

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الجبلاي بونعامة خميس مليانة
Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en Chimie
Spécialité: Chimie Pharmaceutique

Thème :

Etude Thermodynamique de l'adsorption des acides aminés hydrocarbonés au cours de l'inhibition de la corrosion acide d'un acier doux. Approches théorique et empirique.

Devant le jury composé de :

- H. Boukhatem..... Présidente
- L. Touafri..... Encadreur
- H. Douba..... Examinatrice

Présenté par :

- M^{elle} Boukhalfa Nessrine
- M^{elle} Djezar Zohra

Année universitaire : 2020 / 2021

Dédicace

Dieu soit loué, qui nous a permis de faire cela, et nous n'y serions pas parvenus sans la grâce de Dieu sur nous.

Je dédie cet humble ouvrage à mon soutien après Dieu Tout-Puissant, mon modèle et mon idéal, mon amour mon cher père...

A celle qui a placé le paradis sous ses pieds et l'a vénéré dans son cher livre, ma mère bien-aimée...

A ma seule grande sœur et ses enfants bien-aimés...

A tous les membres des familles Boukhalifa et Miloudi.

A un personne très cher à mon cœur, celle qui m'a toujours soutenu...

A mes amis, collègues, et tous ceux que j'aime et qui sont proches de mon cœur...

A tous ceux qui m'ont aidé à accomplir ce mémoire...

A tous ceux qui m'ont soutenu de près et de loin.

Nessrine

Dédicace

Loué soit Dieu et sa suffisance et ses prières soient sur le Mustafa et sa famille et ceux qui ont accompli la suite.

Je dédie le fruit de mes efforts à mes anges dans la vie, à celui que j'ai aimé avec sa tendresse, à celui qui a divisé la mer de la connaissance et de l'apprentissage pour moi, à celui qui a souhaité me voir pendant que j'accomplis ce succès, le pilier de ma vie, ma fierté et mon honneur est mon cher père, que Dieu prolonge sa vie..

A la source d'amour et de don, à la source de tendresse et au baume de la vie, ma chère mère, que Dieu la préserve.

A mon lien et ma force, et à celle qui a partagé la vie avec moi dans son amertume et sa douceur, et celui qui a semé l'espoir dans mon cœur, mon mari Karim (Mon lien et la rectitude de mon dos après mon père)

A ma fierté et honneur mes frères (Mohamed Ezzedine Najia Abdel Nour Abdel Samee).

Au meilleur de ceux qui le destin m'a connu : Ahlem Khalida, Amina

A ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin, même si en priant pour mes proches de spécialité de Chimie Pharmaceutique et mes professeurs, et qui sont proches de mon cœur...

Zohra

Remerciements

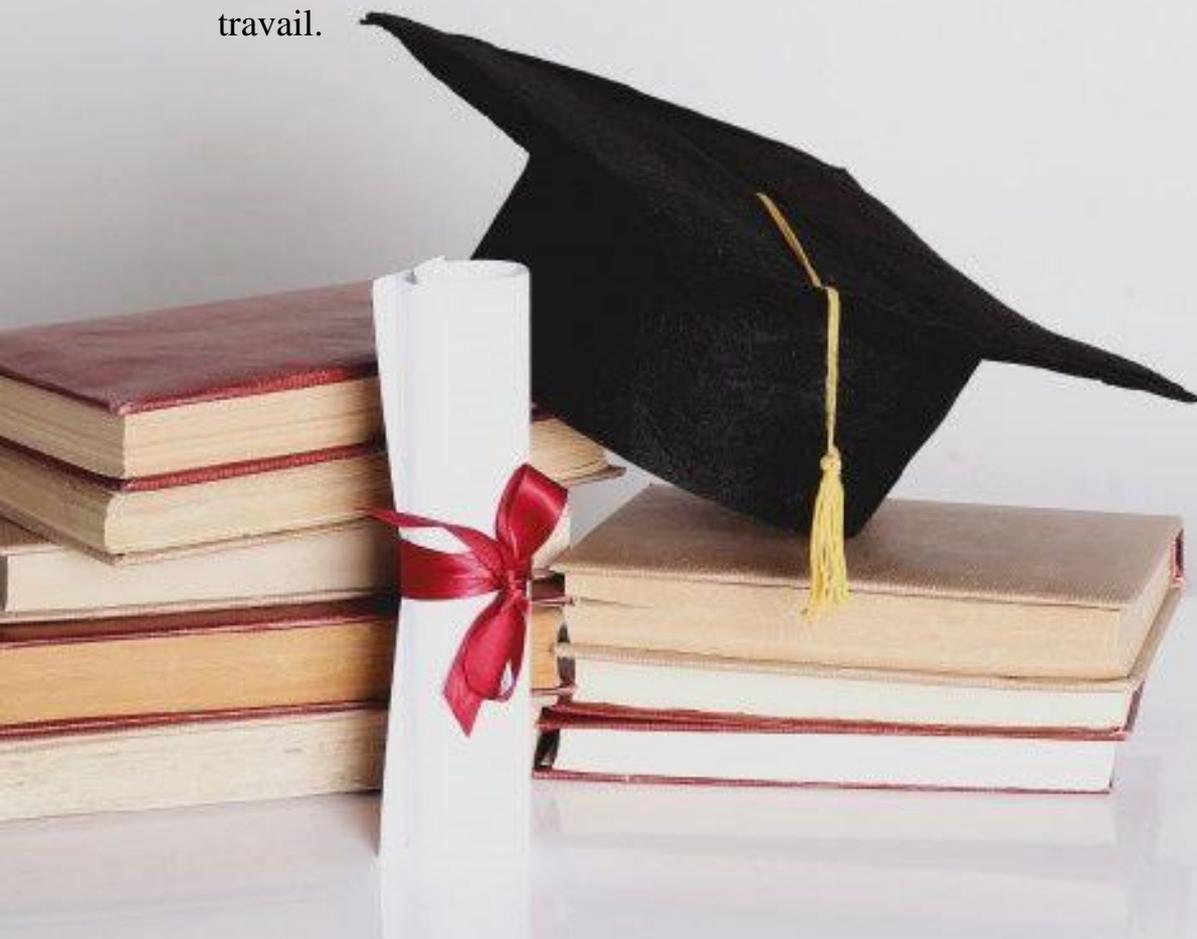
On remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr Touafri, on le remercie pour avoir accepté de diriger notre mémoire de Master. Nous le remercions vivement pour le temps qu'il a consacré pour notre mémoire. Merci pour vos explications, pour vos conseils et pour votre patience.

Nos remerciements s'adressent à la présidente du jury ainsi qu'aux membres examinateurs pour avoir accepté de juger ce travail.

Nous adressons un très grand remerciement à tous les enseignants de la filière chimie de l'université de Djilali BOUNAAMA de Khemis Miliana.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidé et soutenu de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.



المخلص

في هذا العمل ، كنا مهتمين بدراسة امتزاز الأحماض الأمينية الهيدروكربونية أثناء تثبيط التآكل الحمضي للفولاذ العادي. تم تصميم عملنا الخاص بمعالجة البيانات إلى قسمين، الأول مخصص لنتائج دراسات المحاكاة أو التنبؤ للذوبان المائي و الأشكال الأيونية السائدة كدالة للأس الهيدروجيني و الخصائص النشطة الناشئة عن ال DFT. القسم الثاني مخصص لاستغلال النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها سابقا من أجل تحديد الكميات الديناميكية الحرارية و توضيح نوع الامتزاز و طبيعة الروابط باستخدام نماذج الامتزاز الحراري. أخيرا، حاولنا عمل دمج بين نتائج ال DFT و النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: أحماض أمينية، تثبيط التآكل، DFT، امتزاز، متحاور

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des acides aminés hydrocarbonés au cours de l'inhibition de la corrosion acide d'un acier doux.

Notre travail, de traitement des données, est devisé à deux sections, la première est consacrée aux résultats des études de simulation ou de prédiction de la solubilité aqueuse et les formes ioniques dominantes en fonction du pH et les propriétés énergétiques, découlant de la DFT.

La deuxième section est réservée à l'exploitation des résultats expérimentaux, obtenus antérieurement, dans le but de déterminer les grandeurs thermodynamiques et d'élucider le type d'adsorption et la nature des liaisons par utilisation des modèles d'isothermes d'adsorption. Enfin, on a tenté de faire une corrélation entre les résultats de DFT et expérimentaux.

Mots clés : Acides aminés, inhibition de corrosion, DFT, Adsorption, isothermes

Abstract

In this work, we were interested of the study of the adsorption of hydrocarbon amino acids during the inhibition of acid corrosion of mild steel.

Our work, of data processing, is devised in two sections, the first is devoted to the results of simulation or prediction studies of aqueous solubility and dominant ionic forms as a function of pH and energy properties, arising from DFT.

The second section is reserved for the exploitation of the experimental results obtained previously in order to determine the thermodynamic quantities and to elucidate the type of adsorption and the nature of the bonds by using models of isothermal adsorption. Finally, we tried to make a correlation between the DFT and experimental results.

Key words: Amino acids, corrosion inhibition, DFT, Adsorption, isotherms



**Table
de
Matières**

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	
Table de matières	

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1

Corrosion, inhibition de la corrosion et processus de l'adsorption

1.1. Corrosion	3
1.1.1. Introduction	3
1.1.2. Définition de la corrosion	3
1.1.3. Impact économique de corrosion	3
1.1.4. Type de corrosion	4
1.1.5. Forme de corrosion	4
1.1.6. Les facteurs influençant de la corrosion	6
1.1.7. Mécanisme de corrosion	6
1.1.8. Méthode de protection contre la corrosion	7
1.2. Les inhibiteurs de corrosion	8
1.2.1. Introduction.....	8
1.2.2. Définition d'un inhibiteur	8
1.2.3. Fonction essentiel	8
1.2.4. Propriété de l'inhibiteur	8
1.2.5. Les classes d'inhibiteurs	9
1.2.6. Influence de la structure de l'inhibiteur sur le mécanisme de l'inhibition.....	10
1.3. Adsorption dans l'inhibition de la corrosion	10
1.3.1. Adsorption/Absorption	10
1.3.2. Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux	10
1.3.3. Influence de la concentration de l'inhibiteur et isothermes d'adsorption.....	13
1.3.3.1. Les types d'isothermes d'adsorption	13

1.3.3.1.1. Isotherme de Langmuir	14
1.3.3.1.2. Isotherme de Temkin	15
1.3.3.1.3. Isotherme de Frumkin	15
1.3.3.1.4. Isotherme de Freundlich	16

Chapitre 2

Les acides aminés et inhibition de la corrosion

2.1. Introduction	17
2.2. Codage des acides aminés	17
2.3. Les acides aminés essentiels et non-essentiels	18
2.4. Classification des acides aminés	18
2.5. La solubilité des acides aminés	21
2.6. Le pH_i des acides aminés	22
2.7. Le rôle biologique des acides aminés	23
2.8. Domaines d'utilisation des acides aminés	25
2.8.1. Utilisation dans la médecine	25
2.8.2. Utilisation dans l'inhibition de la corrosion	25
2.9. Choix des molécules d'acides aminés pour l'étude	28

Chapitre 3

Méthodes de modélisation moléculaire et DFT

3.1. Introduction	29
3.2. théorie de la densité fonctionnelle	29
3.3. Méthodes de calculs	38
3.3.1. Calculs théoriques par la méthode DFT	38
3.3.2. Etapes de calculs	38
3.4. Logiciels utilisés	39

Chapitre 4

Résultats et discussions

4-A. Simulation numérique

4.A.1. Introduction.....	41
4.A.2. La solubilité des acides aminés.....	41
4.A.3. Diagramme de prédominance	42
4.A.4. Analyse par DFT des acides aminés.....	45
4.A.4.1. Structures optimisées et électroénergétiques de la glycine.....	46
4.A.4.2. Structures optimisées et électroénergétiques de l'alanine.....	48
4.A.4.3. Structures optimisées et électroénergétiques de la valine.....	49
4.A.4.4. Structures optimisées et électroénergétiques de la leucine.....	51
4.A.4.5. Structures optimisées et électroénergétiques de l'isoleucine.....	52
4.A.5. Comparaison récapitulative en phase liquide	54

4-B. Etude thermodynamique

4-B.1. Etude thermodynamique	57
4-B.2. Paramètres thermodynamiques	67
4-B.3. Energie d'activation	70
4-B.4. Etude comparative	71
4-B.5. Corrélation entre les résultats de DFT et expérimentaux	72

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	74
--	-----------

Annexe

Références Bibliographiques

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle 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 ^[1].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc...). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, NH₂, S et OH) ^[2-3].

