

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Technologie

Mémoire du Projet de Fin d'Études
Pour l'obtention de diplôme

Master

En

Génie Des Procédés

Spécialité :

Génie Pharmaceutique

Titre :

***Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion
de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche
électrochimique et théorique (DFT)***

Devant le jury composé de :

- M^{me} ALLICHE. ZPrésidente
- M^{me} RAHMANI . FExaminatrice
- Mr. KHADRAOUI. AEK Encadreur

Réalisé par :

Smara Mahdia

Zaoui Chahira

Année Universitaire 2017-2018

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns surrounds the text. The border is composed of black lines and includes various floral motifs such as roses and leaves, arranged in a symmetrical, repeating pattern.

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, nous remercions Dieu le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience, pour mener à terme ce travail.

*Nous rendons hommage à notre promoteur Mr **Khadraoui Abdelkader**, pour nous avoir aidé à réaliser ce travail sous sa direction, et pour ses très précieux conseils et les encouragements qu'il n'a pas cessé de nous prodiguer tout au long de ce travail.*

Nous exprimons tous nos remerciements à le Président du jury et membres du jury, pour avoir bien voulu accepté de juger ce travail.

Nos cordiaux remerciements vont au personnel du laboratoire de génie des procédés de l'université de Khemis Miliana ainsi que le personnel du laboratoire Mr Chaouchi Mohamed.

Nous exprimons notre gratitude à Mr Hellal pour leur aide précieuse qu'il nous a apportés.

Nous remercions toute personne qui de près ou de loin a contribué à faire avancer ce travail.

Dédicace

Grâce à mon Dieu « Le tout puissant »

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents que j'aime plus que tout au monde
« Que dieu les protège ».*

A toute personne de notre grande famille.

Tous ceux qui nous ont aidé à élaborer ce projet.

zaoui

DEDICACES

DEDICACES

je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma mère qui a toujours aimé me voir au moins ingénieur.

A mon très cher papa qui a tout fait pour que je puisse poursuivre mes études.

A tout mes sœurs et mes frères.

A ma binette chahira et toute sa famille.

A tout mes amis.

A chaque personne qui a contribué à la réalisation de ce travail de près comme de loin.

mahdia

المخلص

أصبحت إمكانية استخدام مثبطات التآكل الأخضر بديل مثير للاهتمام في الوقت الراهن مقارنة مع غيرها من أساليب الحماية. يتألف هذا العمل من دراسة فعالية تثبيط تآكل الفولاذ في وسط من حمض كلور الماء HCl (1 مول/ل) وذلك بتطبيق طريقتين : مقياس الجهد من اجل دراسة الخصائص الإلكترونية و نظرية دالة الكثافة (DFT) لدراسة الخصائص الهيكلية.

تظهر الدراسة الكهروكيميائية أن التيمول يعطي أحسن قدرة للحماية خاصة عند التركيزات المنخفضة.

يؤكد تحليل المعايير الكمية للمحاكاة بواسطة DFT أن التيمول يملك قوة حماية عالية بالنسبة للحديد .

الكلمات المفتاحية: مثبطات التآكل ، الفولاذ الطري ، الوسط الحمضي ، التيمول ، محاكاة بواسطة DFT

Résumé

La possibilité d'utilisation des inhibiteurs verts est devenue actuellement une alternative intéressante par rapport à d'autres méthodes de protection. Nous présentons dans ce travail l'étude de l'effet inhibiteur du thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Les approches électrochimiques et théoriques se sont basées sur l'utilisation de deux méthodes : D'une part, la potentiométrie pour la caractérisation et les propriétés électroniques, et d'autre part, la théorie de la fonction de la densité (DFT) à base du B3LYP /6-31G (d,p) pour l'étude des propriétés structurales. Les mesures électrochimiques montrent que le thymol confirme son bon pouvoir inhibiteur de corrosion surtout à faibles concentrations. L'analyse des paramètres quantiques de la simulation par la DFT confirme que le thymol est doué d'un fort pouvoir de protection vis-à-vis du fer.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, acier doux, milieu acide, Thymol, la simulation par la DFT

Abstract

The possibility of using green inhibitors has become actually an important alternative compared to other methods of protection. We represent in this work the inhibitory effect of thymol on the corrosion of steel in 1M hydrochloric acid medium. The electrochemical and theoretical approaches have been based on the use of two methods: potentiometry for characterization and electronic properties, on one hand, the density function theory (DFT) on the basis of B3LYP / 6-31G (d, p) for the study of structural properties, on the other hand. The electrochemical measurements confirm the corrosion inhibitory strength of thymol, especially at low concentrations. The analysis of the quantum chemical parameters by DFT simulation confirms that the thymol is gifted of strong protective power against iron corrosion.

Key words: Corrosion inhibitor, mild steel, acid medium, Thymol, DFT simulation

Sommaire

Introduction générale : 1

Chapitre I : étude bibliographique

I.1. Corrosion : 3

 I.1.1. Introduction : 3

 I.1.2. Définitions : 3

 I.1.3. Impartance de la corrosion : 3

 I.1.4. Différents mode de corrosion Cause de la corrosion 4

 I.1.4.1 Corrosion sèche : 4

 I.1.4.2. Corrosion humide : 4

 I.1.4.2.1. Corrosion électrochimique 4

 I.1.4.2.2. La corrosion chimique 6

 I.1.4.2.3. La corrosion bactérienne : 6

 I.1.5. Les formes de corrosion 6

 I.1.5.1. Corrosion uniforme 6

 I.1.5.2. Corrosion localisé : 6

 I.1.5.2.1. Corrosion galvanique : 7

 I.1.5.2.2. Corrosion sous-contrainte: : 7

 I.1.5.2.3. Corrosion caverneuse : 7

 I.1.5.2.4. Corrosion par piqûres : 8

 I.1.5.2.5. corrosion intergranulaire : 8

 I.1.5.2.6. Corrosion érosion : 8

 I.1.6. Les facteurs qui influencent la corrosion : 8

 I.1.7. La corrosion par acide chlorhydrique concentre : 9

 I.1.8. L'acier : 10

 I.1.8.1. l'acier au carbone : 10

 I.1.8.2. Caractérisation et application des aciers doux : 11

 I.1.9. Protection contre la corrosion : : 11

I.2. Protection par inhibiteur : : 11

 I.2.1. introduction : 11

 I.2.2. Définition : 12

 I.2.3. Principe : 12

 I.2.4. Conditions d'utilisation : 13

I.2.4.1.Fonctions essentielles :	13
I.2.4.2.Utilisations industrielles courantes :	14
I.2.5. Les classes d'inhibiteur :	14
I.2.6.Inhibiteur en milieu acide :	14
I.2.7.Domains d'application des inhibiteurs :	15
I.3 Les méthodes d'évaluation de la corrosion :	15
I.3.1.La gravimétrie :	15
I.3.2.Méthode électrochimique :	16
I.3.2.1. Méthode stationnaire :	16
I.3.2.2. Méthode transitoire :	18

Chapitre II : La théorie de la fonction de la densité

I.1. Introduction :	19
I.2.Principe théorique :	19
I.3. La densité électrique :	20
I.3.1.Définition de la densité électrique :	20
I.3.2 Les propriétés de la densité électronique :	20
I.4.Théorème de Hohenberg-Kohn :	21
I.5. Equations de Kohn – Sham : Approche orbitale :	21
I.6. Les fonctionnelles d'échanges- corrélations :	22
I.6.1.L'approximation de la densité locale LDA :	22
I.6.2.Approximation du gradient généralisé (GGA) :	22
I.6.3. Fonctionnelles hybrides :	23
I.7. Gaussian :	23
I.8. Les conceptions chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT :	23
I.8.1. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO	23
I.8.2.Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO :	24
I.8.3.Le potentiel d'ionisation I :	24
I.8.4.L'affinité électronique (A) :	24
I.8.5.La dureté et la mollesse :	25
I.8.6.Le potentiel chimique électronique (μ) :	25
I.8.7.L'électronégativité (χ) :	25
I.8.8.Fraction d'électrons transférés (ΔN) :	25
I.8.9.L'indice de l'électrophile globale ω :	26

Chapitre III : Méthode d'étude et conditions expérimentales

III.1 Matériaux utilisés :	27
III.1.1. Acier au carbone :	27
III.1.2. Thymol :	27
III.2. Solution électrolytique d'étude :	28
III.2.1. Préparation de la solution corrosive :	28
III.2.2. Préparation des solutions inhibitrices :	28
III.3. Dispositif expérimental :	28
III.4. Préparation des échantillons :	29
III.5. Conditions opératoires :	30
III.6. Méthodes d'analyse :	30
III.6.1. Méthodes électrochimiques :	30
III.6.2. Étude quantique :	32
III.6.2.1. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice :	32

Chapitre IV : Résultantes et discussions

IV.1. Introduction :	33
IV.2. études électrochimiques :	33
IV.2.1. Évaluation de potentiel libre pour différentes concentration de Thymol :	33
IV.2.2. Méthode de TAFEL (Courbes de polarisation) :	34
IV.2.3. Méthode de résistance de polarisation linéaire :	36
IV.2.4. Comparaison de l'efficacité calculée par les trois méthodes :	37
IV.3. études quantiques :	38
IV.3.1. Propriétés structurales :	38
IV.3.2. Analyse des charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO :	40
IV.3.3. Analyse les principes paramètres quantiques :	42
IV.3.4. Calculé de l'efficacité d'inhibiteur :	43

Liste des symboles et Abréviations

A	– L'affinité électronique
C	– Concentration
E_i %	– efficacité inhibitrice
ECS	– Électrode de référence au calomel
EIMS	– Entreprise Industrielle de Matériel Sanitaire
E_{HOMO}	– Énergie le plus haute orbitale moléculaire occupée
E_{LUMO}	– Énergie le plus basse orbitale moléculaire occupée
g	– Gramme
HCl	– chlorure d'hydrogène
i	– La densité de courant
ISO	– International Organization for Standardization : Organisation internationale de Normalisation
IUPAC	– International union of pure and applied chemistry
M	– Métal
M	– masse molaire
mg	– Milligramme
min	– Minute
ml	– millilitre
NACE	– Nationale Association of Corrosion Engainée
OCP	– Le potentiel en circuit ouvert
Ø_k	– Orbitale de kohn et Sham
Ox	– Oxydation
%	– Pourcentage
ppm	– Partie par million
Red	– réduction
R_p	– Résistance de polarisation.
S	– Surface de l'échantillon
t	– Temps d'immersion en solution corrosive.
T₀	– Énergie cinétique
TFD	– Théorie de la fonction de la densité
V	– vitesse de corrosion
W	– Perte de poids de l'échantillon après immersion dans la solution avec inhibiteur
W₀	– Perte de poids de l'échantillon après immersion dans la solution sans inhibiteur
α_a	– Coefficient de transfert de charge anodique
α_c	– Coefficient de transfert de charge cathodique
η	– Surtension à l'électrode
η	– La dureté absolue
μ	– potentiel électronique.
ρ(r)	– Densité électronique

- σ – Mollesse
- χ – électronégativité.
- Δ_{gap} – L'écart énergétique
- ΔN – Fraction d'électron
- ΔP – la perte de poids

LA LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	–Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal	06
Figure I.2	–Les différentes formes de la corrosion localisée	07
Figure I.3	–Corrosion localisée : a) Par piqûres, b) caverneuse, c)inter-granulaire, d) érosion	08
Figure I.4	–Domaine de résistance à la corrosion par HCl de divers matériaux	10
Figure I.5	–L'acier doux	11
Figure I.6	–Influence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte sur des courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion.	12
Figure.I.7	–Influence d'un inhibiteur anodique passivant sur les courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion	13
Figure.I.8	–Classement des inhibiteurs de corrosion	14
Figure I.9	–Détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel..	17
Figure I.10	–Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation	18
Figure II.1	–Molécule d'éthane représentée en bâtons et sphères (gauche) et en orbitales (droite).	19
Figure III.1	–Structure moléculaire de Thymol	27
Figure III.2	–Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21, utilisé.	28
Figure III.3	–Cellule électrochimique	29
Figure III.4	–Préparation des échantillons en acier DC06EK, pour les mesures potentiostatiques.	30
Figure IV.1	–OCP du fer dans HCL(01N) sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur	33
Figure IV.2	–courbe de polarisation du fer dans HCl (01N) sans et avec différentes concentrations de Thymol	34
Figure IV.3	–La résistance de polarisation du fer dans HCl (01 M) à différentes concentrations de thymol	36
Figure IV.4	–L'efficacité d'inhibiteur dans HCl (01 M) par les trois méthodes à différentes concentrations	37
Figure IV.5	–Structure optimisées de thymol	38

Figure IV.6	–Distribution des densités électronique des orbitales moléculaire de Thymol	40
Figure IV.7	–Distribution des charges Mulliken de thymol	42
Figure IV.8	–Valeurs expérimentales et théoriques d'efficacité d'inhibiteur de thymol	44

LA LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau. I.1	– Principaux facteurs de corrosion	09
Tableau .I.2	– Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.	15
Tableau II.1	– Gaussian logiciel de chimie quantique	23
Tableau III.1	– Composition chimique de l'acier de type DC06EK	27
TableauIV.1	– Paramètres électrochimiques du fer dans HCl (01M) avec différentes concentrations de thymol	35
TableauIV.2	– La résistance de polarisation du fer dans HCl (01 M) à différentes concentrations de thymol	36
TableauIV.3	– L'efficacité d'inhibiteur dans HCl (01 M) à différentes concentrations (*)	37
Tableau IV.4	– Caractérisation de principales Paramètres géométriques (Longueurs de liaison et angle) de thymol optimisé par DFT /B3LYP	38
Tableau IV.5	– La charge de Mulliken d'atome présent dans l'inhibiteur de thymol	41
Tableau IV.6	– Paramètres quantiques calculés de thymol	42
Tableau IV.7	– Résultats des valeurs expérimentales et théoriques d'efficacité d'inhibiteur de thymol	44

Introduction

Générale

Introduction générale

La corrosion : on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, elle affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimique et/ou physique entre le matériau et son environnement [1].

