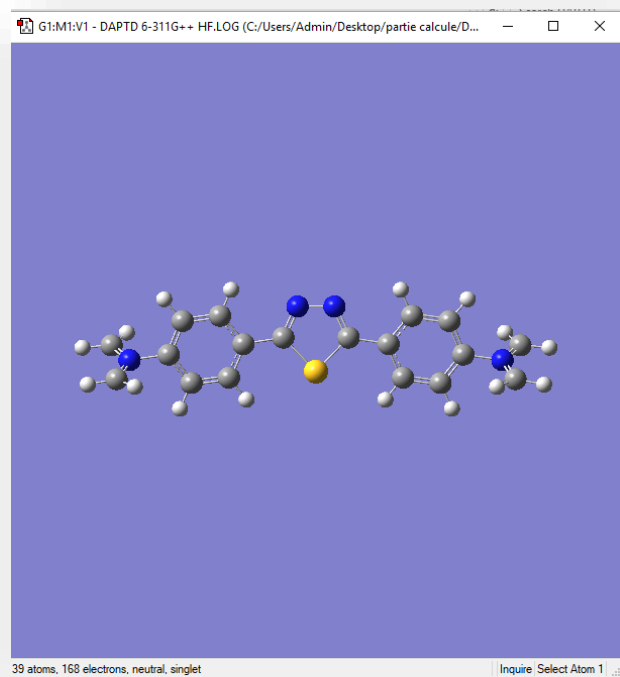
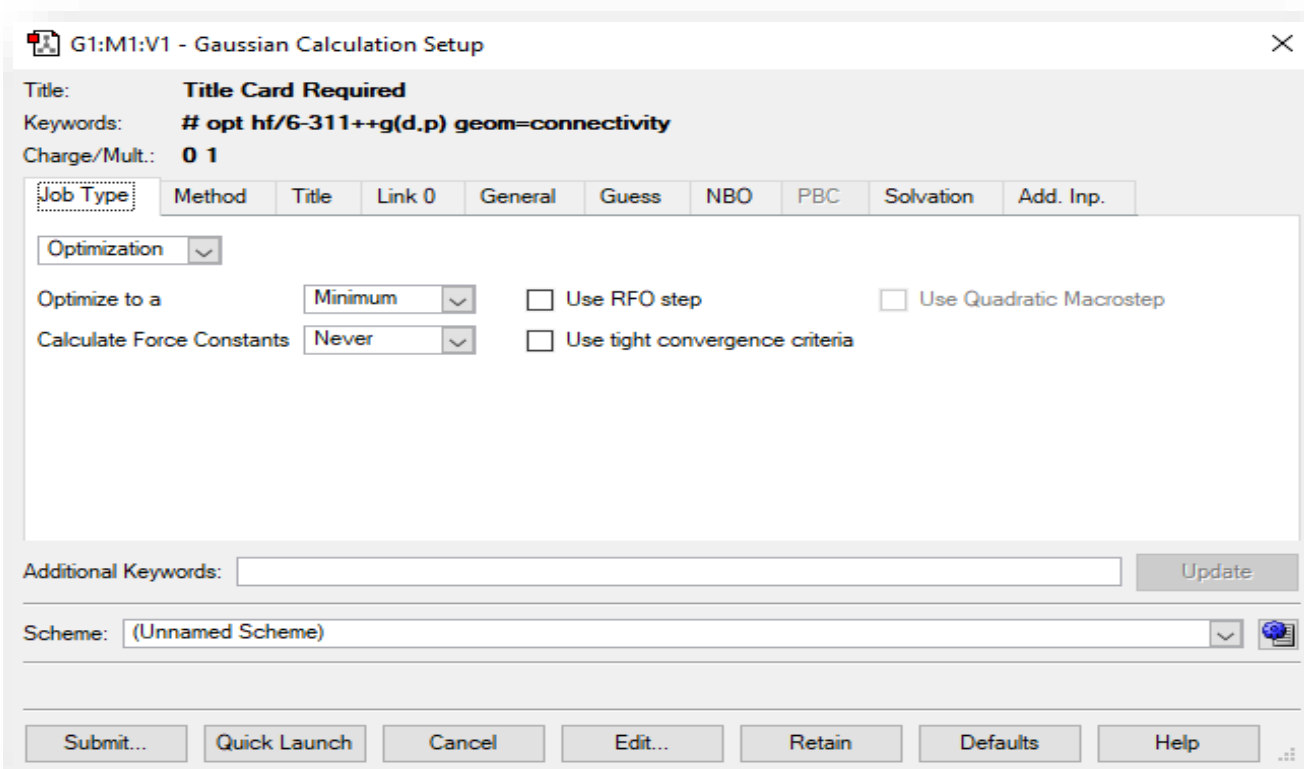
Annexe: Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70 [13]). Il a été depuis sans cesse mis à jour[14],[15]. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock. Les droits de Gaussian étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard Gaussian, Inc. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