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S et les groupements fonctionnels tels que : -NH, -N = N-, -C = N-, -CHO, R-OH sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide ^[1,3]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons « π » de la double liaison et les orbitales «d» du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire ^[2].

D'autre part, la modélisation moléculaire qui implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *abinitio* ou semi-empirique, DFT...) permet de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences

classiquement utilisées, mais ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires ^[4].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des acides aminés hydrocarbonés au cours de l'inhibition de la corrosion acide d'un acier doux. Une corrélation entre des résultats théoriques et expérimentaux est encore envisagée.

Pour réaliser ce travail, nous l'avons subdivisé en quatre chapitres :

- **Chapitre 01** : Va décrire les phénomènes de corrosion, de l'inhibition de la corrosion et les processus de l'adsorption.
- **Chapitre 02** : Est consacré aux acides aminés, leurs structures, quelques propriétés physico-chimiques, leurs classifications, leurs rôles biologiques et leurs domaines d'applications, en particulier le domaine de l'inhibition de la corrosion.
- **Chapitre 03** : Va décrire les méthodes de modélisation pour l'étude structurale des molécules et les théories et concepts de calculs des indices de réactivité par la DFT ainsi que les logiciels utilisés.
- **Chapitre 04** : On va présenter, dans la *section A*, les résultats des études de simulation ou de prédiction de la solubilité aqueuse de nos acides aminés et les formes ioniques dominantes en fonction du pH, ainsi que les propriétés énergétiques, découlant de la DFT. La *section B* du chapitre 04, est réservée à l'exploitation des résultats expérimentaux, obtenus antérieurement, dans le but de déterminer les grandeurs thermodynamiques et d'élucider le type d'adsorption et la nature des liaisons par utilisation des modèles d'isothermes d'adsorption.

Enfin, une conclusion générale récapitule l'essentiel du travail réalisé et des perspectives utiles pour la continuation de cette étude.



Chapitre 1

Corrosion, inhibition de la corrosion et processus d'adsorption

1.1. Corrosion

1.1.1. Introduction

La corrosion des métaux est un phénomène de dégradation de ces derniers sous l'influence oxydante de leur environnement. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents. Elle est assimilable à un gaspillage de matières premières, et elle peut provoquer des accidents graves, y compris une pollution de l'environnement. En raison de la viabilité de l'acier, son coût élevé de production et d'installations, la plupart des industries ont adopté plusieurs mesures visant à prolonger la durée de vie de ce métal précieux ^[5].

1.1.2. Définition de corrosion

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement ^[6].

Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique. On notera que ces zones pourront parfois se superposer ^[7].

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature. Ceci provient de fait qu'à l'exception des métaux nobles (or, platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minéraux des oxydes, sulfures, carbonates et silicates ^[8].

1.1.3. Impact économique de corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique peuvent être résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : coûts des réparations et pertes de production (temps),
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés ^[9].

1.1.4. Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents modes qui caractérisent chacun un type de corrosion. On distingue la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion biochimique des métaux ^[5].

1.1.4.1. Corrosion électrochimiques

C'est le phénomène de corrosion la plus fréquente et le plus dangereux pour les métaux, elle se manifeste quand il y a une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique ^[10].

1.1.4.2. Corrosion biochimique

Est due à l'activité vitale des divers microorganismes utilisant le métal comme milieu nutritif ou sécrétant des produits qui altèrent le métal. Son évolution est favorisée par les sols de composition déterminée, les eaux stagnants et certains produits ^[5].

1.1.4.3. Corrosion chimique

Ça concerne tous les cas l'interaction chimique direct des matériaux et des espèces ou des mélanges non métallique tel que l'eau, gaz, agressif à haut température (CO₂, SO₂); elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique ^[10].

1.1.5. Formes de corrosion

1.1.5.1. Corrosion généralisée

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée (figure 1.1) et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps ^[11].

1.1.5.2. Corrosion localisée

Cette forme de corrosion (figure 1.1) s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau ^[8]:

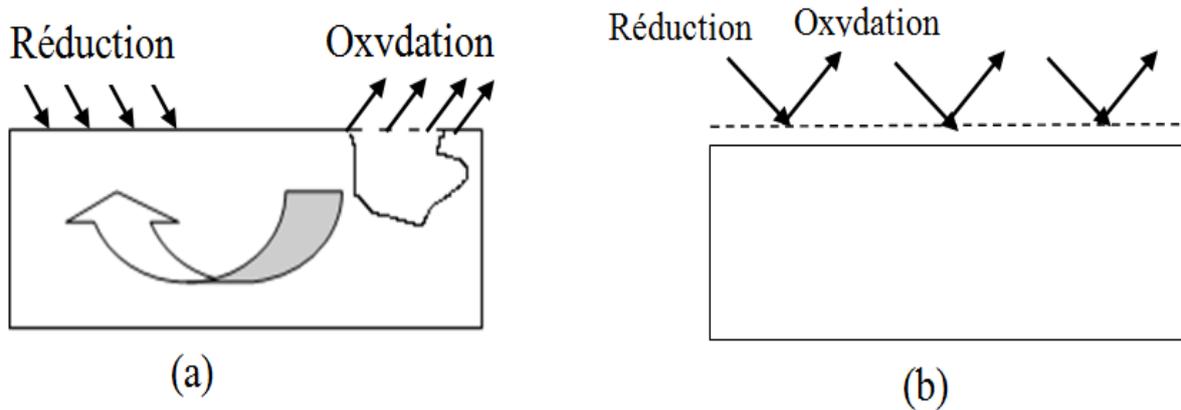


Figure 1.1. Forme de corrosion : (a) Corrosion localisée, (b) Corrosion généralisée^[9].

1.1.5.2.1. Corrosion galvanique

Elle est aussi appelée corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant devient intensive car il se comportera comme une anode^[7].

1.1.5.2.2. Corrosion par piqure

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous de très petits diamètres, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface est indemne^[7].

1.1.5.2.3. La corrosion sous contrainte

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique^[8].

1.1.5.2.4. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage^[8].

1.1.5.2.5. Corrosion inter granulaire

Dans cette forme de corrosion, l'attaque corrosive se propage dans la masse du métal en suivant les lignes de contact des phases microstructurales, cette forme de corrosion conduit à une perte de résistance mécanique du métal^[7].

1.1.6. Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux, comme le montre le tableau (1.1) [7]:

Tableau 1.1. Principaux facteurs de corrosion [12].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

1.1.7. Mécanismes de corrosion

Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique. Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [13]:

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- Corrosion du métal.

- Immunité du métal.
- Passivité du métal.
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

Le diagramme de POURBAIX ^[12]. (figure 1.2) montre pour le cas du fer en milieu aqueux :

- Un domaine de corrosion où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles.
 - Un domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant. C'est un domaine où le métal est protégé contre la solution, si le film a pu se former d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si, mécaniquement, rien ne vient le détruire.
- Un domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder, les réactions d'oxydation n'étant plus possibles. C'est le domaine de la protection cathodique.

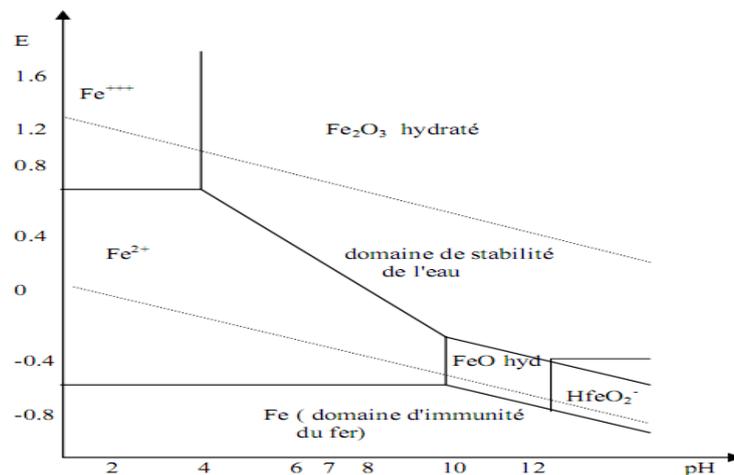


Figure 1.2. Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C ^[12].

1.1.8. Méthodes de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs techniques de protection existent, les quelles ^[9]:

- Protection électrochimique.
- Protection par revêtements.
- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par inhibiteurs.

1.2. Les inhibiteurs de corrosion

1.2.1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages, l'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif sans modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif^[14].

1.2.2. Définition d'un inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la Association National de Corrosion Engainées (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration^[15].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petite quantité à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal^[16].

1.2.3. Fonction essentiel

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration^[17].

1.2.4. Propriétés de l'inhibiteur

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier une certaine propriété fondamentale^[7].

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.

- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, comme en provoquant l'apparition d'émulsion et de mousses.
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peut onéreux.

1.2.5. Les classes d'inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons (figure 1.3) :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel ^[12].

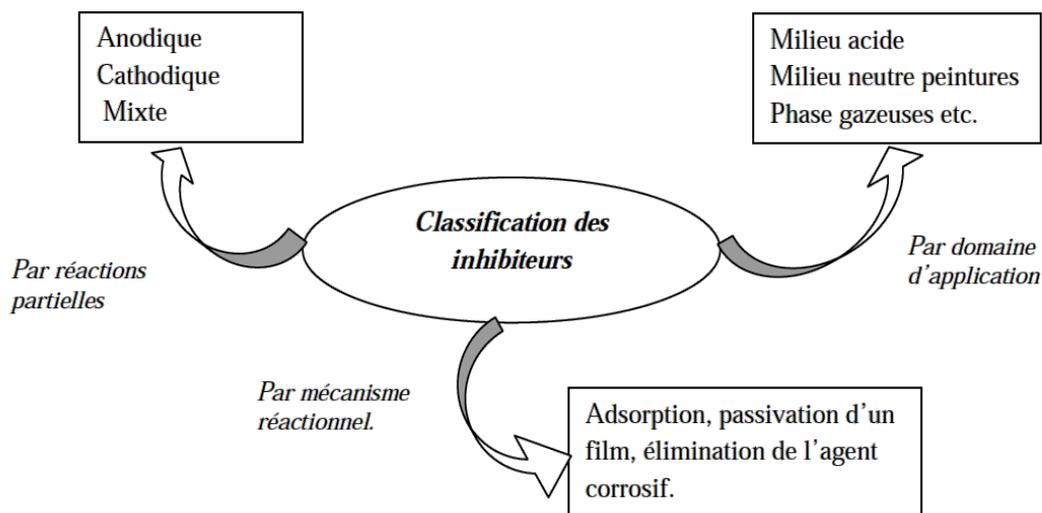


Figure 1.3. Classement des inhibiteurs de corrosion ^[12].

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ^[12].

1.2.6. Influence de la structure de l'inhibiteur sur le mécanisme de l'inhibition

1.2.6.1. Effet stérique

L'effet stérique de recouvrement de substrat par la molécule organique intervient dans l'efficacité inhibitrice. Ainsi, par exemple, lorsque la chaîne latérale du disulfure aliphatique (R1-S-R2) augmente, l'efficacité inhibitrice augmente aussi. Cet effet peut être attribué à l'effet inductif donneur des groupements alkyl. En revanche, lorsque la chaîne continue de s'allonger, l'efficacité inhibitrice diminue suite à l'effet d'écran sur le pouvoir d'adsorption de l'atome de soufre ^[18].

1.2.6.2. Effet de polymérisation

Certains inhibiteurs sont très efficaces suite à une polymérisation pendant l'inhibition. Cette polymérisation entraîne la répétition de groupement fonctionnel identique qui conduit à une meilleure adsorption sur le métal ^[18].

1.3. Adsorption dans l'inhibition de la corrosion

1.3.1. Adsorption/Absorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou d'insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant ^[19].