L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, l'utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion [2].

L'idée d'inhiber est très ancienne et remonte au Moyen Age où les maîtres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage acide. Par ailleurs, l'inhibition a été employée en chimie et particulièrement en corrosion depuis 1907- 1910 [3].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques: abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celle-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important [4].

Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [5].

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études expérimentales aussi bien que théoriques menées, sur l'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier doux, par un composé organique THYMOL, dans l'acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous nous sommes servis des techniques électrochimiques stationnaires. Ces techniques nous ont permis de remonter à l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur.

Le choix de ce produit, appelés aussi « environmentally friendly product» ou produit amis de l'environnement, en qualité d'inhibiteur de la corrosion de l'acier est motivé par plusieurs facteurs tous aussi importants les uns que les autres: Non toxique, Biodégradable et ayant une structure bien identifiée.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène de la corrosion, sur inhibiteurs vert, ainsi que la présentation des inhibiteurs comme des moyens efficaces. Ces approches seront utilisées pour l'exploitation des résultats expérimentaux.

- Le deuxième chapitre: présentation des méthodes de calculs théorique par la méthode DFT en se basant sur le logiciel GAUSSIEN

- Le chapitre III est consacré à la description du matériau et de l'inhibiteur utilisé, des techniques d'analyse électrochimiques et quantiques ; ainsi les conditions expérimentales utilisées pour réaliser les essais électrochimiques.

- Le chapitre IV rassemble les résultats trouvés et leurs interprétations :

Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives utiles pour la continuation de ce travail.

Étude bibliographique

I.1. Corrosion :

I.1.1. Introduction :

Le phénomène de corrosion est connu depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De La Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791- 1867) sur l'électricité et la pile de **courant** en 1830. Ces chercheurs ont découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. [6]

I.1.2. Définitions :

Corrosion : du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. [1]

Selon la norme ISO 8044 : 2000, la corrosion est définie comme une « *interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique du quel ils font partie* ». [7]

I.1.3. Importance de l'étude de la corrosion :

L'importance de l'étude de la corrosion est double.

- Le premier est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ...etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie, et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.
- **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs.....etc.
- **pertes de produits** : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
- **pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.

- **pertes par contamination des produits** : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.
- **Pertes indirectes** : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité [8].

I.1.4. Différents mode de corrosion :

La corrosion est une branche de la chimie, car elle traite de la réaction entre un métal et un réactif. Si ce dernier est gazeux il s'agit de corrosion sèche, s'il est liquide on parle de corrosion humide (en solution).

I.1.4.1. Corrosion sèche :

La corrosion sèche est l'attaque d'un métal par un gaz, conduisant à la formation d'un troisième composé. La plus connue est celle qui est provoquée par l'attaque des métaux ou des alliages par l'oxygène. C'est un processus d'oxydation très complexe.

Lorsque le métal est placé dans une atmosphère gazeuse, sa surface adsorbe les particules de gaz par un processus physique ou chimique selon la température. La vitesse de corrosion dépend ainsi de la température du métal.

I.1.4.2. Corrosion humide :

Le terme « corrosion humide » couvre tous les cas de corrosion par un milieu liquide conducteur. Cela peut être de l'eau, toute solution acide, basique ou d'autres [9].

Elle peut être de différentes natures :

- Corrosion électrochimique ;
- Corrosion chimique ;
- Corrosion biologique.

I.1.4.2.1. La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle apparaît lorsque le métal ou réactif présente des hétérogénéités. Il y'a alors formation de piles et un courant électrique est induit entre des parties métalliques qui jouent le rôle de micro-ondes et d'autre parties qui jouent le rôle de microcathodes .Les micro-ondes sont attaquées et corrodées [10].

▪ **Mécanisme de la corrosion électrochimique :**

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel «mixte» de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pour Baix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) :



Où *Red* désigne l'espèce réduite et *Oxⁿ⁺* l'oxydant associé.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu : Réaction d'oxydation d'un métal *M* en ses ions M^{n+} [11].



– Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

☞ En milieu acide et désaéré :



En milieu acide et aéré :



☞ En milieu neutre ou basique et désaéré :



☞ En milieu neutre ou basique et aéré:



– La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



I.1.4.2.2. La corrosion chimique :

La corrosion chimique est une réaction hétérogène, elle se fait à la présence d'une phase liquide ou gazeuse avec un solide sans catalyseur. Il existe très peu de cas de corrosion chimique pure, elle est souvent liée à une corrosion électrochimique, elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

I.1.4.2.3. Corrosion bactérienne:

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par des bactéries. Il peut y avoir alors formation de composés, tels que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, ou des acides organiques qui détériorent le métal. La corrosion biologique intervient en particulier dans les canalisations enterrées et les coques de bateau [9].

I.1.5. Les formes de corrosion :**I.1.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée:**

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte [12].

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [13]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

I.1.5.2. Corrosion localisée :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température). Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau [14] :

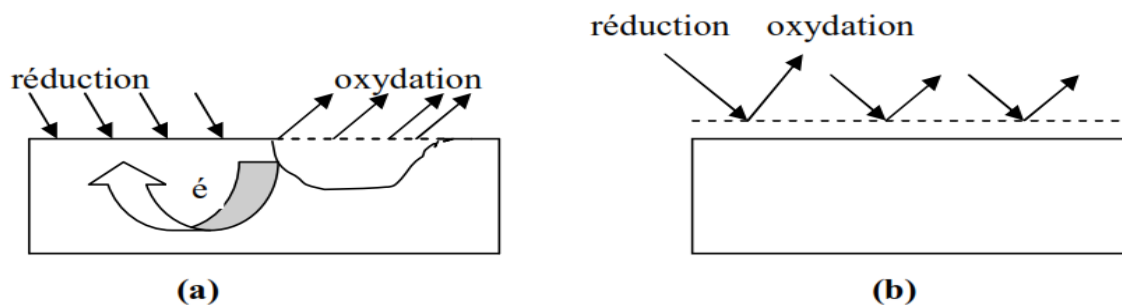


Figure I.1: Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

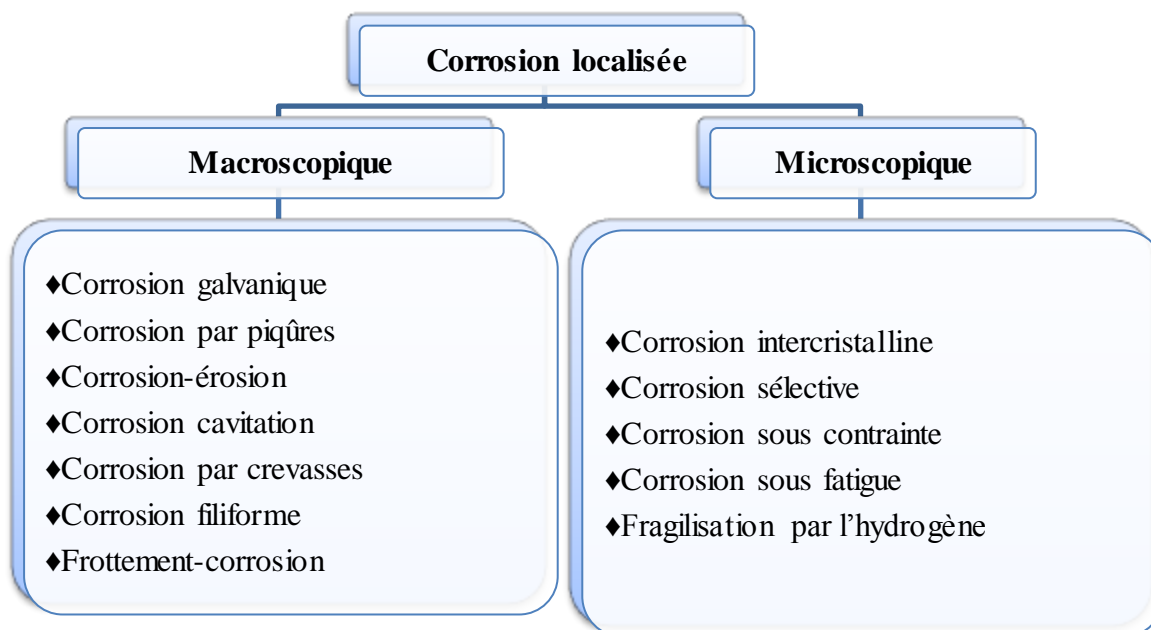


Figure I.2 : Les différentes formes de la corrosion localisée [3]

I.1.5.2.1. Corrosion galvanique :

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électro- chimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode[15].

I.1.5.2.2. Corrosion sous-contrainte:

Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique [16].

I.1.5.2.3. 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 des réactions secondaires [17]

I.1.5.2.4. Corrosion par piqures :

Il s'agit d'attaques très ponctuelles généralement liées à la création d'anodes peu étendues à côté d'une large cathode [12], en une dissolution rapide du métal sur des sites discrets de la surface, alors que le reste de cette surface n'est pas attaquée[18]

I.1.5.2.5. Corrosion intergranulaire :

C'est une attaque localisée aux joints de grains d'un métal, le joint de grains agit comme anode et de grandes surfaces de grains se comportent comme des cathodes [9].

I.1.5.2.6. Corrosion érosion :

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. Il y a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous... ayant un aspect directionnel caractérisé (figure I.3) [19].

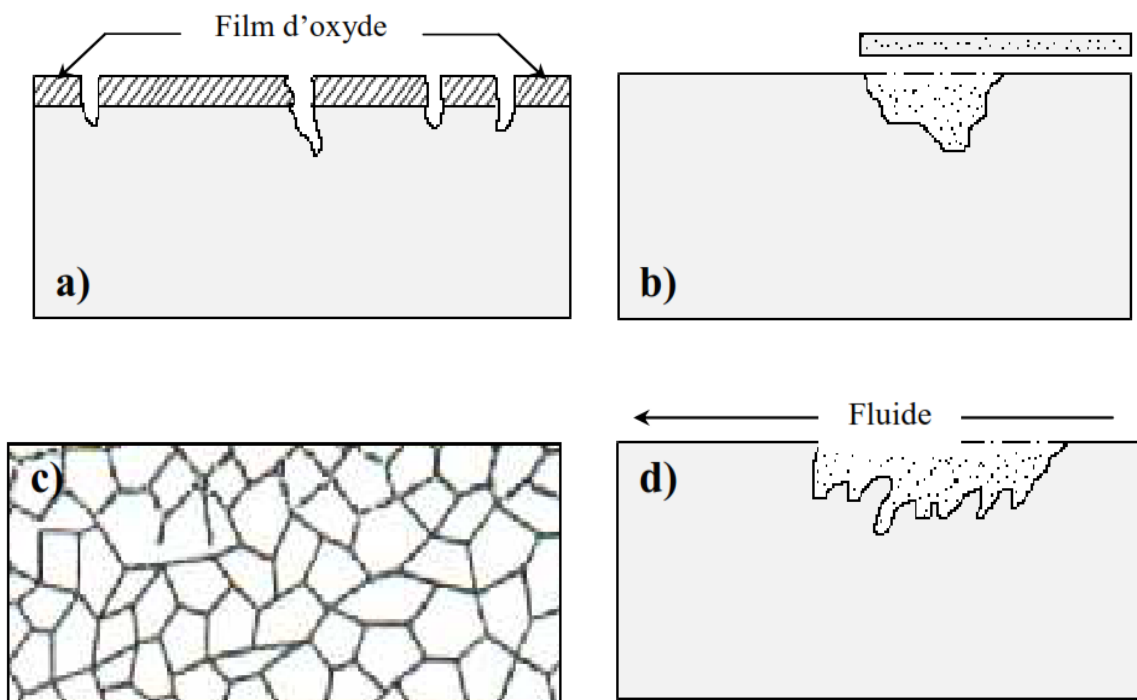


Figure I.3 : Corrosion localisée : a) Par piqures, b) caverneuse, c) inter-granulaire, d) érosion

I.1.6. Les facteurs qui influencent la corrosion :

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Le tableau I.1 résume les principaux facteurs de corrosion.