L'interface graphique GaussView est actuellement la plus avancée et la plus puissante disponible pour GAUSSIAN. Avec cette interface, on peut importer ou construire les structures moléculaires qui nous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de GAUSSIAN. On peut également, récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. La version GaussView 06 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail, avec les grands systèmes, pratique et simple.[16]

Annexe: Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Représentation de quelques étapes d'un calcul Gaussian:



Annexe: Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Bases et fonctionnelles utilisés:

Aujourd'hui, il existe des centaines de bases composées d'orbitales de type gaussien (GTO - gaussian type orbital) [17]. Les plus petites d'entre elles sont appelées bases minimales, et sont typiquement constituées du nombre minimum de fonctions de base requis pour représenter tous les électrons de chaque atome. Les plus grandes d'entre elles peuvent comprendre littéralement jusqu'à plusieurs centaines de fonctions de base pour chaque atome.

Une base minimale est celle dans laquelle, sur chaque atome du système, une seule fonction de base est utilisée pour chaque orbitale dans un calcul Hartree-Fock pour un atome libre. Cependant, pour des atomes comme le lithium, des fonctions de base de type p correspondant aux orbitales 1s et 2s de l'atome libre sont ajoutées aux fonctions de base. Par exemple, chaque atome de la première période de la classification (de Li à Ne) aurait une base de cinq fonctions (deux fonctions s et trois fonctions p).

Les bases STO-3G, 6-31G, 6-311G et 6-311G++(d,p):

Les bases minimales les plus courantes sont les STO-nG, où n est un entier. Cette valeur n représente le nombre de fonctions primitives gaussiennes comportant une fonction de base simple. Dans ces bases, les orbitales de cœur et de valence comprennent le même nombre de primitives gaussiennes. Les bases minimales donnent typiquement des résultats qui sont insuffisants pour des publications de recherche de qualité, mais sont moins coûteuses que leurs homologues plus grandes. Les bases minimales de ce type les plus communes sont :

- STO-3G
- STO-4G
- STO-6G
- STO-3G* - version polarisée de STO-3G

Il existe de nombreuses autres bases minimales qui ont été utilisées, comme les bases MidiX.

Annexe: Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Bases de Pople :

La notation pour les bases « à valence séparée » viennent de l'équipe de John Pople[18], et sont typiquement X-YZg. Dans ce cas, X représente le nombre de gaussiennes primitives comprises dans chaque fonction de base d'orbitale atomique de cœur. Le Y et le Z indiquent que les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions, la première étant composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives. Dans ce cas, la présence de deux nombres après le trait d'union indique que la base est une base double zêta à valence séparée. Des bases triple et quadruple zêta à valence séparée sont également utilisées, et notées X-YZWg, X-YZWWg, etc.

On y ajoute régulièrement des fonctions diffuses et de polarisation. Voici une liste des bases à valence séparée les plus communes de ce type :

3-21g, 3-21g*-polarisée, 3-21+g -à fonctions diffuses, 3-21+g*-avec polarisation et fonctions diffuses, 6-31g, 6-31g*, 6-31+g*, 6-31g (3df, 3pd), 6-311g, 6-311g*, 6-311+g*

La fonctionnelle B3LYP:

B3LYP est l'approche de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) la plus largement utilisée car elle est capable de prédire avec précision les structures moléculaires et d'autres propriétés. Cependant, B3LYP n'est pas en mesure de modéliser de manière fiable les systèmes dans lesquels les interactions non covalentes sont importantes. Nous présentons ici une méthode qui corrige cette déficience dans B3LYP en utilisant des potentiels de correction de dispersion (DCP). Les DCP sont utilisés par de simples modifications des fichiers d'entrée et peuvent être utilisés dans n'importe quel logiciel de calcul capable de lire les potentiels de cœur effectif. Par conséquent, la technique ne nécessite aucune programmation. Les DCP (développés pour H, C, N et O) produisent les meilleurs résultats lorsqu'ils sont utilisés avec les ensembles de base 6-31+G(2d,2p). L'approche B3LYP-DCP a été testée sur les ensembles de référence S66, S22 et HSG-A de dimères et trimères interagissant de manière non covalente et s'est avérée, en moyenne, nettement supérieure à presque toutes les autres méthodes DFT conçues pour traiter van der Waals. interactions Les utilisateurs de B3LYP qui souhaitent modéliser des systèmes dans lesquels des interactions non covalentes (à savoir, répulsion stérique, liaison hydrogène, empilement) sont présentes, devraient envisager B3LYP-DCP [19].