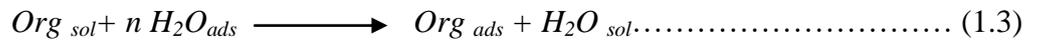
1.3.2. Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux

Il est généralement admis que la réaction de la dissolution du métal comporte des étapes élémentaires avec formation des intermédiaires adsorbés. Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et/ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, selon les principaux mécanismes suivants ^[19] :

- Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal/électrolyte. Les vitesses des réactions électrochimiques sont ainsi affectées
- La formation d'une véritable barrière physique.
- La diminution de la réactivité du métal.
- La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Les inhibiteurs agissent par adsorption à la surface des métaux en premier lieu, avant d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère

polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées (figure 1.4). D'après Bockris [19], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante [19] :



Les indices *sol* et *ads* signifient, en solution et adsorbé, et n représente le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Ce nombre n'est indépendant du recouvrement et de la charge de métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique qui est gouvernée par une énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau [19].

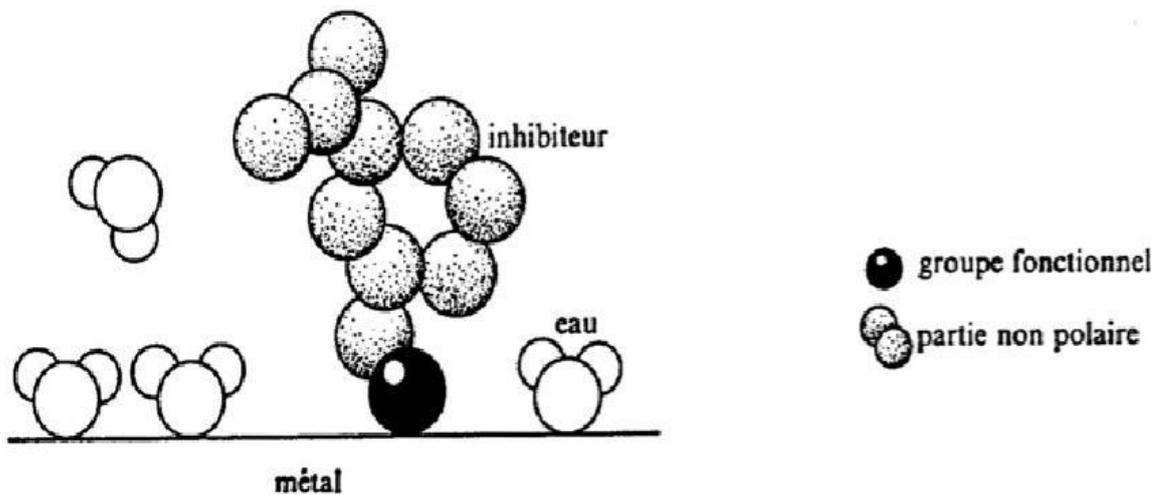


Figure 1.4. Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux [19].

La variation globale d'énergie libre d'adsorption qui résulte de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz [19] :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \dots \dots \dots (1.4)$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négatif, et comme ΔS_{ads} étant toujours négative les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption, il s'ensuit que ΔH_{ads} est négatif et donc l'adsorption est un phénomène exothermique. Notons dans ce contexte que lors d'une adsorption substitutionnelle, ΔH_{ads} pourra être positive. La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie soit :

$$Q_{ads} = -\Delta H_{ads} \dots \dots \dots (1.5)$$

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique ou physisorption et la chemisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Concernant l'énergie d'activation, toute réaction qui obéit à un ordre, c'est-à-dire dont la cinétique est représentable par une réaction de la forme [20] :

$$v = k[A]^{p_1} k[B]^{p_2} \dots \dots \dots (1.6)$$

$p_1 + p_2 + \dots$ est l'ordre global de la réaction (pouvant être confondu ou non avec la molécularité).

La plupart des réactions simple suivent la relation empirique d'Arrhenius [20] proposé en 1889 visiblement par analogie avec la loi de Van'T Hoff relative au déplacement des équilibres avec la température. Elle s'exprime par la relation :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \dots \dots \dots (1.7)$$

K étant une grandeur physique (donc dimensionnée), cette relation peut être correcte devrait s'écrire :

$$\frac{d \ln k (\text{unité de } k)^{-1}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \dots \dots \dots (1.8)$$

si l'énergie d'activation (E) ne varie pas ou très peu avec la température, l'intégration donne :

$$k = \alpha \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (1.9)$$

La constante α , également caractéristique de la réaction étudiée, s'appelle le facteur de fréquence.

a. Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals [21] ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [21].

b. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons

chimiques stables. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption est donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels ^[21].

L'efficacité de l'inhibition, pour des composés organiques similaires, augmente dans l'ordre suivant ^[21] :



1.3.3. Influence de la concentration de l'inhibiteur et isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des quatre isothermes classiques suivantes ^[21] : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich.

1.3.3.1. Les types d'isothermes d'adsorption

L'adsorption d'un gaz donné sur un solide particulier peut être représentée par une isotherme d'adsorption, qui est un graphique de la quantité adsorbée en fonction de la pression à Température constante. La forme des isothermes d'adsorption peut fournir des informations sur le processus d'adsorption et la porosité ainsi que la surface de l'adsorbant. Selon l'IUPAC classification 1972, il existe six types d'isothermes d'adsorptions significativement différentes, comme le montre (figure 1.5) ^[22]. Une isotherme de *type I* se produit généralement *en monocouche* de molécules d'adsorbats et d'adsorbant. Ce dernier est généralement un solide non poreux. Le type II s'affiche par un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme est caractérisée par un point d'inflexion, qui représente l'achèvement de la monocouche et le début de la formation des multicouches. L'isotherme d'adsorption de type III est typique d'un ou macro poreux adsorbant et est observé pour adsorbant faible adsorbat interactions. Isotherme de type IV, qui est similaire à l'isotherme de type II est typique d'un adsorbant microporeux. Il affiche une hystérésis boucle due à la condensation capillaire. Le type V est typique pour adsorbant non poreux ou macroporeux et s'observe pour les faibles interactions adsorbats-adsorbant. Isothermes de type VI ou en escalier, très rare, résulte de l'adsorption en multicouches incomplètes ^[22].

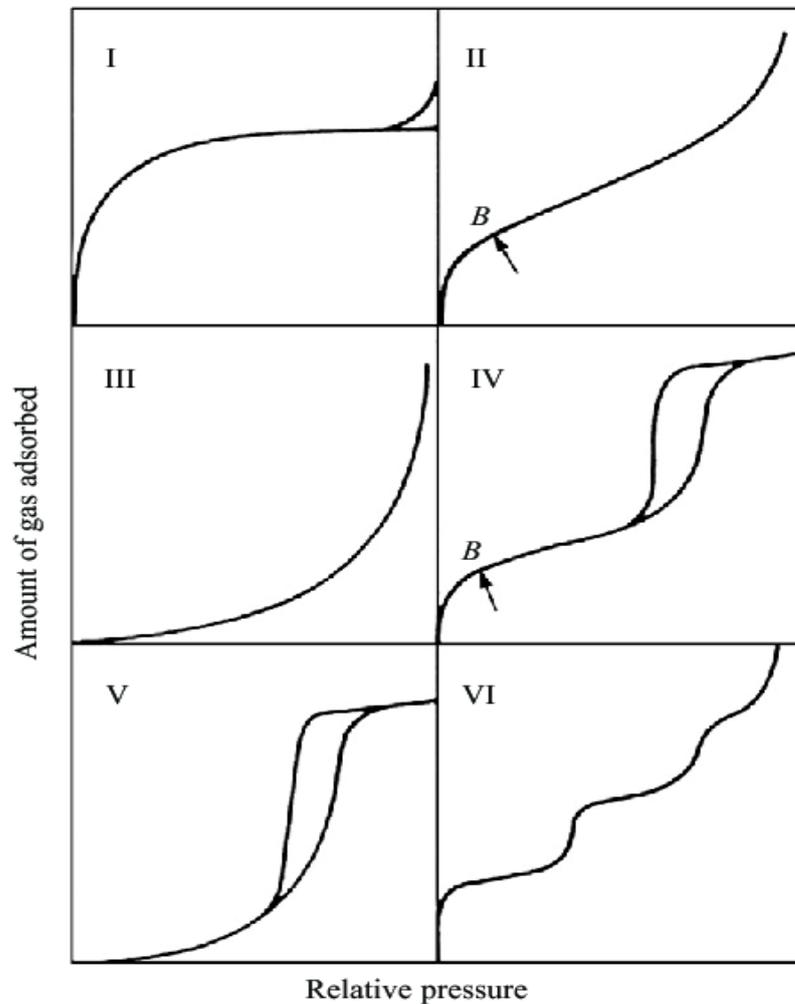


Figure 1.5. Les types d'isothermes d'adsorption [22].

1.3.3.1.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, pour une isotherme de type I, suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) [21].

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) . C_{inh} \dots \dots \dots (1.10)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction des sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = K_{des} \theta \dots \dots \dots (1.11)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads} (1 - \theta) \cdot C_{inh} = K_{des} \theta \dots \dots \dots (1.12)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \dots \dots \dots (1.13)$$

La fraction des sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b \cdot C_{inh}}{1 + b \cdot C_{inh}} \dots \dots \dots (1.14)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

I.3.3.1.2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est ^[21] :

$$b \cdot C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \dots \dots \dots (1.15)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement ^[21].

I.3.3.1.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln K + 2a \cdot \theta \dots \dots \dots (1.16)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les

interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si « a » est négatif, les interactions sont répulsives, si « a » \rightarrow 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [21].

I.3.3.1.4. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique, considère des interactions possibles entre les molécules adsorbées et s'exprime par la relation suivante [23]:

$$\theta_{ads} = K \cdot C_{eq}^n \dots \dots \dots (1.17)$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption (K) et (n) sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich, comme suit [23]:

$$\ln \theta_{ads} = \ln K + n \ln C_{eq} \dots \dots \dots (1.18)$$

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier le processus d'adsorption dans le but de déterminer les grandeurs thermodynamiques et d'élucider le mécanisme réactionnel, survenus lors de l'inhibition de la corrosion acide d'un acier doux, par l'emploi de certains produits appartenant aux acides aminés hydrocarbonés, en l'occurrence : *Alanine, Glycine, Leucine, Isoleucine et Valine*.



Chapitre 2

Les acides aminés et inhibition de la corrosion

2.1. Introduction

Un acide aminé ou aminoacide est un composé comportant toujours une chaîne carbonée plus ou moins longue, une fonction acide carboxylique (-COOH) et une amine qui, à une exception près, est une amine primaire (-NH). Dans les acides aminés naturels, qui constituent les peptides et protéines, ces deux fonctions sont supportées par le même carbone, noté carbone α (figure 2.1), d'où le terme d'acides-aminés.

La connaissance des acides aminés est importante car ils sont à la base de la construction des protéines, classe majeure parmi les macromolécules du vivant. Cependant, les propriétés individuelles peuvent être plus ou moins fortement modifiées en fonction de leur environnement. A l'extrême, la fonction acide carboxylique et la fonction amine, portées par le carbone alpha sont presque toutes mobilisées par les liaisons peptidiques^[24].

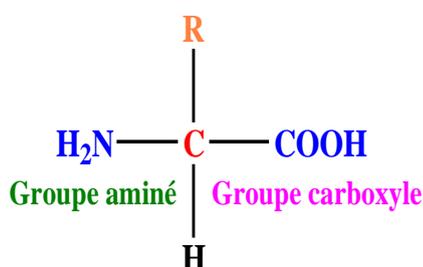


Figure 2.1. La structure d'un acide aminé^[24].

2.2. Codage des acides aminés

Le tableau ci-dessous (tableau 2.1), présente les différentes manières du codage à trois lettres et à une lettre des acides aminés naturels^[25].

Tableau 2.1. Codage des acides aminés naturels^[25].