Tableau. I.1 : Principaux facteurs de corrosion [8].

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque 	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Concentration du réactif ; ☞ Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, H₂S) ; ☞ Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression ; ☞ Présence de bactéries.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Facteurs métallurgiques 	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ; ☞ Impuretés dans l'alliage, inclusions ; ☞ Traitements thermiques, mécaniques ; ☞ Additions protectrices.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Facteurs définissant les conditions d'emploi 	<ul style="list-style-type: none"> ☞ Etat de surface, défaut de fabrication ; ☞ Emploi d'inhibiteurs ; ☞ Croûtes d'oxydes superficielles ; ☞ Force électromotrice extérieure (électrolyse).
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Facteurs dépendant du temps 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vieillessement ; ▪ Température ; ▪ Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ; ▪ Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

I.1.7. La corrosion par acide chlorhydrique concentré :

Les principaux facteurs qui influent sur la corrosion des solutions aqueuses contenant de l'acide chlorhydrique sont :

- La concentration en HCl et la température sont des facteurs accélérateurs de ce type de corrosion. Tant que l'acide reste sous forme liquide, cette concentration en HCl est dépendante de la concentration en chlorures de la charge ;
- La présence d'acide naphthéniques dans le brut peut augmenter le taux d'hydrolyse des sels minéraux ;
- La présence d'oxygène ou d'agents oxydants (ions ferrique et cuivrique) a également un effet accélérateur ;

Les matériaux métalliques sensibles à ce type de corrosion sont ;

- Les aciers au carbone et faiblement alliés lorsque le pH est inférieur à 4,5
- Les aciers inoxydables martensitique et austénitique ne sont pas résistants quelles que soient la concentration en HCl et la température du fait de leur sensibilité à la corrosion par piqure [20].

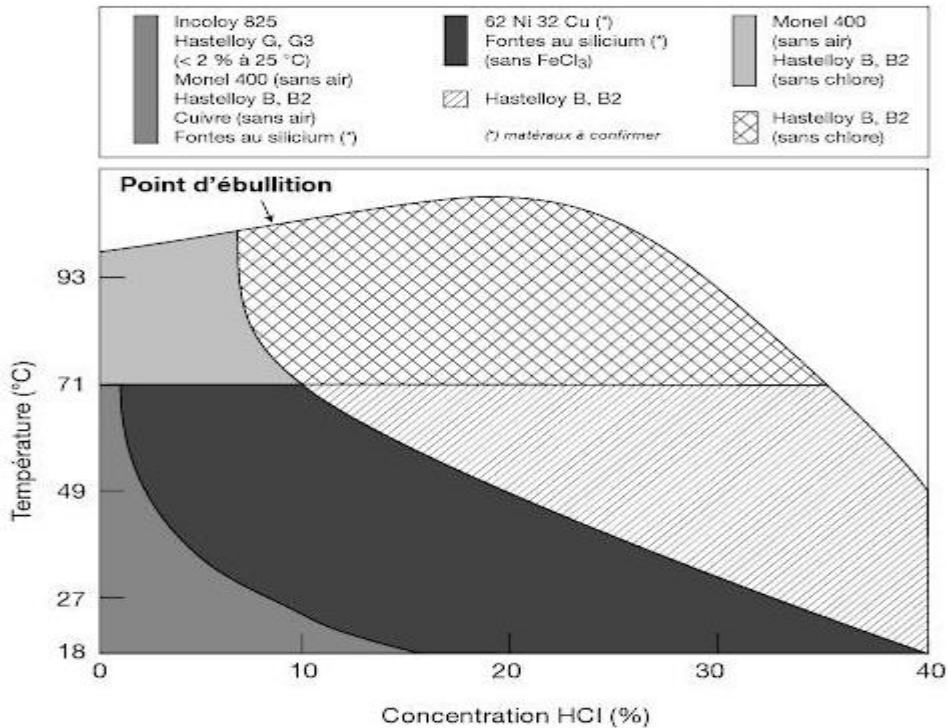


Figure I.4. Domaine de résistance à la corrosion par HCl de divers matériaux

I.1.8. L'acier :

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone, dans des proportions comprises entre 0,02% et 2% en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Il existe d'autres métaux à base de fer qui ne sont pas des aciers comme les fontes et les ferronickels par exemple [21].

I.1.8.1. L'acier au carbone :

Utilisable dans différentes techniques économiques de formation du métal (notamment le pressage), l'acier ordinaire au carbone est utilisé dans un très large éventail d'application. Ces matériaux combinent facilité de production et résistance adéquate, ainsi que d'excellentes caractéristiques qui permettent d'obtenir une bonne finition de surface.

I.1.8.2. Caractérisation et application des aciers doux :

- ☞ Faiblement résistant à la corrosion.
- ☞ Résistance 600 à 900 N /mm² ondulation légère.
- ☞ Ø : 0,10 / 0,16 / 0,20
- ☞ Polissage, satinage et métaux tendres [22].

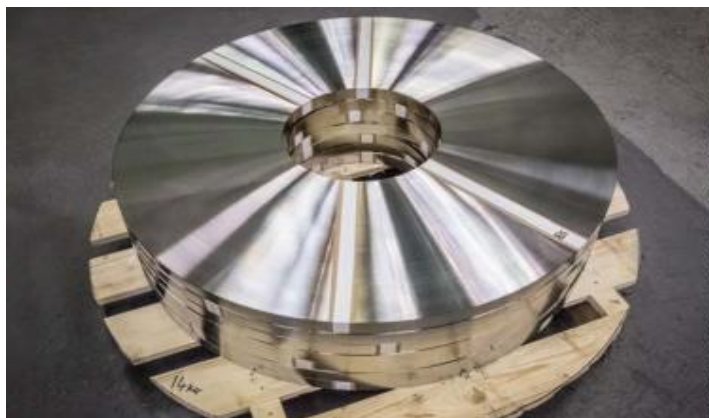


Figure I.5. L'acier doux

I.1.9. Protection contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières. Ses trois principes sont les suivants :[23]

- Application de revêtement.
- Emploi d'alliage passivable.
- Protection par inhibiteur.

I.2. Protection par inhibiteur :**I.2.1. Introduction :**

Dans tout le littérature spécialisé en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs dans ce domaine.

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, ou en modifiant l'interface matériau/milieu.[24]

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) .

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Mais dans tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action [4].

I.2.2.Définition :

Le mot « **inhiber** » est dérivé du latin *inhibere* qui signifie arrêter, retenir. Le mot « Inhibition » est employée en chimie et en corrosion depuis 1907 [25].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la Nationale Association of Corrosion Engainées (NACE) "un **inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration**" [26].

I.2.3.Principe :

Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes. La nature des inhibiteurs et les mécanismes d'inhibiteurs sont très variés. Parmi les mécanismes réactionnels permettant un classement des inhibiteurs, les principaux sont l'adsorption, la passivation, la précipitation d'un film (précipitation de complexes à la surface du métal), l'élimination d'un agent corrosif applicable en système fermé. On peut souvent attribuer plusieurs mécanismes d'action à un inhibiteur donné. En effet, les inhibiteurs sont spécifiques du type d'alliage et du type de milieu. En milieux liquides cathodique, anodique ou mixtes selon qu'ils agissent plus spécialement sur la réaction cathodique, anodique ou sur les deux en même temps en diminuant la densité de courant de la (ou des) réaction(s) concernée(s), comme indiqué sur la (**Fig.I.6**) [27].

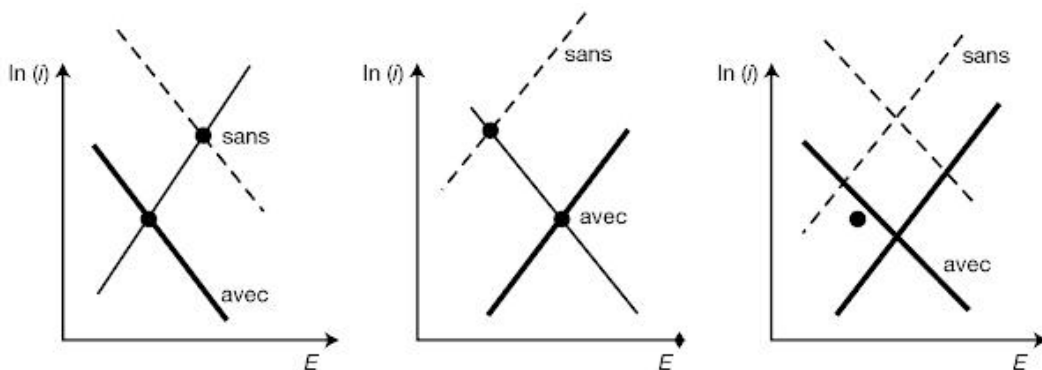


Figure I.6. Influence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte sur des courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion.

Certains inhibiteurs anodiques peuvent avoir un effet passivant, c'est-à-dire contribué à la formation d'une couche de surface passive et protectrice. L'effet de tels inhibiteurs passivant est illustré sur les courbes de polarisation simplifiées de la Figure I.7.

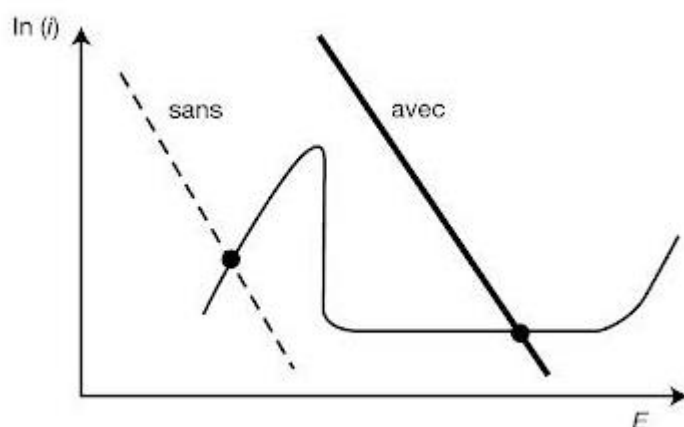


Figure.I.7. Influence d'un inhibiteur anodique passivant sur les courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion [28].

I.2.4. Conditions d'utilisation :

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

- Soit comme protection permanente
- 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... [29].

I.2.4.1. Fonctions essentielles :

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

- diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des Oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles [30].

I.2.4.2. Utilisations industrielles courantes :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [31].

I.2.5. Les classes d'inhibiteur :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (fig I.8)

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel. [32]

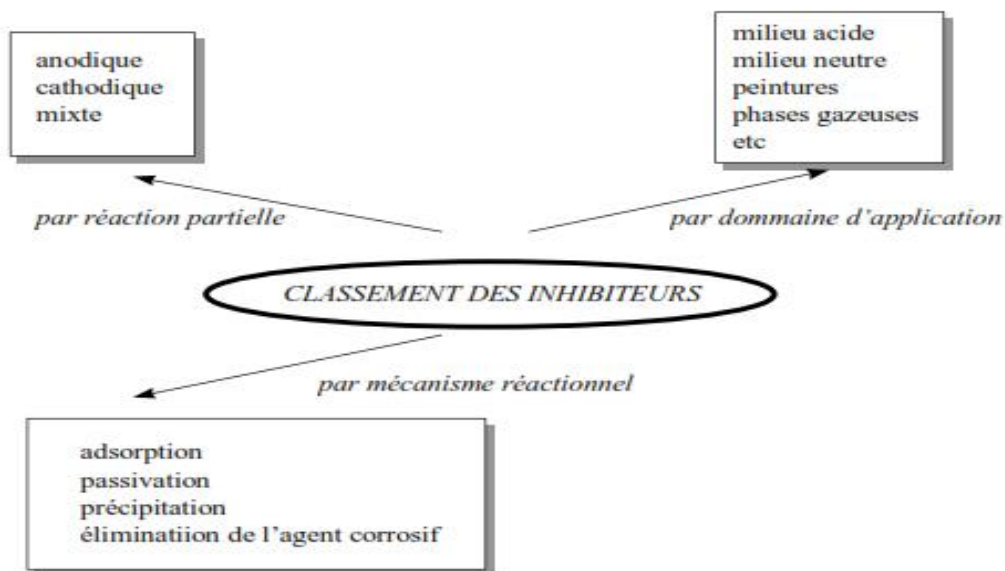


Figure.I.8. Classement des inhibiteurs de corrosion

I.2.6. Inhibiteur en milieu acide :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment 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.

L'inhibiteur de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- ☞ L'étude des isothermes d'adsorption.
- ☞ L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : La microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons. [33].