Annexe: Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Références

- [1] Smith, S. J.; Sutcliffe B. T., (1997). "The development of Computational Chemistry in the United Kingdom". *Reviews in Computational Chemistry* 70: 271–316.
- [2] Henry F. Schaefer III, *The electronic structure of atoms and molecules*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Co., 1972, 146 p.
- [3] S.F. Boys, G.B. Cook, C.M. Reeves, I. Shavitt, « Automatic fundamental calculations of molecular structure », *Nature*, n° 2, 1956, p. 1207
- [4] W.G. Richards, T. E. H. Walker et R. K. Hinkley, *A bibliography of ab initio molecular wave functions*, Clarendon Press, 1971
- [5] H. Preuss, « Das SCF–MO–P(LCGO)-Verfahren und seine Varianten », *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 2, no 5, 1968, p. 651 (DOI 10.1002/qua.560020506)
- [6] R. J. Buenker et S. D. Peyerimhoff, « Ab initio SCF calculations for azulene and naphthalene », *Chemical Physics Letters*, vol. 3, 1969, p. 37
- [7] Henry F. III Schaefer, *Quantum Chemistry*, Clarendon Press, 1984
- [8] A. Streitwieser, J.I. Brauman et C.A. Coulson, *Supplementary Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press, 1965
- [9] John A. Pople, David L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, New York, McGraw Hill, 1970.
- [10] Norman Allinger, « Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, 1977, p. 8127-8134
- [11] *Computers and Their Role in the Physical Sciences*, Routledge, 1970.
- [12] *Reviews in Computational Chemistry* vol 1, preface
<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Chimie-numerique-page-3.html>
- [13] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No 237, 1970 .
- [14] David Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, Gaussian, 2001, p336.
- [15] Sir John A. Pople, *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Interscience, 2004. vol. 25 n° 9.
- [16] <http://www.chemcad.com/pages/7/Gaussian-Gaussview-visualisation>.
- [17] Jensen, Frank (2013). "Atomic orbital basis sets". *WIREs Comput. Mol. Sci.* 3 (3): 273–295.
- [18] Ditchfield, R; Hehre, W.J; Pople, J. A. (1971). "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules". *J. Chem. Phys.* 54 (2): 724–728.
- [19] *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 13, 1738–1744 Publication Date: June 2, 2012
<https://doi.org/10.1021/jz300554y>

Résumé

La corrosion est un phénomène naturel qui se produit selon un processus chimique de dégradation d'un matériau par réaction avec son environnement. La corrosion est à l'origine de grandes pertes industrielles et a un impact négatif économique et environnemental extrêmement coûteux. Le recours à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques, inorganiques ou verts est indispensable. Dans ce projet de mémoire de master, nous avons étudié à l'aide de calculs quantiques basés sur la DFT l'activité inhibitrice d'une série d'inhibiteurs de corrosion dérivés thiadiazoles, soient : ATD, ATDT, ABTD, APTD et DAPTD. Les résultats des calculs DFT sur les différents composés ont permis d'évaluer l'efficacité inhibitrice à travers un certain nombre de descripteurs quantiques tels que l'énergie des orbitales frontières (HOMO/LUMO), le gap ΔE , le moment dipolaire μ , la mollesse σ , la dureté η , la fraction d'électron transférée ΔN de l'inhibiteur à la surface métallique et l'électronégativité χ .

Mots clés : corrosion, inhibiteur, dérivés thiadiazoles, théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), descripteurs quantiques.

Abstract

Corrosion is a natural phenomenon that occurs through a chemical process of degradation of a material by reaction with its environment. Corrosion causes great industrial losses and has an extremely costly negative economic and environmental impact. The use of organic, inorganic or green corrosion inhibitors is essential. In this master's thesis project, we studied using quantum calculations based on DFT the inhibitory activity of a series of thiadiazole-derived corrosion inhibitors, namely: ATD, ATDT, ABTD, APTD and DAPTD. The results of the DFT calculations on the different compounds made it possible to evaluate the inhibitory efficiency through a certain number of quantum descriptors such as the energy of the boundary orbitals (HOMO / LUMO), the gap ΔE , the dipole moment μ , the softness σ , hardness η , fraction of electron transferred ΔN from inhibitor to the metal surface and electronegativity χ .

Key words: corrosion, inhibitor, thiadiazole derivatives, density functional theory (DFT), quantum descriptors.

خلاصة

التآكل هو ظاهرة طبيعية تحدث من خلال عملية كيميائية لتحلل مادة عن طريق التفاعل مع بيئتها. يتسبب التآكل في خسائر صناعية كبيرة وله آثار اقتصادية وبيئية سلبية باهظة التكلفة. يعد استخدام مثبطات التآكل العضوية أو غير العضوية أو الخضراء أمرًا ضروريًا. في مشروع أطروحة الماجستير هذه، درسنا باستخدام الحسابات الكمومية بناءً على DFT النشاط المثبط لسلسلة من مثبطات التآكل المشتقة من الثياديازول، وهي ATD، ATDT، ABTD، APTD و DAPTD. جعلت نتائج حسابات DFT على المركبات المختلفة التمكن من تقييم الكفاءة المثبطة من خلال عدد معين من واصفات الكم مثل طاقة المدارات الحدودية (HOMO / LUMO)، الفجوة ΔE ، العزم ثنائي القطب μ ، النعومة σ ، صلابة η ، جزء من الإلكترون المنقول ΔN من المانع إلى السطح المعدني والسلبية الكهربائية χ .

الكلمات المفتاحية: التآكل، المانع، مشتقات الثياديازول، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، واصفات الكم.