Nom	Code à 3 lettres	Code à 1 lettre	Nom	Code à 3 lettres	Code à 1 lettre
Alanine	Ala	A	Leucine	Leu	L
Arginine	Arg	R	Lysine	Lys	K
Asparagine	Asn	N	Méthionine	Met	M
Acide aspartique	Asp	D	Phénylalanine	Phe	F
Acide glutamique	Glu	E	Proline	Pro	P
Cystéine	Cys	C	Serine	Ser	S
Glutamine	Gln	Q	Thréonine	Thr	T
Glycine	Gly	G	Tryptophane	Trp	W
Histidine	His	H	Tyrosine	Tyr	Y
Isoleucine	Ile	I	Valine	Val	S
			Sélenocystéine	Sec	U

2.3. Les acides aminés essentiels et non-essentiels

a. Acides aminés essentiels

Un acide aminé est dit essentiel lorsqu'il ne peut être synthétisé par l'organisme ce qui implique qu'il doit être apporté par l'alimentation ^[26].

b. Acides aminés non-essentiels

Les acides aminés non-essentiels peuvent être synthétisés par l'organisme lui-même ^[26]. La liste des acides aminés essentiels et non-essentiels chez l'homme est indiquée sur le tableau 2.2.

Tableau 2.2. Acides aminés essentiels et non-essentiels ^[26].

Essentiels	Non-essentiels
Histidine	Alanine
Leucine	Glutamine
Isoleucine	Glutamate
Valine	Aspartate
Isoleucine	Asparagine
Méthionine	Cystéine
Phénylalanine	Proline
Tryptophane	Glycine
Théronine	Arginine
	Tyrosine
	Sérine

2.4. Classification des acides aminés

Il existe plusieurs classification des acides aminés et peuvent être groupé en fonction de la nature de leur chaîne latérale (la nature cyclique ou linéaire du radical) ^[27].

a- Groupe des acides aminés aliphatiques

On distingue dans cette catégorie des acides aminés aliphatiques : neutres, hydroxylés, acides et amides, basiques et soufrés (voir les figures (2.2)-(2.6)) ^[28].

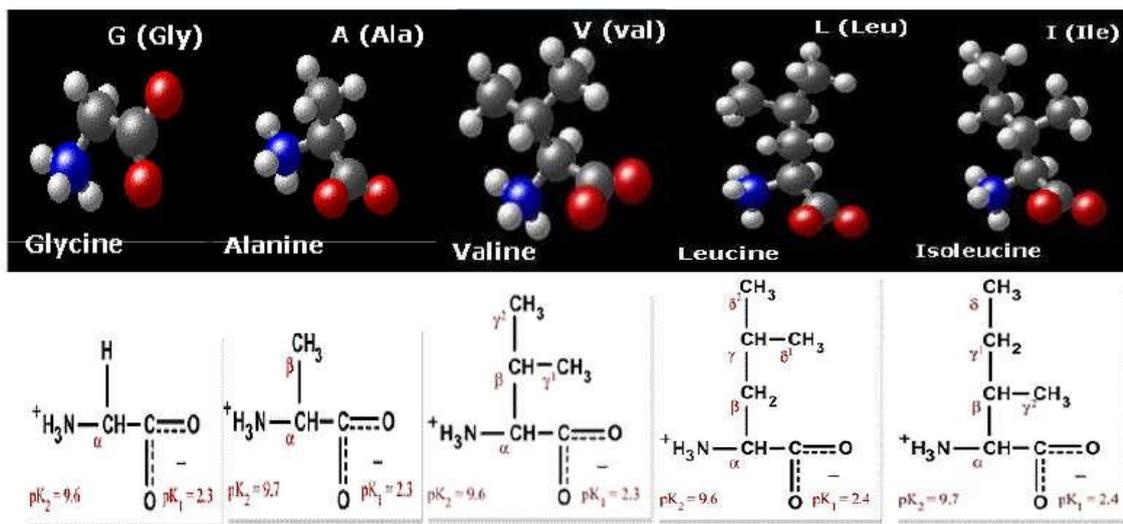


Figure 2.2. Les acides aminés aliphatiques hydrocarbonés neutres [28].

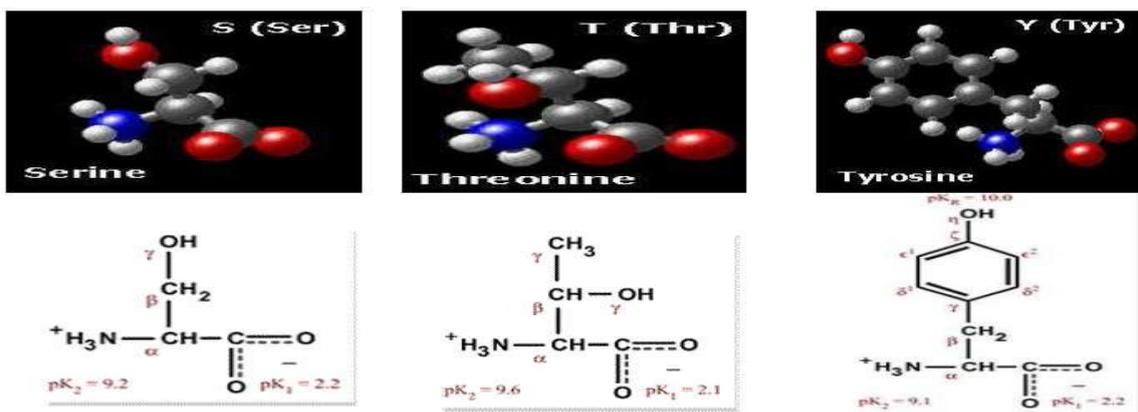


Figure 2.3. Les acides aminés aliphatiques hydroxylés [28].

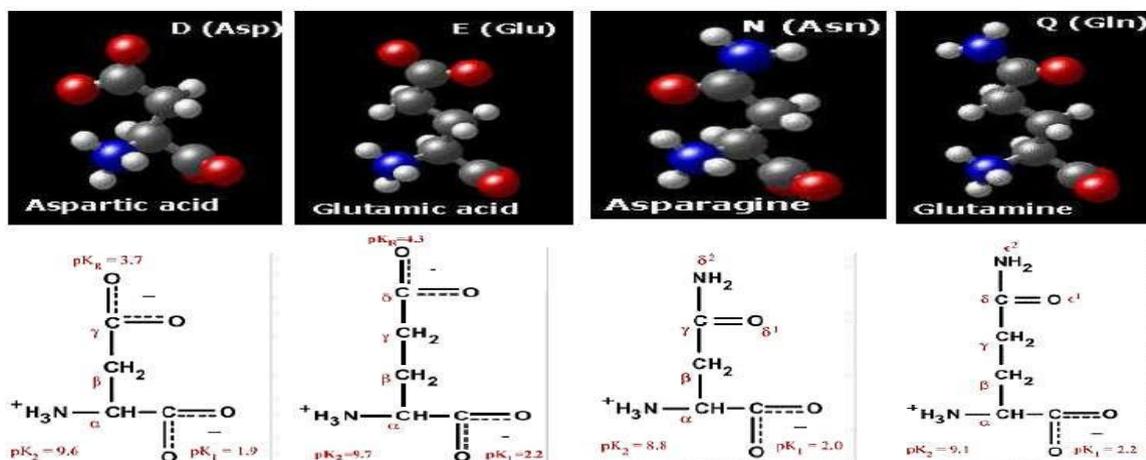


Figure 2.4. Les acides aminés aliphatiques acides et amides [28].

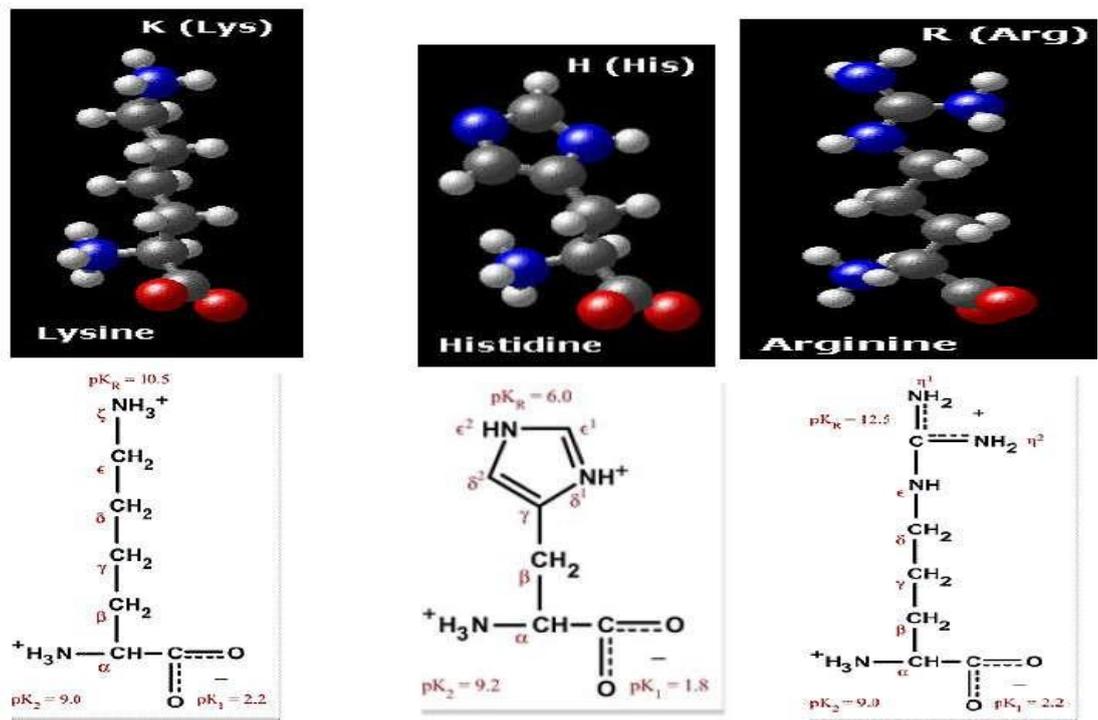


Figure 2.5. Les acides aminés aliphatiques basiques [28].

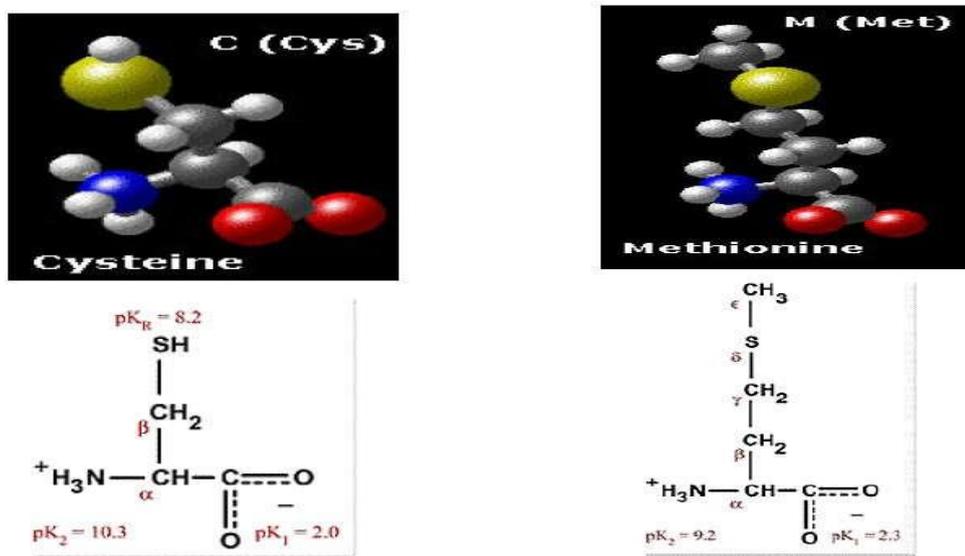


Figure 2.6. Les acides aminés aliphatiques soufrés [28].

b- Groupes des acides aminés aromatiques et cycliques

Les figures (2.7) et (2.8), présentent les structures des acides aminés aromatiques et cycliques.