I.2.7. Domaines d'application des inhibiteurs :**Tableau .I.2.** Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.[34]

Inhibiteur	Type d'inhibiteur	Milieu corrosif	Acier	Efficacité d'inhibiteur maximale
– Extrait méthanolique brut d'artemisia pallens (Astéracée)	Mixte	HCl(1.0M)	Acier doux	96
– extrait de feuilles d'osmanthus fragran	Mixte	HCl(1.0M)	Acier au carbone	96,8
– Mangue, orange, passion, anacardier	-	HCl(1.0M)	Acier au carbone	80-95
– Extrait de feuilles d'olives	Mixte	HCl(2.0M)	Acier au carbone	-
– Extrait d'Aloe Vera	-	HCl(2.0M)	Zinc	67
– Plantes terrestres de pactine	-	HCl(2.0M)	Aluminium	91

I.3 Les méthodes d'évaluation de la corrosion :**I.3.1. La gravimétrie :**

Cette méthode est très simple et très utilisée dans l'industrie chimique. Elle consiste à plonger dans l'agent corrosif une plaque du métal étudié. Le poids et la surface en sont exactement déterminés; après un temps donné, la plaque est retirée du contact avec l'agent corrosif, lavée, séchée et pesée.

La vitesse de corrosion est déterminée par la formule suivante :

$$V = \frac{\Delta P}{S.t} \quad [mg.cm^{-2}.h^{-1}] \quad (1.8)$$

Où :

V : vitesse de corrosion

t : temps d'immersion en solution corrosive.

ΔP : La perte de poids

S : surface de l'échantillon

$$\Delta P = (m_0 - m_t) \quad (1.9)$$

Avec m_0 , m_t et S sont respectivement : masse initiale, masse à l'instant t et la surface de la plaque étudiée [35].

L'efficacité d'un composé organique est donnée par la relation suivante:

$$n\% = \frac{W - W_{inh}}{W} \cdot 100 \quad (I.10)$$

Où: W et W_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [33].

I.3.2.Méthode électrochimique :

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux ont été réalisées par méthodes électrochimiques stationnaires, transitoires

I.3.2.1. Méthode stationnaire :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples red/ox dans la solution [36].

a. Courbe de polarisation :

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler-Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) [37] :

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_C) n F}{RT} \eta} \right] \quad (I.11)$$

Où :

i : la densité de courant;

i_{corr} : la densité de courant d'échange;

α_A et $\alpha_B = (1-\alpha_C)$: les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique;

η : la surtension à l'électrode ($E - E_{CORR}$).

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion [31].

▪ **Mesure du potentiel de corrosion**

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [38].

▪ **Trace des courbes stationnaires intensité-potentiel :**

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale (généralement $E_{i=0}$) et à enregistrer la réponse en courant. On obtient ainsi des courbes de polarisation $i=f(E)$ renseignant sur les processus électrochimiques mis en jeu[39].

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation :

$$\log i = \log i_0 \pm \beta \eta \quad (I.12)$$

Qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (figure I.9). Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel β_A et β_C , et la densité de courant d'échange i_0 , liées aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [01].

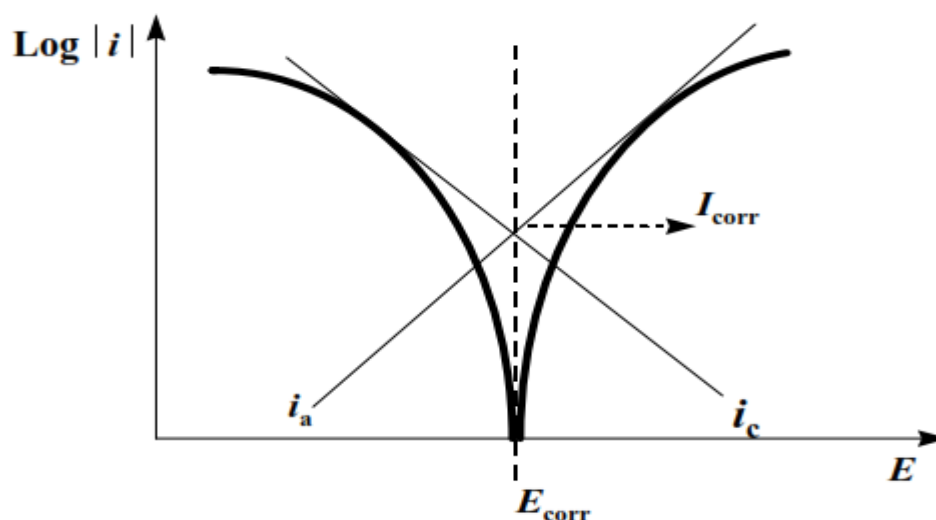


Figure I.9. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

- **Mesure de la résistance de polarisation par le tracé du courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion (R_p):**

Une polarisation de quelque millivolts du potentiel de corrosion de linéariser les expressions des courbes partielles anodique et d'assimiler la courbe $I = f(E)$ globale à une droite dont l'inverse de la pente a les dimensions d'une résistance, appelée résistance de polarisation (R_p) [40]. La figure (I.10) présente la méthode graphique de calcul du rapport :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (I.13)$$

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur [41].

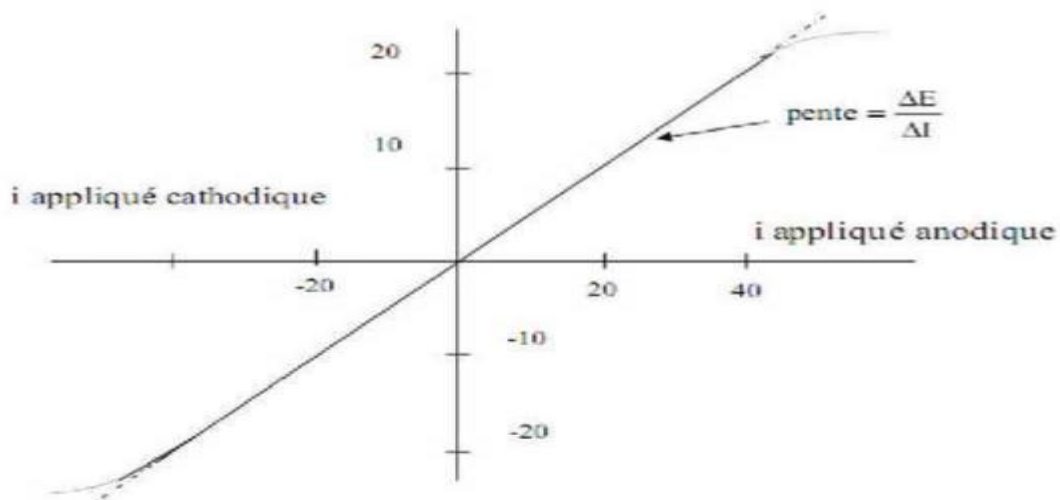


Figure I.10. Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation.

- **Mesure de la vitesse de corrosion :**

La vitesse de corrosion s'obtient par extrapolation de la valeur de la résistance de polarisation selon l'équation (I.14). La résistance de polarisation est mesurée grâce à une polarisation linéaire qui est une technique simple et peu perturbatrice pour l'électrode de travail en acier.

Les courbes, approximativement linéaires, caractérisent la variation de courant en fonction du potentiel pour de faibles variations de ce dernier autour du potentiel de corrosion. La résistance de polarisation, R_p et le courant de corrosion, i_{corr} , sont ensuite déterminés à partir de la relation suivante [42]:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{E_{corr}} = \frac{\beta}{i_{corr}} \quad (I.14)$$

Le coefficient β , constante de Stern-Gery, est considéré dans les études électrochimiques.

I.3.2.2. Méthode transitoire :

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps [43]. Classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude et la méthode de faible amplitude (impédance électrochimique) [44].

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique et cathodique imposé au potentiel de corrosion [33].

*La théorie de la
fonction de la densité*

I.1. Introduction :

Dans ces dernières années, la théorie de la fonction de la densité DFT est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physicochimiques des atomes, des molécules et même des solides [45].

La DFT est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte [46].

Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est – à – dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie [47].

I.2.Principe théorique :

La chimie quantique est l'application des fondements de la mécanique quantique aux systèmes atomiques et moléculaires. L'idée de base de cette branche de la chimie est la description d'un atome comme étant constitué par un noyau chargé positivement, autour duquel les électrons se déplacent comme des nuages (**figure II.1**) [48].

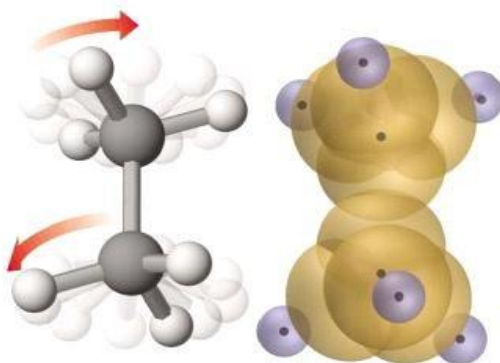


Figure II.1 : Molécule d'éthane représentée en bâtons et sphères (gauche) et en orbitales (droite).

Dans la représentation orbitale les points foncés représentent les noyaux atomiques et les zones translucides l'espace autour des noyaux où les électrons sont (dé) localisés

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie [49].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthodologie étroitement liée à la théorie de Hartree-Fock en ce qu'elle tente d'offrir une solution à l'état électronique d'une molécule directement à partir de la densité électronique. On peut voir que les méthodes ne sont pas essentiellement analogues, pour les besoins de cette discussion, en termes de fonctions de

base à l'aide d'orbitales et dans l'utilisation du principe vibrationnel pour localiser la fonction d'onde de plus basse énergie. Cependant, la différence majeure est l'inclusion de termes pour tenir compte à la fois l'échange et la corrélation lors de l'évaluation de l'énergie de la fonction d'onde, ce qui se traduit par une bien meilleure description de la structure électronique. [50]

I.3. La densité électrique :

Nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle. Par contre, sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent [51].

I.3.1. Définition de la densité électrique :

La densité électronique est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [52].

$$\rho(r) = N \int \dots \dots \dots |\Psi(x_1, \dots, x_n)|^2 dr_1 d\sigma_1 \dots dr_N d\sigma_N \quad (II.1)$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver l'un des N électrons dans un élément de volume $N(r)$ [53].

I.3.2 Les propriétés de la densité électronique :

- a. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [54]
- b. La différence de la fonction d'onde $\rho(r)$ est une observable.
- c. Contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.
- d. La densité électrique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique.

Pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. [55]

I.4. Théorème de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme mathématique de cette théorie repose sur deux théorèmes établis par Pierre Hohenberg et Walter Kohn ; ce dernier a été honoré par le prix Nobel de chimie en 1998, pour ses contributions décisives au développement de la DFT. [56]

- **Théorème 01 :** « pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ » .
- **Théorème 02 :** « Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental. De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [57].

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \tag{II.2}$$

I.5. Equations de Kohn – Sham : Approche orbitale :

Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte de l'énergie prend la forme suivante [58]:

$$E(\rho) = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] > \tag{II.3}$$

Où:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' : \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R|} dr : \text{est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons}$$

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{ks}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{ks}(r) dr : \text{L'énergie cinétique de l'état fondamentale de notre système}$$

fictif.

ϕ_k : Sont les orbitales de Kohn et Sham

L'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k mène aux équations de Kohn-Sham (KS) :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|R_i - r|} + \int \frac{\rho r'}{|r - r'|} dr' + V_{xc}[\rho] \right) \phi_k(r) = \varepsilon_k \phi_k(r) \quad (II.4)$$

Où : $V_{xc}(\rho)$ représente le potentiel d'échange-corrélation, dérivée de la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$, dont l'expression analytique pour les systèmes polyélectroniques est à déterminer. Ainsi, afin de rendre la théorie applicable, il est nécessaire :

(1) : D'adopter une fonctionnelle adéquate pour l'approximation du terme d'échange-corrélation,

(2) : Choisir les fonctions de base ϕ_k centrées sur les différents noyaux, dont les combinaisons linéaires permettront de construire les orbitales atomiques [59].

I.6. Les fonctionnelles d'échanges- corrélations :

Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange- corrélation. Elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres ; LDA, GGA, FH [60].

I.6.1.L'approximation de la densité locale LDA :

LDA de l'anglais « Local Density Approximation » ; ces fonctionnelles, ne dépendant que de la densité du chaque point du système, en négligeant toute influence de l'inhomogénéité de la densité électronique de celui-ci, ne sont plus guère utilisées à nos jours. Elles donnent des résultats corrects dans les cas où la densité varie lentement au long du système étudié [56].

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : **Slater** ; corrélation : **Vosko, Wilk, Nusair**) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies de liaison etc...[61]

I.6.2.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

GGA de l'anglais « Generalized Gradient Approximation ». 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 [62].

I.6.3. Fonctionnelles hybrides :

Celles-ci incluent un terme de l'énergie de corrélation basé sur la DFT et un terme pour l'énergie d'échange basé sur les formalismes HF et DFT (d'où leur dénomination). La fonctionnelle B3LYP, l'une des plus citée dans la littérature, est un exemple hybride [48].

I.7. Gaussien :

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec, pour chacun, des spécificités et qui sont utilisés pour les calculs DFT [63].

Tableau II.1 : Gaussien logiciel de chimie quantique.

Logiciel	Provenance	Base	Fonctionnalités
Gaussian	USA	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Le plus populaire et le plus usité ▪ Idéal pour les systèmes à couches fermées ▪ Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> – HF : RHF, UHF, ROHF,... – DFT : LDA, GGA, hybrides – Møller-Plesset, CI, CASSCF

II.8. Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT:**II.8.1. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO :**

Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique et la distribution, des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. La structure moléculaire optimisée ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés.