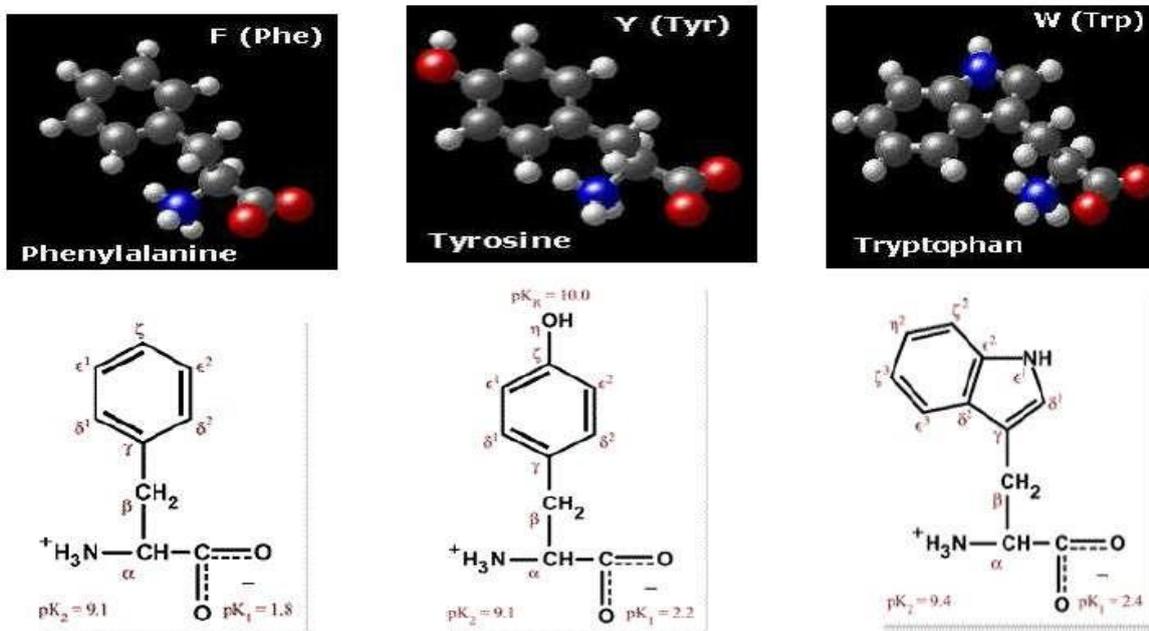


Figure 2.7. Les acides aminés aromatiques [28].

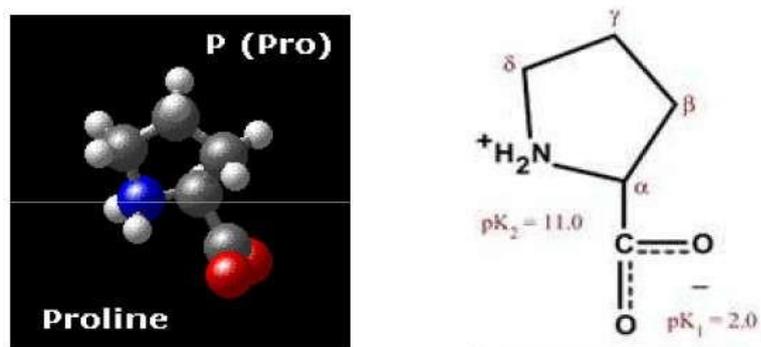


Figure 2.8. Les acides aminés cycliques [28].

2.5. La solubilité des acides aminés

- Les acides aminés sont solubles dans l'eau.

Les plus solubles sont les plus petit (glycine) ou ceux qui portent des radicaux mouillables

comme NH_2 , COOH ou OH (sérine).

Les acides aminés à long chaîne carbonée sont peu solubles dans l'eau et faiblement solubles dans l'alcool. La solubilité dans les solvants apolaires dépend de la chaîne latérale.

En présence de deux phases liquides (éthanol/eau), les acides aminés se répartissent dans les deux phases avec des coefficients de partage spécifique : cette propriété est utilisée pour les classer ^[27].

2.6. Le pH_i des acides aminés

C'est le pH pour lequel on a un ion dipolaire ou Zwitterion de charge nette nulle, ne migrant pas dans une charge électrique.

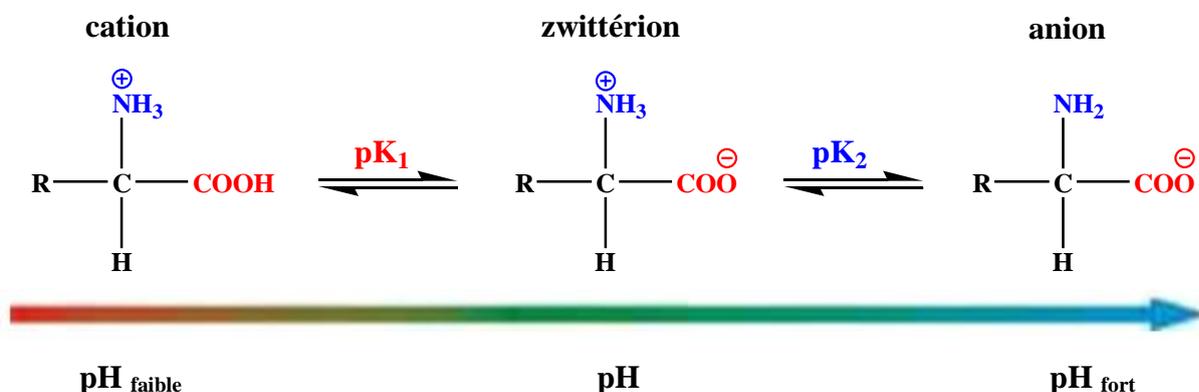


Figure 2.9. Le caractère ionique des acides aminés ^[28].

- **L'ion Zwitterion**

Est une forme neutre des acides aminés qui possèdent autant de charges positives que de charges négatives ^[28].

Le tableau 2.3, ci-dessous, montre les constantes caractéristiques (Code, abréviation, pK_a , pK_b , pK_c , pI ou pH_i , masse molaire et le % d'existence dans les protéines humaines) des acides aminés naturels.

Tableau 2.3. Les Constantes caractéristiques des différents acides aminés ^[28].

Code	Abrév.	Acide aminé	pK_a (α -COOH)	pK_b (α -NH ₃)	pK_c (chaîne latérale)	pl	Masse molaire	(% protéines humaines)
A	Ala	Alanine	2,35	9,87	-	6,01	89	7,8
C	Cys	Cystéine	1,92	10,70	8,18	5,05	121	1,9
D	Asp	Acide aspartique	1,99	9,90	3,90	2,85	133	5,3
E	Glu	Acide glutamique	2,10	9,47	4,07	3,15	147	6,3
F	Phe	Phénylalanine	2,20	9,31	-	5,49	165	3,9
G	Gly	Glycine	2,35	9,78	-	6,06	75	7,2
H	His	Histidine	1,80	9,33	6,04	7,60	155	2,3
I	Ile	Isoleucine	2,32	9,76	-	6,05	131	5,3
K	Lys	Lysine	2,16	9,06	10,54	9,60	146	5,9
L	Leu	Leucine	2,33	9,74	-	6,01	131	9,1
M	Met	Méthionine	2,13	9,28	-	5,74	149	2,3
N	Asn	Asparagine	2,14	8,72	-	5,41	132	4,3
P	Pro	Proline	1,95	10,64	-	6,30	115	5,2
Q	Gln	Glutamine	2,17	9,13	-	5,65	146	4,2
R	Arg	Arginine	1,82	8,99	12,48	10,76	174	5,1
S	Ser	Sérine	2,19	9,21	-	5,68	105	6,8
T	Thr	Thréonine	2,09	9,10	-	5,60	119	5,9
U	Sec	Sélocystéine			5,73		168	-
V	Val	Valine	2,39	9,74	-	6,00	117	6,6
W	Trp	Tryptophane	2,46	9,41	-	5,89	204	1,4
Y	Tyr	Tyrosine	2,20	9,21	10,46	5,64	181	3,2

2.7. Le rôle biologique des acides aminés

Le tableau 2.4, résume les rôles biologiques de différentes classes des acides aminés naturels ^[27].

Tableau 2.4. Les rôles biologiques des acides aminés ^[27].

Groupes	Acides aminés	Fonctions métaboliques
Acides aminés Aliphatique	Glycine	Synthèse des purines, acides nucléiques, porphyrine, créatine, glutathion, sels biliaire
	Alanine	Métabolisme glucidique, glycolyse
	Valine	Métabolisme du muscle, croissance et réparation des tissus
	Leucine	Régulation de la glycémie, production des hormones de croissance. Croissance et réparation des tissus
	Isoleucine	Formation de l'hémoglobine, régulation de la glycémie
	Proline	Structures des protéines (ex: collagènes)
Acides aminés Hydroxylés	Sérine	Synthèse des purines, créatine, porphyrine. Participe à la production d'anticorps
	Thréonine	Indispensable pour la croissance, formation du collagène et de l'élastine, fonctionnement du foie
Acides aminés Soufrés	Cystéine	Actions de détoxication, production du collagène, élasticité et texture de la peau, du glutathion, de la taurine, des sels biliaires
	Méthionine	Maintien le fonctionnement du foie, antioxydant, précurseur de la créatine, la choline,
Acides aminés à noyau aromatiques	Phénylalanine	Système nerveux, fonctionnement de la mémoire, précurseurs d'hormones thyroïdiennes,
	Tyrosine	Précurseur de la mélanine, adrénaline et thyroxine. Fonctionnement de la thyroïde
	Tryptophane	Précurseur de la production de sérotonine, d'acide Nicotinique
Acides aminés amides	Asparagine	Système nerveux
	Glutamine	Détoxication de l'ammoniac, formation des bases azotées, Fonctionnement du cerveau
Acides aminés dicarboxyliques	Acide aspartique	Cycle de l'urée, formation des nucléotides, production d'anticorps
	Acide glutamique	Cycle des acides tricarboxyliques, participe à la néoglucogenèse, neurotransmetteur cérébral, transport du potassium, précurseur du glutathion (système immunitaire intestinal, fourniture d'énergie,...)
Acides aminés dibasiques	Lysine	Développement des os, production d'anticorps, d'hormones, d'enzymes, formation du collagène,...
	Histidine	Formation de l'hémoglobine, promoteur de la formation de leucocytes. Croissance et réparation des tissus
	Arginine	Détoxication de l'ammoniac, du mercure, métabolisme du glycogène

2.8. Domaines d'utilisation des acides aminés

2.8.1. Utilisation dans la médecine

Les acides aminés sont les principaux constituants des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, leur production répond à des besoins alimentaires et thérapeutiques.

Beaucoup d'acides aminés sont utilisés dans le domaine de médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions comme traitement post- opératoire ^[29].

2.8.2. Utilisation dans l'inhibition de la corrosion

En général, les acides aminés ont deux groupes polaires, à savoir un groupe amine et un groupe carboxyle. Il peut se coordonner avec les métaux via l'atome d'azote et l'atome d'oxygène du groupe carboxyle. Il a donc été largement utilisé comme inhibiteur de corrosion. Il a la capacité de contrôler la corrosion d'une grande variété de métaux tels que le fer pur, l'acier au carbone, le zinc, l'aluminium et l'étain. Il se comporte comme inhibiteur de corrosion en milieu acide, en milieu neutre et en solution carbonatée désaérée. Différentes techniques ont été utilisées pour évaluer l'efficacité d'inhibition de la corrosion des acides aminés et pour analyser la nature du film protecteur formé à la surface du métal. Selon la nature du métal et la nature de l'environnement corrosif, les acides aminés obéissent à différents types d'isothermes et se comportent comme différents types d'inhibiteurs, à savoir de type anodique, cathodique ou mixte ^[30].

Des acides aminés et des dérivés d'acides aminés ont été utilisés pour empêcher la corrosion d'une grande variété de métaux. Les acides aminés et ses dérivés ont la capacité d'empêcher la corrosion de l'acier au carbone (acier doux), alliages Cu-Ni, aluminium, alliage d'aluminium, aluminium composite carbure de silicium, fer pur, acier inoxydable, cuivre, pigments d'aluminium et de zinc, nickel, étain, acier au carbone NST-, Pb-Ca-Sn, alliage, alliage Pb-Sb-Se-As, acier d'armature, soufre sur la corrosion de l'acier doux, alliages d'aluminium et de magnésium, fer Armco, électrode de cuivre, cobalt, laiton et bronze ^[30].

Même si plusieurs techniques modernes sont sur l'enclume, les méthodes principalement utilisées dans l'évaluation de l'efficacité d'inhibition des acides aminés dans la prévention de la corrosion des métaux sont la méthode de perte de poids, études électrochimiques telles que potentiodynamique et spectroscopie d'impédance et voltamètre cyclique. La technique XPS a été utilisée pour analyser le film formé sur la surface de l'acier au carbone. La technique SEM a été

utilisée pour étudier la morphologie de la surface corrodée du zinc en milieu acide en présence de leucine et de méthionine. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour analyser le film protecteur formé à la surface métallique^[30].

La nature protectrice des acides aminés est attribuée à son adsorption sur la surface métallique. Diverses isothermes d'adsorption ont été proposées. Les isothermes d'adsorption comprennent les isothermes de Langmuir, Isotherme de Flory- Huggins, isotherme de Freundlich et isotherme de Temkin^[30].

Le tableau 2.5, ci-dessous, donne les différentes techniques utilisées dans l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des acides aminés, particulièrement à chaîne latérale hydrocarbonée, pour différents métaux et dans de divers milieux corrosifs.

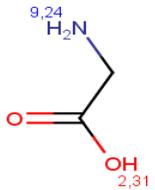
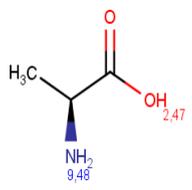
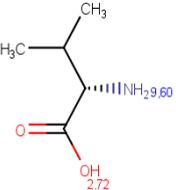
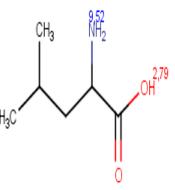
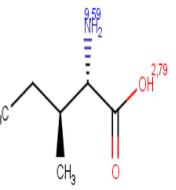
Tableau 2.5. Les différentes techniques utilisées dans l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des acides aminés, pour différents métaux et dans de divers milieux corrosifs.

S. no	Métal	Milieu	Inhibiteur	Additive	Méthode	Résultats	Réf
1	Acier doux	1M HCl	Cystéine, sérine acide aminée butyrique thréonine, alanine valine acides aminés aromatiques, phénylalanine, tryptophane et tyrosine	-	Méthodes de spectroscopie de polarisation de Tafel et d'impédance électrochimique et informatique par calcul de chimie quantique et simulation de dynamique moléculaire	-	[1,30]
2	Nickel	Milieu acide	12 acides aminés	-	La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)	-	[2,30]
3	Le cuivre	HNO ₃	1-méthionine(MIT), 1-méthionine sylfoxyde (MITO) et 1-méthionine sylfone (MITO ₂)	-	Perte de poids, de polarisation et techniques d'impédance	Fukui fonctions	[3,30]
4	-	Milieu acide	Cystéine	-	Méthode électrochimique	-	[4,30]
5	Acier carbone	Milieu acide	Sels de potassium de glycine et taurine	Chargement de CO ₂ et piparazine	Méthode de perte de poids	-	[5,30]
6	Acier doux	1,0 M HCl	Alanine (Ala), cystéine (Cys) et S-méthyl cystéine (S-MCys)	-	Mesures de polarisation et d'impédance de tafel, technique de modulation de fréquence électrochimique (EFM) et spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)	Inhibiteur cathodique, inhibiteur de type mixte	[6,30]
7	Laiton métal	Chlorure de sodium aqueux 0,6 M	Glycine, L(-) acide aspartique et L(-) acide Glutamique	-	Polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique	-	[7,30]
8	Cu-30Ni Alliage	0,5 M H ₂ SO ₄	Cystéine	Nickel	spectroscopie de polarisation potentiodynamique et d'impédance (EIS) à potentiel de circuit ouvert	Procédé cathodique	[8,30]
9	Acier doux	HCl	Glutamine, Asparagines, acide Glutamique, acide Asparagique	-	Paramètres chimiques quantiques, à savoir l'écart énergétique, moment dipolaire, énergie total, énergie électronique total, répulsion noyau-noyau, potentiel d'ionisation, calculés à partir de PM6, PM3, AM1, RM1 et de la MNDO Hamiltoniens]	-	[9,30]
10	Alliage d'aluminium A17075	3,5 % solution de NaCl	L-Glutamine	-	Densité de courant de corrosion plus élevée, tandis que la résistance de Transfer de charge diminue et que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives	-	[10,30]
11	Carbone acier	1 M HCl	L-Tryptophane	-	Expérience de perte de poids et courbe de polarisation de tafel et dans la plage de température utilisée (298-321K) isotherme de Langmuir	-	[11,30]
12	Bronze	0,2 g/L NaHCO ₃ + 0,2 g/L Na ₂ SO ₄ solution aqueuse (pH5)	Deux dérivées d'acides aminés DL Alanine et DL Cystéine	-	Spectrométrie de fluorescence X	-	[12,30]
13	Acier inoxydable	Acide sulfurique (0,5 M H ₂ SO ₄ en AISI 316)	Composés d'énaminone éthyl-3-(2 aminoéthyl) amino -2-butanoate (composé I) et éthyl-3-(2-amino-anilino)-2-butanoate (composé II)	-	Techniques de perte de poids et de polarisation potentiostatique, isotherme de Temkin en milieu acide	Nature mixte anodique-cathodique	[13,30]
14	Le cuivre	Solution aqueuse	Glycine, Alanine, méthionine, et acide glutamique	-	Etudes thermodynamiques par mesure EMF	-	[14,30]
15	NST-44 carbone acier	Fluide de manioc	Leucine, alanine, méthionine, et acide glutamique. Alanine a montré le potentiel inhibiteur le plus élevé.	-	Méthode d'immersion pour perte de poids, techniques de microscopie optique	-	[15,30]
16	Le fer	Solution de HCl	Méthionine et tyrosine	-	Etude électrochimique, FTIR et quantique-chimique, isotherme de Langmuir, mesures chronoamométriques	-	[16,30]

2.9. Choix des molécules d'acides aminés pour l'étude

Vu l'importance des acides aminés dans notre vie quotidienne ; que ce soit biologique, pharmacologique ou comme inhibiteur de corrosion ; nous allons baser notre étude thermodynamique du processus d'adsorption survenus au cours de l'inhibition de la corrosion acide d'un acier au carbone, sur des acides aminés neutres hydrocarbonés, à savoir : *glycine* (*Gly*), *alanine* (*Ala*), *valine* (*Val*), *leucine* (*Leu*) et *isoleucine* (*Ile*) dont les caractéristiques sont mentionnées dans le tableau 2.6, ci-dessous.

Tableau 2.6. Quelques caractéristiques physico-chimiques des acides aminés neutres à chaîne latérale hydrocarbonée [31, 32, 33].

Nom	Glycine	Alanine	Valine	Leucine	Isoleucine
Structure et pKa					
IUPAC	Acide 2-amino-acétique	Acide 2-amino-propanoïque	Acide 2-amino-3-méthyl-butanoïque	(2S) Acide 2-amino-4-méthyl-pentanoïque	(2S, 3S) Acide 2-amino-4-méthyl-pentanoïque
Formule	C ₂ H ₅ NO ₂	C ₃ H ₇ NO ₂	C ₅ H ₁₁ NO ₂	C ₆ H ₁₃ NO ₂	C ₆ H ₁₃ NO ₂
Abrév.	Gly	Ala	Val	Leu	Ile
Masse molaire (g/mol)	75,067	89,094	117,148	131,175	131,175
S (g/100ml) en H₂O à 20°C	225.0	166.5	0,85	24	32,1
Point de fusion (P_F (°C))	290	297	295-300	300	279-280
pH_i à 25°C	5,97	6,00	5,96	6.0	6.02

A decorative border featuring a gold hexagonal frame. The frame is adorned with various flowers: a large pink rose on the left, a white flower at the top, a pink flower on the right, and a large pink rose at the bottom. There are also smaller flowers and buds in shades of pink, purple, and orange scattered around the frame.

Chapitre 3

Méthodes de modélisation moléculaire et DFT

3.1. Introduction

La modélisation moléculaire est un outil destiné aux chercheurs préoccupés par la structure et la réactivité des molécules. La connaissance de la structure des édifices moléculaires permet de comprendre ce qui est réalisé dans une transformation physique, chimique ou biologique. Elle peut permettre aussi de prévoir de telles transformations. La compréhension comme la prévision sont considérablement facilitées lorsque l'on peut visualiser les structures ^[34].

Une molécule est correctement décrite par sa géométrie et ses propriétés thermodynamiques. La visualisation doit rendre compte de l'ensemble de ces caractéristiques.

La question essentielle est de représenter une molécule sur l'écran de la façon la plus proche possible de la "réalité" ; on peut dire donc que l'utilisation de l'informatique a permis de mettre au point un outil performant c'est "la modélisation moléculaire"^[34].

Grâce à ces approches, on est amené à avoir des informations à différentes échelles de complexité, accessibles ou non par voies expérimentales, allant du calcul de l'énergie, voire la détermination de la géométrie d'une molécule ou d'un solide ^[35].

Dans ce qui suit, nous allons détailler les différents types de méthodes de modélisation moléculaire notamment ^[35]:

- La mécanique moléculaire (en employant le champ de force EMO).
- La mécanique quantique (étude de la DFT).
- La dynamique moléculaire.

3.2. Théorie de la densité fonctionnelle(DFT)

3.2.1. Historique

La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\mathbf{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde ψ . Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent *L. H. Thomas* et *E. Fermi* en 1927^[36]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par *P. A. Dirac* en 1930 ^[36] un terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951 *J. C. Slater* ^[36] propose un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée *Hartree-Fock-Slater* ou *Xa* ^[36], fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70. Mais la

DFT à véritable, ^[37] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

La première application réussie de la théorie de la densité fonctionnelle pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation, les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires qui sont introduites dans le programme Gaussienne. Enfin nous signalons qu'un prix Nobel est attribué à *Kohn* et à *Pople*, en 1998, dans le cadre de développement de cette méthode.

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (ou DFT) de l'anglais (DensityFunctionalTheory) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques ^[37]:

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect mondéterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

3.2.2. Cadre de la théorie de la densité fonctionnelle

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ . pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps

par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité [38].

3.2.3. Concepts et indices globaux de réactivité

La théorie de la densité fonctionnelle est une branche de mécanique quantique qui utilise la fonction de densité électronique, $\rho(r)$ (la densité est obtenue en intégrant le ψ^2 sur toutes les coordonnées de tous les électrons à l'exception d'une seule), à la place de la fonction d'onde usuelle, ψ , pour décrire un système chimique. Puisqu'un système est une collection quelconque d'électrons et de noyaux, il peut être un atome, une molécule, un ion, un radical ou plusieurs molécules dans un état d'interaction. Hohenberg et Kohn ont prouvé en 1969 que l'énergie de l'état fondamental d'un système chimique est une fonctionnelle uniquement de la densité électronique ceci dans un premier théorème en suite ils ont généralisé le principe variationnel à la fonctionnelle d'énergie de la densité électronique. Donc à l'aide de ces deux théorèmes on a pu élaborer une théorie dans laquelle la variable de base est la densité électronique $\rho(r)$.

Enfin l'introduction des orbitales par Kohn et Sham a permis de trouver un moyen pour calculer approximativement les propriétés de tout système électronique. La DFT qui est utilisée pour la détermination des propriétés électroniques d'un système est appelée DFT fondamentale ou computationnelle, c'est une méthode de calcul qui s'est imposée comme une méthode crédible aux méthodes quantiques *ab initio*. Mais il existe un autre aspect qui n'a pas été mentionné. La DFT est pratique pour la détermination de concepts. Plusieurs concepts chimiques de base (dureté, électronégativité) apparaissent naturellement. Ainsi que la DFT est utile non seulement pour leur calcul mais aussi des mieux comprendre cet aspect de la DFT est la cause d'une nouvelle branche qu'on a nommé La théorie de la densité fonctionnelle conceptuelle [39].

3.2.4. Applications de la théorie de la densité fonctionnelle

L'actuelle popularité de l'approche DFT est relativement récente ; W. Kohn ayant obtenu le Prix Nobel pour ses travaux sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en 1998. Les premiers codes commerciaux (DeMon, DGauss et Dmol) sont apparus seulement au début des années 90 alors même que le concept de la DFT était tout au plus considéré comme une simple référence dans les manuels de chimie quantique de l'époque. Au milieu des années 90, la DFT a connu sa véritable ascension et plusieurs applications dans le domaine de la chimie bio-inorganique ont vu le jour. Dans les années 2000, les calculs DFT sur des systèmes possédant des métaux de transition ont régné en maître notamment dans les journaux à publications scientifiques tels que les très connus

Journal of the American Chemical Society, *Angewandte Chemie* et bien d'autres encore. Très peu de temps après, un certain nombre de groupes de chercheurs expérimentaux se sont intéressés de près aux possibilités que pouvaient représenter les calculs théoriques de type DFT et se sont investis dans des collaborations en ce sens. De nos jours, l'approche DFT s'est notablement démocratisée et elle est maintenant perçue comme un outil performant accessible à tous [38].