Par définition E_{HOMO} est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas.

E_{LUMO} indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de la E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons. [67]

L'utilisation de l'analyse de Mulliken pour estimer les centres d'adsorption d'inhibiteurs a été largement rapportée et il est principalement utilisé pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [68]. Il y a un accord général par plusieurs auteurs que l'hétéroatome chargée plus négativement est, a plus de capacité à

s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur-accepteur pour former une liaison de coordination [69].

II.8.2. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO :

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 [70].

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique (ΔE_{gap}) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice, il est calculé par la formule (II.5) [71].

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (II.5)$$

- ☞ 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.

II.8.3. Le potentiel d'ionisation I :

Les énergies d'ionisation des atomes ou des ions donnent des indications directes sur l'arrangement des électrons autour du noyau. C'est l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, il est calculé par la formule (II.6) [72] :

$$I = - E_{HOMO} \quad (II.6)$$

II.8.4. L'affinité électronique (A) :

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. L'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe, elle est calculée par la formule (II.7) [73].

$$A = - E_{LUMO} \quad (II.7)$$

II.8.5. La dureté et la mollesse :

La dureté absolue (η) 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 [74].

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (II.8)$$

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

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (II.9)$$

II.8.6. Le potentiel chimique électronique (μ)

Le potentiel chimique sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules. Peut être calculé à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières EHOMO et ELUMO [73] :

$$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (II.10)$$

II.8.9. L'électronégativité (χ)

Définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A, toutes deux exprimées aussi en eV est calculée [75].

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

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \quad (II.11)$$

II.8.10. Fraction d'électrons transférés (ΔN) :

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (II.12)$$

Où : χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons. [76] :

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} \approx 7$ eV et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ ont été utilisées.

II.8.11. L'indice de l'électrophile globale ω :

Dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, l'**électrophile globale ω** est principalement expliquée par un recouvrement maximal de la LUMO de l'électrophile et la HOMO du nucléophile. Plus l'énergie de stabilisation est importante, plus le système est électrophile, de sorte qu'une mesure de l'électrophile d'un système peut être donnée par formules (II.13). :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (II.13)$$

*Méthode d'étude et
conditions
expérimentales*

Ce Chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice de thymol vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux. Le milieu corrosif est constitué d'une solution de HCl (01 N).

Nous utilisons ici, les techniques potentiostatiques afin de quantifier la vitesse de corrosion et aussi pour évaluer l'efficacité d'inhibition et les techniques de la chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques.

Les expériences sont effectuées au niveau du laboratoire d'analyse instrumentale et spectrale de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Khemis Miliana.

III.1. Matériaux utilisés :

III.1.1. Acier au carbone :

Le matériau utilisé dans notre travail est fourni par EIMS de Miliana, constitué d'un acier doux, de nuance européenne EN10209, DC06EK. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau III.1

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier de type DC06EK [77]

Elément	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Fe
Pourcentages %	0.042	0.01	0.22	0.009	0.005	0.029	-	Balance

III.1.2. Thymol :

Le thymol sous le nom selon IUPAC est le 5-Methyl-2-isopropylphenol, de formule brute C₁₀H₁₄O . La structure moléculaire optimisée de thymol par la méthode DFT et chemSketch est représentée dans la figure III.1

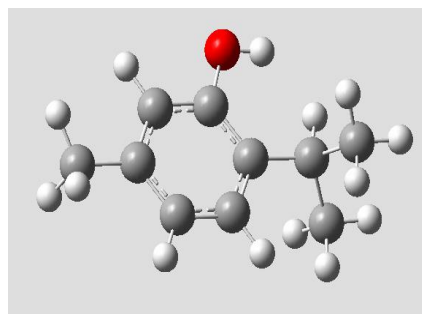
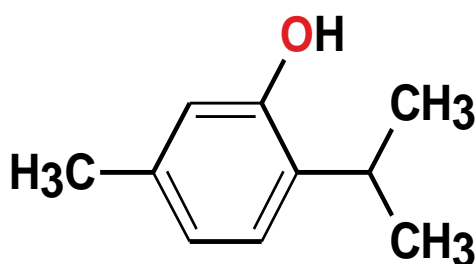


Figure III.1. Structure moléculaire de Thymol

III.2. Solution électrolytique d'étude :

III.2.1. Préparation de la solution corrosive :

La solution corrosive est une solution chlorure d'hydrogène HCl (01N), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 35-37%. Les électrolytes obtenus ont été stockés dans des bouteilles en verre

III.2.2. Préparation des solutions inhibitrices :

En raison de la faible solubilité des Thymol dans l'acide chlorhydrique, on dissout 1g d'inhibiteur dans 04ml éthanol avant l'addition d'HCl (01N) jusqu'à le volume de 1000ml pour préparer 1000ppm comme une solution mère.

III.3. Dispositif expérimental :

Les mesures électrochimiques potentiostatiques sont réalisées au moyen d'une chaîne qui comprend:

– Une cellule électrochimique classique en verre pyrex de 150 ml. Elle est munie d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation thermostatique. Un couvercle à cinq orifices facilite l'introduction des trois électrodes; les deux autres étant prévus pour l'entrée et la sortie de gaz de barbotage.

– Un Potentiostat /Galvano stat (figure III.2), type: VoltaLab21, PGP201. compact, qui peut être utilisé en autonome (touches de fonctions en façade) ou bien piloté par le logiciel VoltaMaster4. Les résultats obtenus sont traité par les logiciel EC-Lab

– Un ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données.



Figure III.2. Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21, utilisé.

Notre cellule électrochimique est basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser :

- ☞ Electrode de travail (échantillon élaboré) :
- ☞ Une électrode de référence.
- ☞ Une électrode auxiliaire.

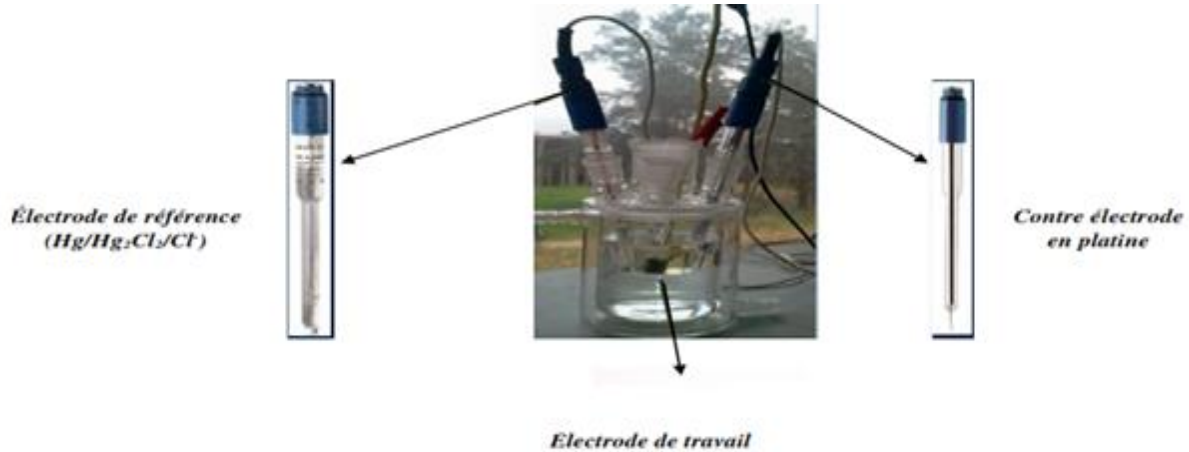


Figure III.3. Cellule électrochimique

III.4.Préparation des échantillons :

Lors de ce travail de recherche, nous avons utilisé des échantillons de 1.5 x 1.5 De surfaces, qui ont été soudé avec un fil conducteur en cuivre.

a. Enrobage des échantillons :

L'échantillon a été couvert d'une couche isolante (vernis) à l'exception de la face à exposer au milieu, Séchage à l'air pulsé

b. Préparation de la surface à étudier :

- Polissage mécanique : La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante:200,220 400, 600, 800,1000 et 1200. C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion)
- Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Séchage à l'air pulsé afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion

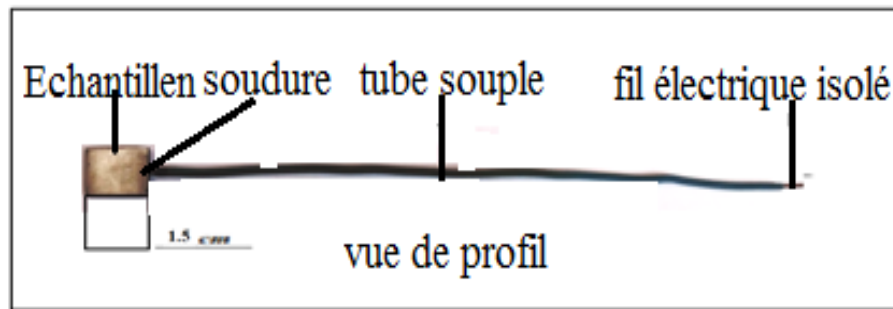


Figure III.4. Préparation des échantillons en acier DC06EK, pour les mesures potentiostatiques.

III.5. Conditions opératoires :

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre de conditions ont été pris pour l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit de :

- ☞ La vitesse de balayage de potentiel : le choix de la vitesse de balayage en potentiel est important. Pour nos essais, nous avons choisi la vitesse de 0,2mV/S pour tracé des courbes de polarisation intensité-potentiel et résistance de polarisation.
- ☞ Le polissage avec un papier abrasif de grade de 1200 après chaque essai.
- ☞ Le rinçage avec l'eau distillée avant chaque essai.
- ☞ Le volume de la solution étudiée est de 150ml.

III.6.Méthodes d'analyse :

III.6.1. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées, permettant l'étude du phénomène de corrosion, peuvent être divisées en deux catégories ; les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

a. Tracé des courbes intensité-potentiel (courbe de polarisation) :

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations, le temps d'immersion de l'électrode de travail est de 30 minutes.

Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -600 à -250 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s.

b. Détermination de la résistance de polarisation (Rp)

Cette méthode consiste à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques milli volts autour du potentiel de corrosion suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est

effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre.

Concrètement pour calculer une R_p , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de $\pm 20\text{mV}$ ou $\pm 10\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de $0,2\text{mV/s}$ et nous mesurons la densité de courant résultant.

c. Détermination d' i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure. Lorsque la polarisation est forte, seul processus anodique intervient, $i=i_a$, on a une droite de Tafel anodique. Aux fortes surtensions, seul processus cathodique intervient, $i=i_c$, on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de i_{corr} . en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

En pratique, on réalise une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de $\pm 200\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de $0,2\text{mV/s}$ et nous mesurons la densité de courant en fonction de potentiel.

d. L'efficacité inhibitrice par les méthodes de Tafel et de R_p

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).

- Par la méthode de Tafel, le taux de l'efficacité d'inhibition peut être évalué en utilisant la relation suivante [64]:

$$E_T (\%) = \left[1 - \frac{i_{\text{Corrinhb}}}{i_{\text{Corr}}} \right] \cdot 100 \quad (III.1)$$

i_{Corr} et i_{Corrinhb} représente respectivement les densités des courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

- Par la méthode de résistance de polarisation linéaire, l'efficacité d'inhibition $IE(\%)$ peut être calculée par [65] :

$$E_{RP} (\%) = \left[1 - \frac{Rp_0}{Rp_0(\text{inh})} \right] \cdot 100 \quad (III.2)$$

Où Rp_0 et $Rp_0(\text{inh})$ représentent les résistances de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

III.6.2. Étude quantique :

III.6.2.1. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice :

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [66].

Dans ce travail, nous avons étudié les structures moléculaires et électroniques de composé organique (thymol) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI (%)).

Les indices quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrices.

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 05, en utilisant la corrélation fonctionnelle (B3LYP) avec la base 6-31G++ (d,p). La géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT.

Résultats et discussions

V.1.Introduction

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, immergé dans une solution HCl (01 N) en présence et en absence d'inhibiteurs, ont été obtenus par des méthodes expérimentales: électrochimiques (potentiodynamiques) et méthode théorique (DFT). Ces résultats sont présentés sous forme des tableaux et des courbes.

IV.2. Études électrochimiques :

IV.2.1.Évaluation de potentiel libre pour différentes concentration de Thymol :

L'évaluation du potentiel libre en fonction de la période d'immersion, à la température ambiante pour différentes concentrations de Thymol avec HCl (01N) est présentée dans la figure IV.1

On peut observer une augmentation du potentiel libre avec l'augmentation de la concentration de Thymol, cet anoblissement indique que le type d'inhibiteur est anodique .