Cependant, aux yeux de certains puristes, la DFT, étant une méthode dite « monodéterminantale », elle ne peut a priori pas décrire correctement les systèmes multiconfigurationnels tels que les centres métalliques avec couplage de spin, les complexes formés de ligands dits « non-innocents » – pouvant jouer un rôle dans les processus redox se produisant au sein de ces composés – ou encore les états de transition. En pratique, les calculs de type « spin non-restreint » – incluant, si nécessaire, l'approche *BrokenSymmetry* de Noodleman qui sera décrite ultérieurement – permet de réaliser d'excellentes études sur de tels systèmes. Actuellement, les méthodes *ab initio* Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock et DFT coexistent et sont même complémentaires l'une de l'autre comme dans le domaine de la chimie organique. Au contraire, il est à noter que l'approche *ab initio* est relativement absente en chimie bio-inorganique [38].

La raison étant notamment la limitation que représente la taille des systèmes possédant un (des) centre(s) métallique à couche ouverte, communément étudiés dans ce domaine. Cette situation tend, tout de même, à changer comme nous allons le voir un peu plus loin dans ce paragraphe. De façon générale, il est maintenant usuel d'intégrer des calculs de chimie quantique au sein de publications dans les domaines de recherche appliquée. Ces calculs peuvent servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable. Ainsi, dans le domaine de la chimie bio-inorganique, il devient crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues de calculs théoriques, et ce, en dépit de la complexité des structures électroniques provenant des systèmes ainsi étudiés ou des limites de précision intrinsèques à toute approche théorique. Il faut donc tenter de faire correspondre les calculs avec les contraintes bien connues de l'expérience et, compte tenu du large panel de données spectroscopiques accumulées dans le domaine précité, cela va se révéler très enrichissant pour le chimiste théoricien qui va pouvoir juger de la validité de sa méthode de calcul. Cette vision des choses peut s'appliquer aux points suivants [38] :

- **Géométries**

Les méthodes La théorie de la densité fonctionnelle permettent d'effectuer une bonne estimation de la structure des systèmes bio-inorganiques. Les bases de type DZ plus polarisation pour le ligand et de type TZ plus un jeu de fonctions p (voir même un jeu de fonctions f) pour le(s) site(s) métallique(s) de tels composés sont recommandées pour obtenir

des résultats de bonne précision et une convergence rapide des calculs DFT ainsi entrepris. Les programmes ADF ou ORCA. Sont actuellement parmi les plus performants pour optimiser les géométries. La fonctionnelle BP86 est celle qui semble donner les résultats les plus intéressants comparativement à la fonctionnelle B3LYP^[38].

- **Energies totales**

L'évaluation de cette observable dans les systèmes contenant des métaux de transition est rendue avec une assez bonne précision à l'aide de calculs DFT associés aux fonctionnelles hybrides telles que B3LYP. En dehors de rares exceptions, l'énergie totale calculée diffère entre 3 et 5 kcal/mol de la valeur attendue par l'expérience. Cette corrélation entre calculs et expérience pourrait être encore améliorée en diminuant la contribution d'échange exacte qui est présent au sein de la fonctionnelle B3LYP^[40]. Il est à noter que les calculs DFT sont toujours équivalents à des calculs réalisés dans le vide. Ainsi, si l'on souhaite modéliser l'interaction du système étudié avec son environnement, relatif à la protéine ou au solvant par exemple^[40], les calculs couplant mécanique quantique et mécanique moléculaire (QM/MM) ou encore le modèle COSMO^[41] implémenté au sein du programme ADF sont parmi les plus adaptés pour ce type de démarche, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit.

3.2.5. Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique

L'une des principales propriétés d'une molécule, c'est sa réactivité chimique. L'étude de cette réactivité permet (par prédiction) de faciliter et d'orienter les expérimentateurs à la synthèse et à la caractérisation de beaucoup des molécules. Plusieurs de méthodes théoriques basées sur les principes de la mécanique quantique sont employées actuellement pour étudier la réactivité chimique^[42].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique. Ensuite, on va décrire les méthodes de calculs théoriques et les logiciels utilisés dans ce sens, pour certaines molécules (choisies) d'acides aminés. Beaucoup de théories sont utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

- La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)^[43].
- Le Principe HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) global^[44].
- Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT^[45].

3.2.6. Indices de réactivité dérivant de la théorie de la densité fonctionnelle

C'est le développement de la théorie de Huckel^[46]. En 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. À présent, deux théories sont largement utilisées par

les chimistes : la théorie des orbitales frontières initiée par Fukui en 1952 et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981 et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité. Ces modèles ont conduit à la définition de divers indices de réactivité.

La DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique [46]. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques. Il y a beaucoup de paramètres, lequel sont utilisés comme descripteurs de réactivité dans les réactions chimiques. Le potentiel chimique (μ) L'affinité électronique (A) Le potentiel d'ionisation (I) et la dureté (η) sont les deux descripteurs globaux à partir desquels peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse globale (σ) ou l'indice global d'électrophile (ω) l'électronégativité (χ) [42].

Les orbitales frontières hautes occupées (HOMO) et basses vacantes (LUMO) jouent un rôle fondamental dans l'interprétation qualitative de la réactivité chimique. Les valeurs et les signes des coefficients des OF constituent un indice important pour favoriser le mode d'attaque. Ainsi, l'attaque du réactif électrophile se produira préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la HOMO. Alternativement, une attaque nucléophile aura lieu de préférence sur les sites moléculaires ayant les plus grandes valeurs de la densité LUMO.

3.2.7. 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. L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion).

C'est à dire 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 (3.1) [42] :

$$I = -E_{HOMO} \dots \dots \dots (3.1)$$

3.2.8. Affinité électronique (A)

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est-à-dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion. L'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe. Elle est calculée par la formule (3.2) [42] :

$$A = -E_{LUMO} \dots \dots \dots (3.2)$$

3.2.9. Electronégativité(χ)

L'électronégativité permet de mesurer l'aptitude d'un atome d'une molécule à attirer des électrons. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité : Pauling, Mulliken, Gordi...etc., toutes basées, selon différents critères, sur l'énergie de liaison. L'électronégativité, exprimée en eV, est calculée par la formule (3.3) ^[47] :

$$\chi = \frac{(I+A)}{2} \dots\dots\dots (3.3)$$

Où I : potentiel d'ionisation de la molécule

Et A : affinité électronique de la molécule.

3.2.10. Potentiel chimique électronique (μ)

En 1983, Parr a défini le potentiel chimique électronique (μ) comme réponse aux changements de l'énergie du système par rapport au nombre des électrons N à potentiel externe fixe créée par les noyaux. Il mesure la tendance du nuage électronique à s'échapper de la molécule. L'électronégativité est l'opposé du potentiel chimique et mesure donc la tendance à ne pas laisser s'échapper les électrons du système. Cette définition de l'électronégativité est celle selon la DFT dont la différence finie amène à retrouver celle de Mulliken ^[48] .

$$\mu = -\chi = -\frac{1}{2}(I + A) \dots\dots\dots (3.4)$$

Où I est le potentiel d'ionisation et A l'affinité électronique. L'utilisation du théorème de Koopmans et le formalisme de Kohn-Sham dans la DFT permet à ces énergies d'être approchées par celles des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO (I par $-E_{HOMO}$ et A par $-E_{LUMO}$). Par conséquent, le potentiel chimique électronique μ peut être exprimé comme suit ^[48] :

$$\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \dots\dots\dots (3.5)$$

3.2.11. Dureté chimique

La dureté η est une valeur positive qui peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, il s'agit d'une mesure de la stabilité d'une molécule.

L'application de l'approximation des différences finies conduit à une expression approximative de la dureté ^[48] :

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \dots\dots\dots (3.6)$$

Dans le travail original de Parr et Pearson, un facteur $\frac{1}{2}$ a été artificiellement ajouté pour créer une cohérence avec la définition opératoire du potentiel chimique. La dureté peut être calculée à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières de la manière suivante [48]:

$$\eta = \frac{(E_{HOMO} - E_{LUMO})}{2} \dots\dots\dots (3.7)$$

3.2.12. Mollesse (S)

La mollesse S (Softness) est la propriété inverse de la dureté chimique. Elle correspond à la capacité d'un système à conserver une charge acquise [48].

$$S = \frac{1}{\eta} \dots\dots\dots (3.8)$$

3.2.13. Fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [49]:

$$\Delta N = \frac{(\chi)_{fer} - (\chi)_{inh}}{(2 * ((\eta)_{fer} + (\eta)_{inh}))} \dots\dots\dots (3.9)$$

Où (χ_{Fe}, χ_{inh}) désignent respectivement les électronégativités du fer et de l'inhibiteur. et (η_{Fe}, η_{inh}) représentent les duretés du fer et du produit inhibiteur.

Dans notre cas : $\chi_{Fe} = 7 \text{ eV}$ et $\eta_{Fe} = 0$.

3.2.14. Energie gap (ΔE)

La différence d'énergie $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$: est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [50].

3.2.15. Indice de l'électrophile globale (ω)

En 1999, Parr a défini l'indice d'électrophile globale ω , qui donne une mesure de l'énergie de stabilisation d'une molécule lorsqu'elle acquiert une quantité supplémentaire de densité électronique, ΔN , de l'environnement. L'indice d'électrophilicité mesure le caractère électrophile

d'une molécule, c'est-à-dire sa capacité à attirer les électrons. Il est défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge et il est donné par l'expression simple suivante [48] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots \dots \dots (3.10)$$

L'indice d'électrophilicité est devenu un outil puissant pour l'étude de la réactivité des molécules qui participent aux réactions polaires. Une étude détaillée réalisée, en 2002 par l'équipe de Domingo, sur l'électrophilicité d'une série de réactifs impliqués dans les réactions de Diels-Alder a permis d'établir une échelle d'électrophile en fonction de la valeur de ω . Cette échelle a permis la classification des molécules organiques comme suit [48] :

- Des électrophiles forts pour $\omega > 1.5$ eV
- Des électrophiles modérés pour $0.8 < \omega < 1.5$ eV
- Des électrophiles faibles pour $\omega < 0.8$ eV.

3.2.16. Indice de nucléophilie globale (N)

En 2008, Domingo et al ont proposé un indice de nucléophilie N empirique (relatif) pour les molécules basées sur les énergies HOMO (E_{HOMO}) obtenues par la méthode de Kohn-Sham. La nucléophilie globale est une grandeur qui reflète la capacité d'un site réactif à céder des électrons, elle est définie comme suit :

$$N = E_{HOMO} (nucleophile) - E_{HOMO} (TCT) \dots \dots \dots (3.12)$$

On note que l'échelle de la nucléophilie est référenciée par rapport à la molécule du Tétracyanoéthylène (TCT), car elle présente la plus basse énergie HOMO dans une grande série de molécules déjà étudiées dans le cadre des cyclo-additions polaires de Diels-Alder. Ce choix permet de gérer facilement une échelle nucléophilique des valeurs positives. L'analyse d'une série de molécules qui participent à des réactions polaires a permis de classer les molécules organiques comme suit [48] :

- Des nucléophiles forts pour $N > 3.0$ eV
- Des molécules dites modérées pour $2.0 < N < 3.0$ eV
- Des nucléophiles faibles pour $N < 2.0$ eV.

3.2.17. Moments dipolaires

Le moment dipolaire dans une molécule est une propriété importante, qui est définie comme la première dérivée de l'énergie par rapport à un champ électrique appliqué.

Le moment dipolaire est principalement utilisé pour étudier les interactions intermoléculaires telles que les forces dipôles-dipôles de type Van der Waals, etc. Plus le moment dipolaire est grand, plus l'attraction intermoléculaire sera forte [51].