Le potentiel augmente considérablement jusqu'à se stabiliser après 20min pour différent concentration de thymol, indique une stabilisation de l'interface surface l'acier /Thymol

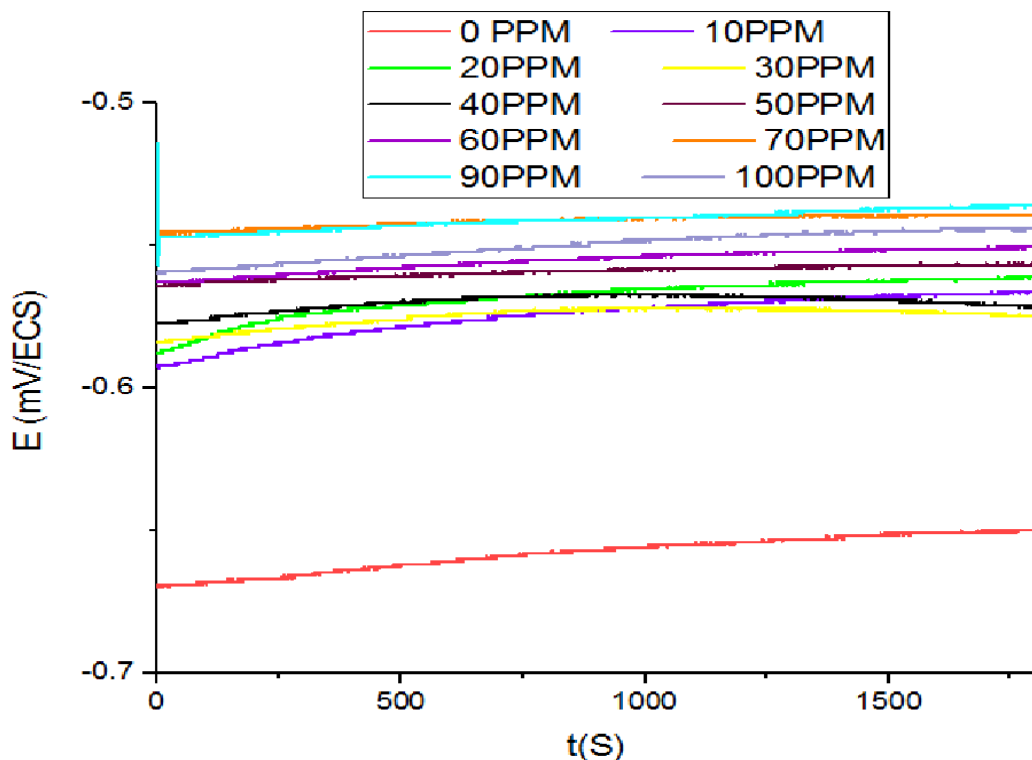


Figure IV.1 : OCP du l'acier doux dans HCL(01N) sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur

IV.2.2. Méthode de TAFEL (Courbes de polarisation) :

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1 N à 25°C, en l'absence et en présence du thymol à différentes concentrations, sont présentées dans les figures ci-dessous :

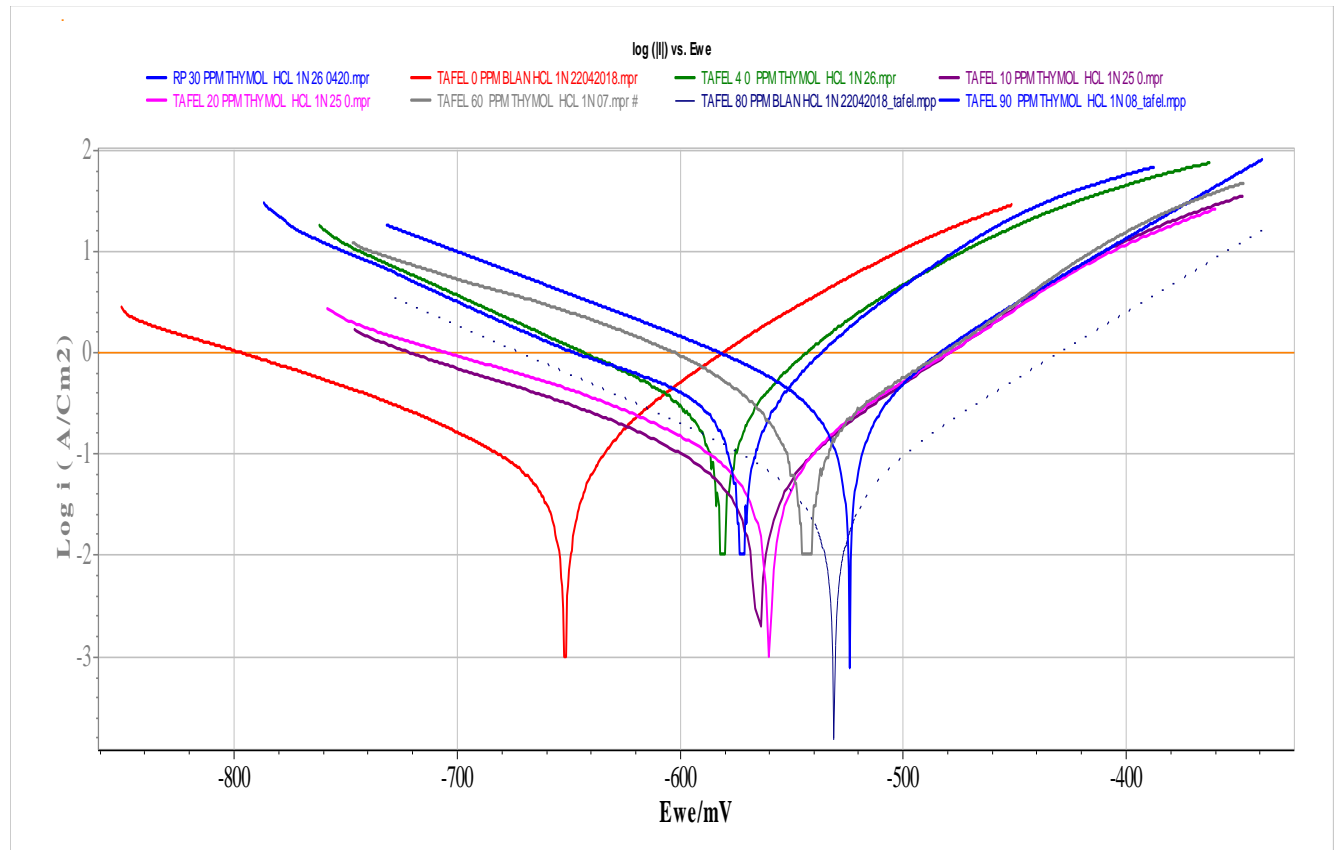


Figure IV.2 : courbe de polarisation de l'acier doux dans HCl (01N) sans et avec différentes concentrations de Thymol

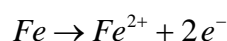
Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel anodique (β_a), la pente de Tafel cathodique (β_c) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ($E_i(\%)$) qui est définie par :

$$E_i(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr.inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \tag{IV.1}$$

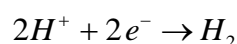
Tableau IV.1: Paramètres électrochimiques de l'acier doux dans HCl (01N) avec différentes concentrations de thymol

C (ppm)	-E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV/cm ²)	β _c (mV/cm ²)	E _{iT} (%)
Témoin	-670.497	123.49	90.1	-140.5	0
10	-568.815	93.529	77.7	-136.8	24.26
20	-671.704	75.073	35.2	-58.2	39.21
30	-572.625	69.64	99	-101.7	43.61
40	-612.684	61.784	98.4	-106.8	49.97
50	-560.028	52.406	88.9	113.7	57.56
60	-526.733	44.96	80.6	-147.4	63.59
80	-548.25	36.57	80.2	-146.6	70.39
90	-523.846	38.732	78.4	-121.3	68.64

L'évolution des courbes $\text{Log } i = f(E)$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur est presque identique, l'ajout de l'inhibiteur induit une diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction:



Et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton:



Néanmoins, cette diminution n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur et une valeur limite du courant de corrosion est obtenue à 80 ppm. Le meilleur taux d'inhibition a alors atteint 70 % à cette concentration.

Le tableau IV.1 montre que le potentiel de corrosion varie peu avec l'augmentation de la concentration du thymol, et se déplace généralement vers des valeurs plus positives, après l'ajout de Thymol. Ceci nous laisse penser d'une action anodique des inhibiteurs

IV.2.3. Méthode de résistance de polarisation linéaire :

Les valeurs de résistance de polarisation (R_p), extraites des courbes ainsi que les valeurs de l'efficacité d'inhibition calculées sont données sur le tableau IV.2 et figure IV.3, ci-dessous

Tableau IV.2: La résistance de polarisation du l'acier doux dans HCl (01 N) à différentes concentrations de thymol

C (ppm)	0	10	20	30	40	50	60	80	90
R_p (ohm.cm ²)	248.34	296.96	356.35	409.58	427.36	439.46	603.3	740.21	536.77
E_{Rp} (%)	0	21.90	34.01	44.76	50.27	54.80	64.18	66.45	61.00

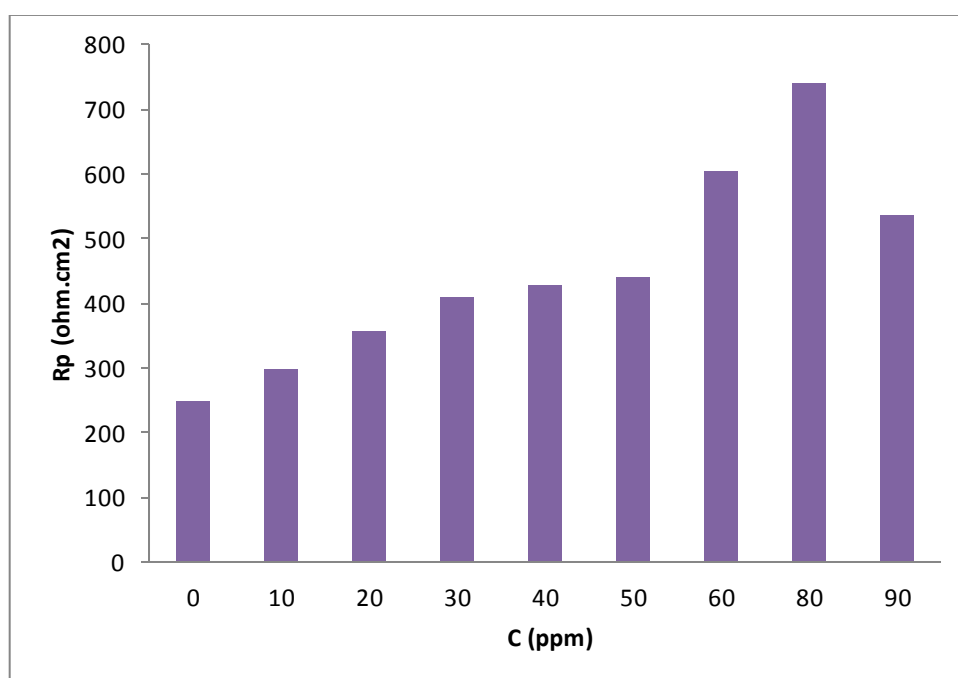


Figure IV.3 : La résistance de polarisation du l'acier doux dans HCl (01 N) à différentes concentrations de thymol

D'après les résultats obtenus on remarque une augmentation de la résistance de polarisation avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à une valeur critique puis elle diminue.

La concentration de 80 ppm présente la meilleure résistance du l'acier doux qui est de l'ordre de $740.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec une protection inhibitrice de 66.45 %. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés précédemment par la technique de Tafel.

IV.2.4. Comparaison de l'efficacité calculée par les trois méthodes :

Tableau IV.3: L'efficacité d'inhibiteur dans HCl (01 N) à différentes concentrations (*)

C (ppm)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
E _{iG} (%)	0	26.08	45.65	50	52.17	58.69	65.21	78.26	76.08	69.56	60.86

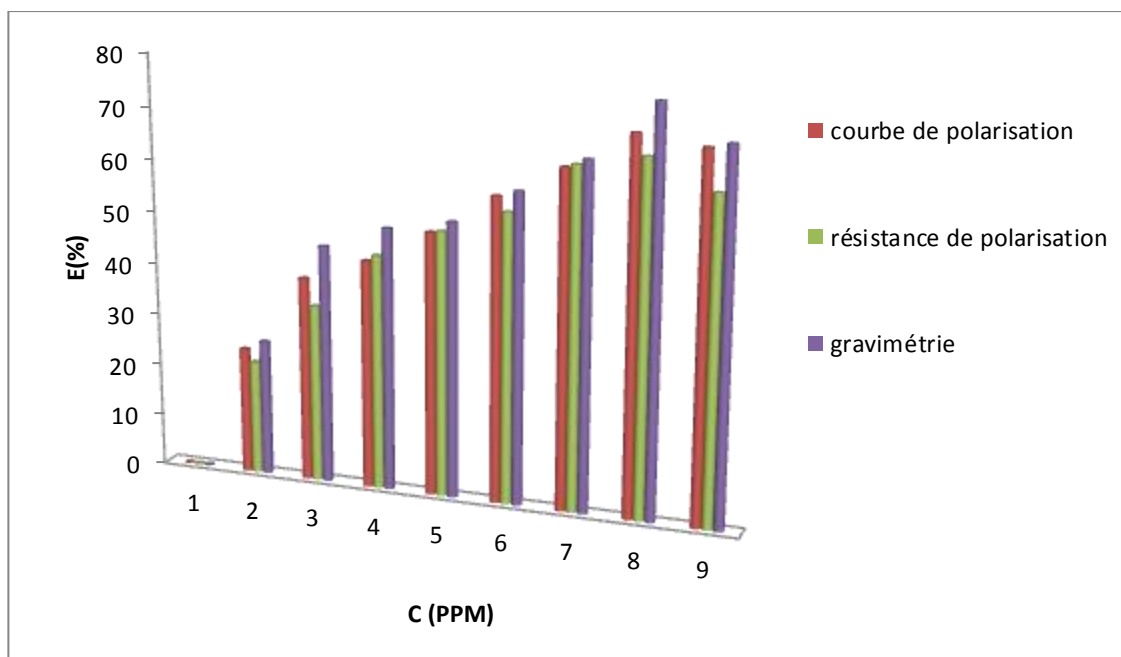


Figure IV.4 : L'efficacité d'inhibiteur dans HCl (01 N) par les trois méthodes à différentes concentrations

La variation de l'efficacité calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie les courbes de polarisation et la résistance de polarisation en fonction de la concentration de Thymol en milieu HCl 01N est illustrée sur la figure IV.4. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimique.

(*): Mémoire de master encadré par Mr ; Khadraoui Abdelkader, 2016

IV.3. Études quantiques :

IV.3.1. Propriétés structurales :

L'optimisation de la géométrie a été réalisée par la minimisation de l'énergie (Les structures les plus stables correspondent à l'énergie la plus faible). On a utilisé la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G(d,p) pour optimiser les structures et déterminer certains paramètres géométriques. Le résultat des calculs d'optimisation de géométrie moléculaire de

la molécule de thymol sont regroupés dans les tableaux IV.4. La structure moléculaire optimisée de thymol est représentée dans la figure IV.5

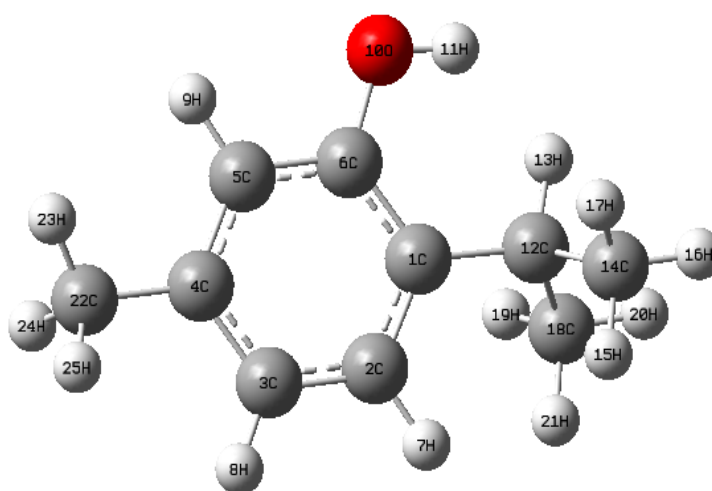


Figure IV.5 : Structure optimisées de thymol

Tableau IV.4: Caractérisation de principales Paramètres géométriques (Longueurs de liaison et angle) de thymol optimisé par DFT /B3LYP

liaison	Longueur (Å)	liaison	Angles (degré)
C1-C2	1.4034	C2-C1-C6	116.6865
C1-C6	1.4084	C2-C1-C12	120.6239
C1-C12	1.5262	C1-C2-H7	118.7686
C3-H8	1.0867	C1-C6-O10	123.6016
C2-H7	1.0867	C5-C6-O10	115.3644
C4-C22	1.5107	C6-O10-H11	109.8313
C6-O10	1.3715	C5-C6-O10	115.3644
O10-H11	0.9666	C1-C12-C18	112.4227

Après optimisation de la géométrie moléculaire, nous avons fait une étude comparative des quelques longueurs des liaisons et quelques angles.

En géométrie moléculaire, la longueur de liaison est la distance moyenne entre les noyaux de deux atomes liés par une liaison chimique. Cette longueur est directement liée à l'ordre de liaison : plus le nombre d'électrons participant à la formation d'une liaison est grand, plus celle-ci sera courte. Elle est également inversement proportionnelle à l'énergie de liaison : tous autres paramètres égaux, plus une liaison est forte, plus elle est courte.

La longueur de liaison entre deux atomes dépend de divers facteurs tels que l'hybridation d'orbitales et de la nature électronique et stérique des substituants.

Il est à constater que :

- En ce qui concerne les longueurs de liaison et les angles de thymol sont très similaires.
- Les liaisons C-C varient selon le type de carbone du cycle benzénique et des racines alcyoniques. Les longueurs des liaisons C-C sont égales et mesurent $\sim 1.40 \text{ \AA}$. Dans notre cas, il n'y a pas de grandes différences entre les valeurs calculées par cette méthode et les valeurs réelles déclarées en littérature. Ceci justifie le bon choix de la méthode (la base 6-31G (d,p)).
- Plus une liaison est forte, plus elle est courte et pour deux éléments liés, la longueur de liaison sera plus faible s'ils sont doublement liés dans le cas des liaisons (C1-C6 = 1.4084 \AA) et (C1-C2 = 1.4034 \AA) par rapport à la longueur de liaison (C4-C22 = 1.5107 \AA).
- Pour les cycles aromatiques ; l'introduction du groupement OH permet une diminution des longueurs de liaisons par rapport au H et CH₃, ceci peut être due à leur caractère électro-attracteur.
- Tous les angles de liaison C-C-C et C-C-H sont égaux à $\sim 120^\circ$. Le cycle benzénique est un hexagone régulier plan ; les atomes d'hydrogène appartiennent également au plan du cycle ;

IV.3.2. Analyse des charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO :

Les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO du thymol sont présentées dans la figure IV.6.

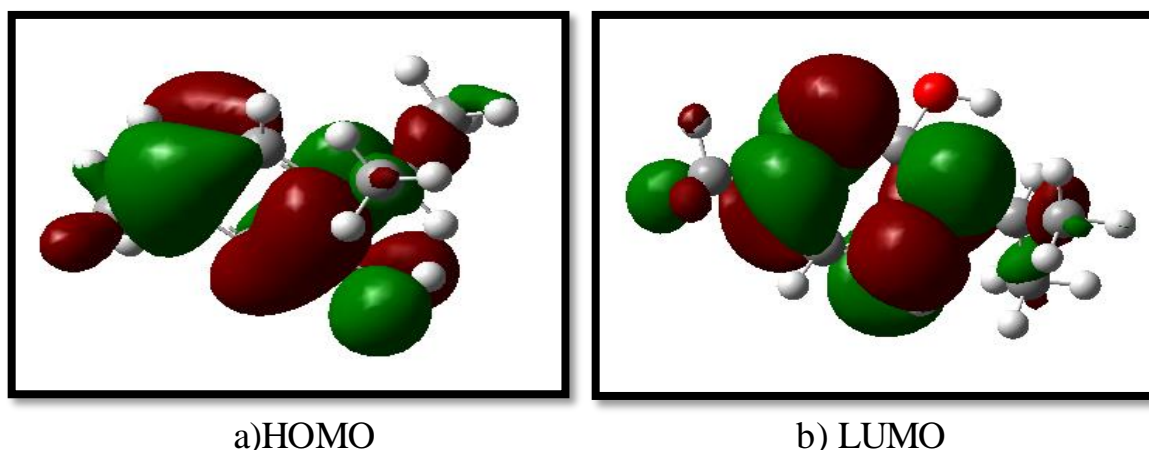


Figure IV.6: Distribution des densités électronique des orbitales moléculaire de Thymol

On peut voir que la densité électronique de l'emplacement de HOMO et LUMO a été distribuée presque sur l'ensemble de la molécule, grâce à la présence des atomes d'oxygène et de carbone comprenant plusieurs électrons π et n dans la structure chimique du thymol. Ainsi, l'orbitale (d) inoccupée de l'atome du fer peut accepter des électrons de la molécule de l'inhibiteur pour former une bonde de coordination. Aussi la molécule de l'inhibiteur peut accepter des électrons de l'atome du fer avec ses orbitales anti-liantes pour former une bonde de liaison en retour.

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont regroupées dans le tableau IV.5 et schématisée par la figure IV.7 L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface de fer.

À partir des valeurs de tableau IV.5 il est possible d'observer que l'atome d'oxygène présentent un excès considérable de charge négative (-0,586) et des charges négatives autour de la plupart des atomes de carbone de cycles aromatiques (C22=-0,385 ; C18=-0,311) ceci montre que l'oxygène (O) et quelque atomes de carbone (C) sont les centre actifs qui ont la plus grande capacité de se lier à surface de fer. D'un autre côté, quelque atomes de carbonnes portent des charges positives, et sont des sites par les quels les nucléophiles peuvent attaquer. Donc le thymol peut accepter des électrons du fer à travers ces atomes.

En conséquence, le thymol peut être adsorbé sur la surface d'acier utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

Tableau IV.5 : La charge de Mulliken d'atome présent dans l'inhibiteur de thymol

Atomes	Charge
C1	0,111
C2	-0,151
C3	-0,144
C4	0,108
C5	-0,154
C6	0,246
H7	0,095
H8	0,085
H9	0,088
O10	-0,586
H11	0,336
C12	-0,144
H13	0,084
C14	-0,303
H15	0,110
H16	0,108
H17	0,108
C18	-0,311
H19	0,109
H20	0,108
H21	0,111
C22	-0,385
H23	0,119
H24	0,130
H25	0,121

Un inhibiteur de corrosion idéal, à une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [26].

Les données regroupées dans le tableau IV.5 montrent que le thymol à une grande énergie HOMO et une basse énergie LUMO, ainsi qu'une basse valeur de l'écart énergétique (ΔE_{gap}) ce qui renforce son action inhibitrice à la surface du fer. Son adsorption en augmente son efficacité inhibitrice. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente.

Le paramètre le plus utilisé pour décrire la polarité d'une molécule c'est son moment dipolaire. Il est nettement établi dans la littérature que les molécules ayant des moments dipolaires élevés sont plus réactives. Dans notre étude, la valeur du moment dipolaire est de -2.926176μ .

Il y a une relation inverse entre énergie HOMO et le potentiel d'ionisation donc augmentation de l'énergie conduit à dimension de potentiel d'ionisation

La fraction d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur vers l'atome métallique (ΔN) a également été calculée dans la présente étude. L'idée derrière cela est que dans la réaction de deux systèmes avec différentes électronégativités (comme la surface métallique et la molécule inhibitrice) le mécanisme suivant aura lieu: le flux d'électrons va passer de la molécule avec la faible électronégativité vers celle d'une valeur supérieure, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient les mêmes.

Selon l'étude de Lukovits [77], si la valeur de $\Delta N < 3,6$ l'efficacité inhibitrice est jugée bonne. Dans notre cas, le taux de transfert de charges est égal à $\Delta N = -12.3328238$ eV, il est inférieur à la valeur limite fixée par Lukovits ; on peut conclure que le thymol présente une efficacité inhibitrice contre la corrosion du l'acier doux.

IV.3.4. Calculé de l'efficacité d'inhibiteur (Ei):

En utilisant le modèle de Régression Linéaire Multiple nous avons effectué entre les paramètres chimie quantique et l'efficacité d'inhibition. Les résultats de régression linéaire multiple sont élucidés par l'équation IV.2.

$$E_{\text{théorique}} (\%) = 72,66 + 0,045 * E_{\text{HOMO}} + 3,65 * E_{\text{LUMO}} - 8,09 * \mu + 16,65 * A \quad \text{IV.2}$$

Les valeurs de l'efficacité obtenue par la régression linéaire multiple en comparaison avec les valeurs expérimentales représentent dans le tableau IV.7

Tableau IV.7 : Résultats des valeurs expérimentales et théoriques d'efficacité d'inhibiteur de thymol

E_i théorique (%)	E_i tafel (%)	E_i Rp (%)	E_i gravimétrie (%)
81.49	70.39	66.45	76.08

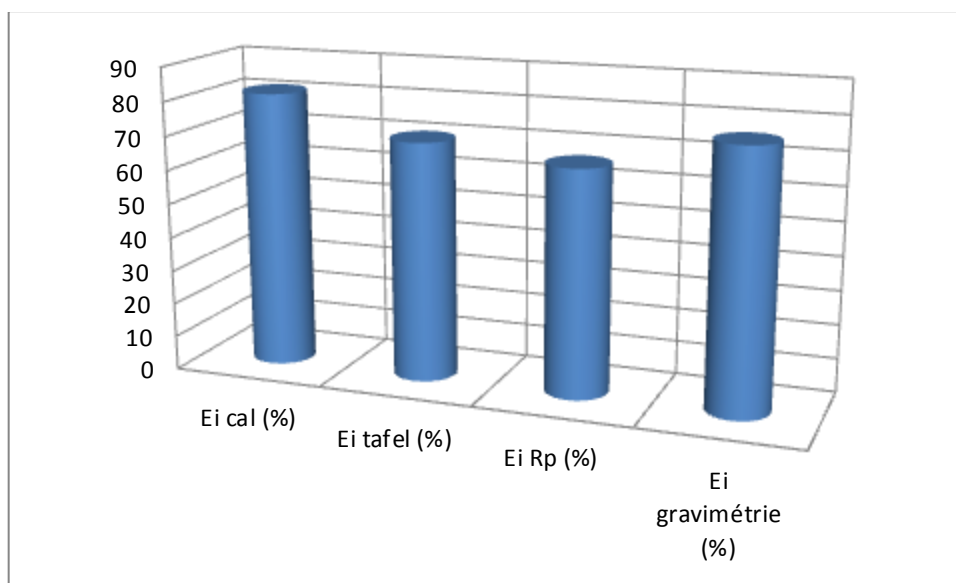


Figure IV.8 : Valeurs expérimentales et théoriques d'efficacité d'inhibiteur de thymol

À partir des valeurs du tableau IV.7 et la figure IV.8 la variation de l'efficacité d'inhibiteur expérimentale et théorique qu'il existe une forte corrélation avec l'efficacité d'inhibiteur calculée et expérimentale (Tafel, Rp, gravimétrie). Rappelons qu'un écart, entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, qui s'approche de 10% est acceptable

On a trouvé que les résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux de l'inhibition de la corrosion du l'acier doux par le thymol.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion du l'acier par le thymol étant un inhibiteur vert, dans un milieu chloruré de HCl (1N), par les méthodes électrochimiques, ainsi que par la méthode quantique de simulation par la DFT, et d'établir la corrélation entre l'étude expérimentale et l'étude quantique.

Le thymol extrait des feuilles de thym a été testée à différentes concentrations en qualité d'inhibition de la corrosion du l'acier en milieu chloruré.

☞ Nous exposons ci-dessous les résultats les plus importants :

- Cet inhibiteur est plus efficace en milieu chlorhydrique, cela est dû probablement au fait que l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. L'action inhibitrice de cet inhibiteur dépend de leur concentration et de la substitution sur le cycle aromatique. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le Thymol est l'inhibiteur le plus efficace.
- Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 70% pour la concentration 80 ppm de thymol dans HCl (1N).
- La densité du courant de corrosion diminue quelle que soit la quantité de thymol .

☞ Concernant l'étude de la simulation par la DFT :

- L'effet du fort pouvoir protecteur est attribué à la grande valeur de l'énergie HOMO, à la faible valeur de l'écart des énergies HOMO et LUMO, au moment dipolaire, à la fraction des électrons transférés et à la distribution des charges de Mulliken qui renforce l'adsorption de thymol sur la surface métallique du l'acier.
- Le calcul quantique des charges atomiques de Mulliken a montré que les atomes, d'oxygène et quelques atomes de carbone sont des centres actifs pour l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du matériau.

D'après les résultats, il est bien établi que le thymol possède un meilleur pouvoir inhibiteur de la corrosion du l'acier. Une bonne corrélation entre l'étude expérimentale et la simulation par la DFT a été trouvée.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1]: Dieter Landolt, corrosion et chimie de la surface des métaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition , 1993
- [2]: Nassar Dalila .Lazali Nawal, La Protection de l'acier contre la corrosion acide Par l'emploi d'un inhibiteur vert (Citroflavonoïdes), mémoire de Master, université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana ,2017
- [3]: Ratiba Mehibel, Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium ,mémoire de magister, université de 20 aout 1955 de Skikda,2008
- [4]: Florina Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, autre .INSA de Lyon, Français, 2011
- [5]: K. Abiola, Y. Tobun, Chinese Chemical Letters, 21 vol, pp 1449–1452 ,2010
- [6]: J. Bard, L. Faulkner, Électrochimie, Principes, méthodes et applications, Paris, 1983.
- [7]: Mand Barbalat, Apport des techniques électroniques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, université de la Rochelle, Français, 2012.
- [8]: Laidi Babouri, étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, mémoire de magister, université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie, 2008
- [9]: Assia Lekoui, Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins, mémoire de Magister, université de 20 Aout 1955 de Skikda, 2014
- [10]: Jean-Jacques LAMOUREUX, précis de corrosion, édition beau chemin, 1994
- [11]: Boumeguet Fatima et Iabbassen Djohra, « étude de l'inhibition de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie » , mémoire de Master, université de A .MIRA-Bejaia ,2017
- [12]: ISBN, corrosion et inhibition des puits et collectes , édition technip, Paris, 1981.
- [13]: S .Kherraf, comportement électrochimique de l'acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur , mémoire de magister, université de Skikda , Algérie , 2008
- [14]: A. Habchi, étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarler et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20 % , mémoire de master, université de Kasdi Merbah Ouargla, Algérie , 2013
- [15]: R .G .Buchhet, A compilation of corrosion petentiels reported for intermetallic phase in alluminum alloys, J,Electrochem .soc, 1995
- [16]: H.H. Uhlig, corrosion and corrosion control, Wiley, New York,1971

- [17]: K.C. Pillai, R. Narayan, THE CORROSION OF MILD STEEL IN 0.01M, 1M and 3M HCl, 22 vol, Great Britain. 1982
- [18]: G. Mankowski, C.Lemaitre et H.H Strehblow, corrosion localisée, éditions de physique,1994
- [19]: Boukhatem Asma. Aouf Rabiaa, contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de serratia marcescens , mémoire de master, Hassiba Ben Bouali de Chlef , Algérie, 2016
- [20]: Yves Chauvin, corrosion et dégradation des matériaux métalliques , édition technip, Français,2005
- [21]: M. Amine Khenadeki, Étude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de schiff en milieu acide chlorhydrique ,mémoire de magister ,université de Tlemcen, 2013
- [22]: Knight Group ,Belgium
- [23]: J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale , Masson édition, France, 1969
- [24]: J.P. Millet, Durabilité et corrosion , Cours Master Science et Technologie des Matériaux, Pitesti, 2008
- [25]: Christian Vargel, corrosion de l'aluminium, technique et ingénierie, Dunod, 2002.
- [26]: Messaoudi Hiba, nouvelle voie d'inhibiteur de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale , mémoire de magister, Université de 20 Aout 1955 de Skikda, 2014
- [27]: P. Bommersbach, Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques , Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005
- [28]: W.VanGunsteren, H. J Berendsen, C. Angewandte Chemie International. Edition in English. 29 vol, pp 992, 1990.
- [29]: L. Felloni, Corrosion Science ,8 vol, pp133,USA, 1968.
- [30]: B.Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2010.
- [31]: Hamani Hanane, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff , Université Ferhat Abbas, Setif-1 ,2015.
- [32]: P. Bommersbash, Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, INSA Lyon, pp15-24, décembre 2005

- [33]: Mounim Lebrini, synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, mémoire de docteur, université de Lille, 2005
- [34]: Ghulamullah Khan, Wan Basirun, S.N Kazi, Ghulam Mustafa Khan, Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes-A review, International Journal of Electrochemical Science, 10 vol, pp 6120-6134, 2015.
- [35]: J.J. Lamoureux, Précis de corrosion, édition beau chemin, Canada , 1994
- [36]: Bouzekri Omayma, contribution à l'étude de l'inhibiteur de la corrosion d'un acier C38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-Thiazoles. mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès, 2016
- [37]: A.J. Bard, L.R. Faulkner, Électrochimie principes, méthodes et application, Ed. Masson, Paris, 1983
- [38]: A. D. Mercer, Testing technique in corrosion inhibition, 6^e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985.
- [39]: V.G. Levich, physicochemical hydrodynamics, prentice Hall, English wood Cliffs, New Jersey, USA, 1962
- [40]: Christian Fiaud, Traité matériaux métalliques , Paris
- [41]: Mecedded Amina. Harrath Farida, étude du pouvoir inhibiteur de la phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion acide d'un acier doux, université de Khemis Miliana, Algérie, 2016
- [42]: M. Mekkiaouadji, Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion, séminaire, école d'ingénieur de Boumerdès, dépôt, chimie et environnement, IAP du 20 au 24 mars 2004 .
- [43]: Hamraoui Arbiyya, étude du pouvoir inhibiteur de l'arginine sur la corrosion d'un acier doux, université de Khemis Miliana, Algérie, 2017
- [44]: Srisuwan Nakarin, propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, thèse de doctorat, INP de Toulouse, 2008
- [45]: C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem, pp762, 2006.
- [46]: Chris-Kriton.Skylaris, The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry, thèse de doctorat université de Cambridge, 1999
- [47]: Y. Depeursing, Étude des propriétés électroniques des composés semi-conducteurs III-VI à structures en couches, Thèse de Doctorat N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne , 1978.

- [48]: Edouardo Basilio de Oliveira, Simulation moléculaires appliquée à l'acétylation de flavonoïdes catalysés par lipases, influence des structures de la lipase et du flavonoïde sur la régiosélectivité de la bioconversion, thèse, Nancy université, 2009
- [49]: El- Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, corrosion. Science, 50 vol , Kingdom of Saudi Arabia , 2008.
- [50]: K. Aggarwal, J.M. Khurana. Journal of Molecular Structure, 1079 vol, pp 21, 2015
- [51]: F. Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory, from fundamental theory to exchange coupling, coordination chemistry reviews 253 vol, 2008
- [52]: W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functional, Reviews of modern physics, 71 , Department of Physics, University of California, Santa Barbara, California, 1999
- [53]: W. F. van Gunsteren, Protein Engineering. 2 vol, pp5,1988
- [54]: Y. Depeursing, Étude des propriétés électroniques des composés semi-conducteurs III-VI à structures en couches, Thèse de Doctorat N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne ,1978.
- [55]: Maylis Orio, étude par la théorie de la fonction de la densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer, Application aux systèmes de type catalase et fer-Soufre , thèse de doctorat , université Joseph Fourier, 2007
- [56]: Ahmed. A. Hasaneim. Myron Wyn Evans, Computational methods in quantum chemistry , World scientific, 2 vol, Egypt , 1999
- [57]: N.E. Christensen, I. Gorezyca, Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure , Physical Review. 1994
- [58]: Abinit, first Principe approach to material and nanosystem properties, computer physics communications, 180 vol, pp 2582,2009
- [59]: W .Kohn et L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Physical Review journals archive, 140 A 1133,USA, 1965
- [60]: S. Sousa, P. Fernandes, and M. Ramos, General Performance of Density Functional, The Journal of Physical Chemistry A 111, pp 10439, Porto, Portugal, 2007.
- [61]: P. Chaquin, pratique de la chimie théorique, LCT, UPMC ,
- [62]: Perdew, J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Physical Review B, 46 vol, pp 6671, 1992
- [63]: H. Toulhoat, Modélisation moléculaire-bases théoriques : de la mécanique moléculaire à la mécanique quantique, techniques de l'ingénieur I 1-011, France, 2007 .

- [64]: M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, *British Corrosion Journal*, 34 vol, pp 220, France, 1999.
- [65]: J.M. Godinez, Alvarez, J.L. Mora, Mendoza, E. Rodriguez, *Inhibition of Ferrous Metal Corrosion by Carboxylates*, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion, Paper n° 04412, Houston, TX, 2004
- [66]: A. Ezeoke, O. Adeyemi, O. Akerele, N. Obi- Egbedi, *Computational and Experimental Studies of 4-Aminoantipyrineas Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulphuric Acid Solution*, International of Journal Electrochemist. Sc. 7, Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan Nigeria, 2012.
- [67]: A.I. Alstybeeva, S.Z. Levin et A.P. Dorokhov, 3rd European Symposium on corrosion inhibitors, Ann Univ. Ferrara, Italy, 1971
- [68]: M. Ozcan, F. Karadag, I. Dehri, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24 vol, pp 1387-1392, Turkey, 2008
- [69]: H. Zhao, X. Zhang, J. Lin, H. Hud, L. Qianshu, *Corrosion. Sci.* 83, pp 261–271, 2014
- [70]: K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons*, *The Journal of Chemical Physics*, 20 vol, 2004
- [71]: B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium*, *Corrosion Science*. 52 vol, Iran, 2010
- [72]: A.C. Gaudio, A. Korolkovas, *Quantitative structure-activity relationships for 1,4 dihydropyridine calcium channel antagonists (nifedipine analogues): a quantum chemical/ classical approach*. *Journal of Pharma. Science*. 83 vol, pp 1110, Ireland, 1994.
- [73]: H. Eyring, M. Polanyi, *The Journal of chemical Physics*, 12 vol, pp 279 American Chemical Society, 1931,
- [74]: K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. *Inst. Chemical*. 45 vol, 2014.
- [75]: V. Sastri, J. Perumareddi, *Corrosion Science*. 53 vol, pp 671–678, 1997
- [76]: Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M. Ebn Touhami, *Corrosion Science*. 68 vol, 2013.
- [77]: Mersellab Asma, Chemani Hadjira, *étude du pouvoir inhibiteur du Tryptophane et de la Proline sur la corrosion d'un acier doux - Effets de température et de synergie*, mémoire de Master, université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana, 2017