3.3. Méthodes de calculs

3.3.1. Calculs théoriques par la méthode DFT

Les molécules visées par ce travail vont être analysées avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *DensityFunctionalTheory*), en utilisant la corrélation fonctionnelle (B3LYP) avec la base 6-31G++ (d, p). Dans notre travail, nous allons utiliser la méthode B3LYP qui est la variante la plus réussie des méthodes DFT. Les paramètres géométriques optimisés, les fréquences vibratoires fondamentaux, intensités IR, charges atomiques, et d'autres paramètres thermodynamiques sont à calculer en utilisant le logiciel GAUSSIAN-09W Révision-D.01-SMP [52]. En combinant les résultats du programme de GAUSSVIEW [53]. Les calculs de fréquence analytiques à la géométrie optimisée sont à effectuer pour confirmer les structures optimisées, pour avoir un minimum d'énergie et pour obtenir les spectres de vibrations théoriques.

3.3.2. Etapes de calculs

a. Optimisation des structures

Le but de la mécanique moléculaire est, en fait, de déterminer la géométrie de la structure de façon à ce qu'elle ait une énergie minimale. Le rôle de la minimisation est essentiellement de relaxer la structure initiale et d'éliminer les mauvais contacts intra atomiques. Les structures «Minimisées» correspondent généralement au minimum local le plus proche de la structure de départ plutôt qu'au minimum global d'énergie. Cette détermination de la conformation moléculaire de plus basse énergie est effectuée par minimisation de l'énergie. Le principe de base de la minimisation est qu'à partir d'une géométrie très approximative, on recherche le jeu de coordonnées cartésiennes qui réduit à son minimum la somme de toutes les contributions énergétiques dues aux déformations des coordonnées internes et aux interactions entre atomes non liés [45]. Donc, l'analyse conformationnelle reste un moyen efficace de prédiction des conformations stables d'une structure moléculaire correspondant aux minimums de son énergie intramoléculaire. L'énergie calculée mesure la différence entre l'énergie de la structure moléculaire considérée et celle d'une structure

hypothétique dont toutes les coordonnées prendraient leurs valeurs de référence. Sa valeur absolue dépend du champ de force considéré, c'est-à-dire des fonctions d'énergie potentielle et des paramètres utilisés. Les valeurs de cette énergie sont toutefois très utiles lorsqu'il s'agit de comparer la stabilité relative des conformations ou des stéréo-isomères d'une même molécule [44]. Les paramètres des géométries optimisées (longueurs des liaisons et angles) ont été calculés, en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G++ (d, p).

b. Analyse des charges Chelpg

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que les électrons peuvent s'ajuster très rapidement à chaque changement de la position des noyaux et l'énergie potentielle de la molécule peut être considérée comme une fonction ne dépendant que des coordonnées nucléaires pour un état électronique donné (la masse des électrons étant beaucoup plus faible que celle des noyaux (le rapport de la masse de l'électron sur la masse du proton est d'environ 1/1800)). À chaque position nucléaire correspond une énergie potentielle (énergie électronique + énergie nucléaire de répulsion) de la molécule, appelée point représentatif. L'ensemble des points représentatifs, pour un état électronique donné, définit une Surface d'énergie potentielle. Les méthodes ESP sont de plus en plus souvent utilisées et cette voie de détermination des charges atomiques connaît de nombreux développements Chelp Bow, Chelmo...etc. Elles sont très pertinentes pour l'étude des interactions intermoléculaires [53].

c. Approche Chelpg

(Charges from electrostatic Potentials using a gridbased method) a été initialement développée par Chirlan et Francl [54], cette implémentation ne vérifiait pas l'invariance par rotation et Breneman et Wiberg ont proposé d'utiliser une grille cubique, dont les faces se situent à 28pm d'écart des atomes les plus proches [55]. On définit les points du cube avec un pas de 3pm, en excluant les points situés à l'intérieur de la surface de Van der Waals, et on calcule ainsi le MEP.

3.4. Logiciels utilisés

3.4.1. Logiciel de calcul : GAUSSIAN-09W Révision-D.01-SMP

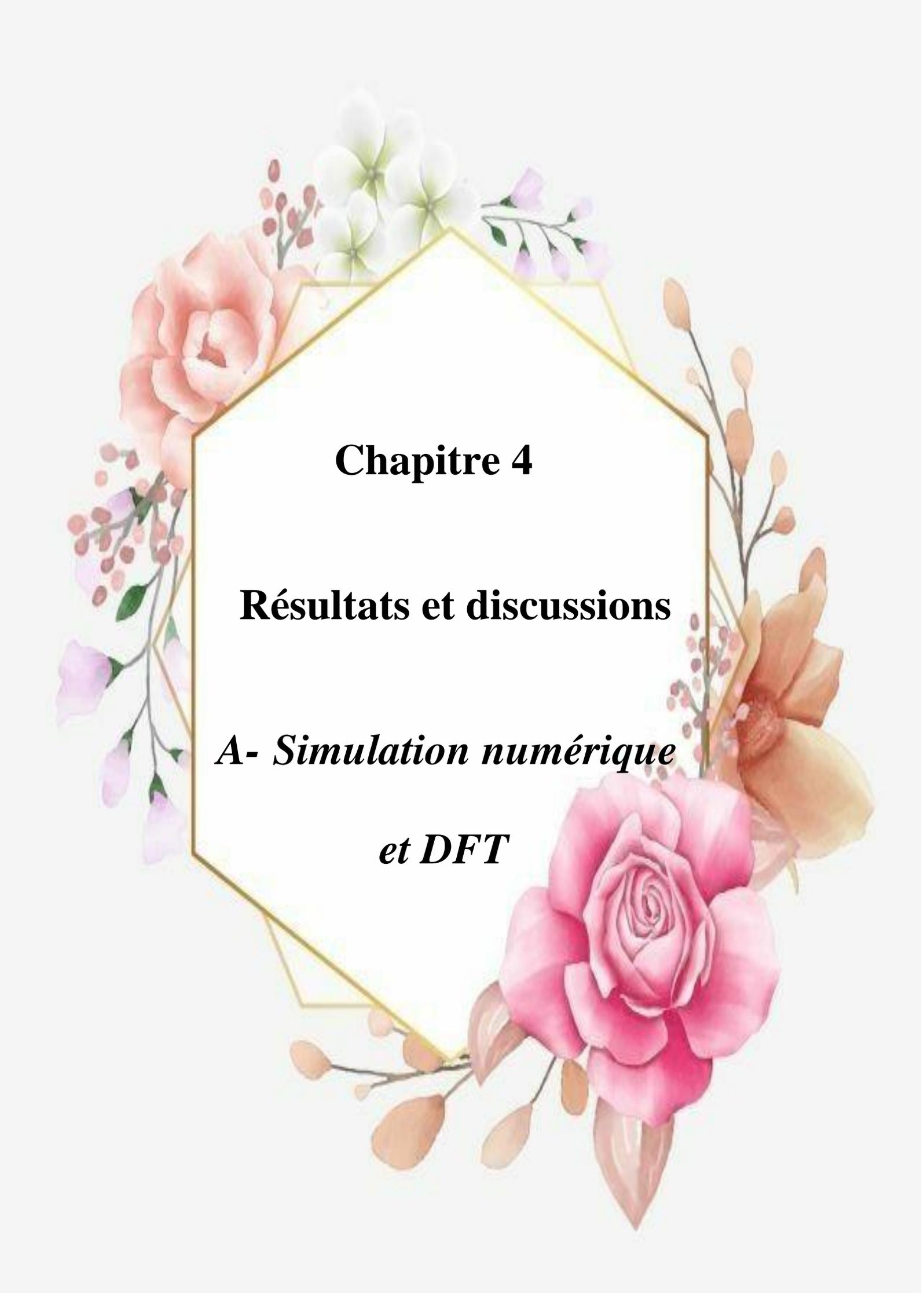
Le GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussien 70). Il a été depuis sans cesse mis à jour [48]. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater [48]. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes

ab comme Hartree-Fock. Les droits de Gaussian étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard Gaussian, Inc. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. Les fonctionnalités de logiciel gaussian permettent l'évaluation des points suivants ^[48] :

- Minimums d'énergie.
- Etats de transition.
- Chemins réactionnels.
- Fréquences de vibrations de spectres I.R.
- Effets de solvant.
- Propriétés moléculaires-observables issues des spectroscopies R.M.N, IR,.....etc.

3.4.2. MarvinSketch

MarvinSketch propose un ensemble complet de fonctionnalités pour permettre le dessin rapide et précis de composés chimiques, de réactions, de structures de Markush et de molécules de requête. De plus, MarvinSketch a des vérificateurs de structure et de valence intégrés pour fournir des conseils, et des calculateurs de propriétés intégrés pour extraire des résultats en direct - à votre demande. Non seulement MarvinSketch traduit la chimie dans un environnement numérique, mais il prend également en charge la plus large sélection de formats de fichiers chimiques standard reconnus industriellement ^[52].



Chapitre 4

Résultats et discussions

A- Simulation numérique et DFT

4-A.1. Introduction

Dans ce chapitre. On se propose d'élucider la réactivité anticorrosive des acides aminés aliphatiques hydrocarbonés, en l'occurrence : *Leucine. Isoleucine. Valine. Alanine. Glycine* ; en se basant sur les concepts de réactivité découlant de la DFT conceptuelle.

Il est généralement connu que l'emploi des substances comme produits inhibiteurs de corrosion est étroitement lié à leur solubilité et leur pKa (digrammes de prédominances) en milieux aqueux. Dans ce contexte, des études de prédiction sur la solubilité et sur le pKa de nos produits (acides aminés) sont effectuées à l'aide des logiciels appropriés (en ligne via internet).

4-A.2. La solubilité des acides aminés

Du fait de leur polarisation et même leur ionisation, Les acides aminés sont considérés comme des produits solubles dans des milieux aqueux [56]. Les valeurs de la solubilité de nos acides aminés en fonction de pH du milieu et les valeurs du pHi correspondantes sont illustrées sur la *figure 4.1* et regroupées dans le *tableau 4.1*.

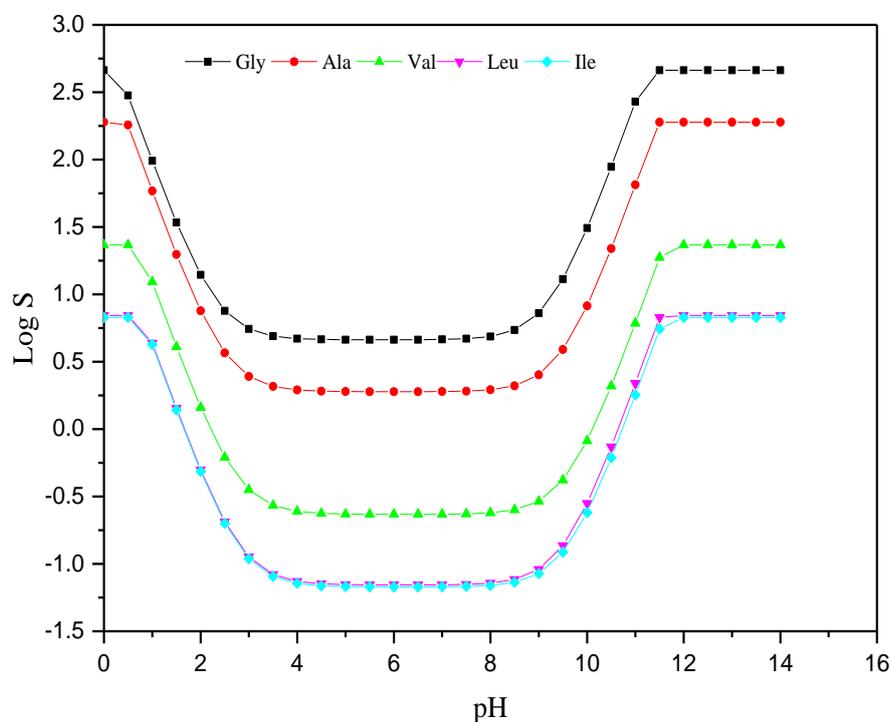


Figure 4.1. La solubilité des acides aminés en fonction des valeurs du pH à 25°C.

Tableau 4.1. Valeurs de pHi des acides aminés et leur solubilité en fonction du pH à 25°C.

pH	Solubilité (g/l)				
	<i>Gly</i> pHi=5,97	<i>Ala</i> pHi=6	<i>Val</i> pHi=4,96	<i>Leu</i> pHi=5,98	<i>Ile</i> pHi=5,94
0	34524,54	16884,19	2730,41	915,70	885,02
1	7 353,09	5208,23	1451,28	570,80	556,20
2	1 046,03	672,78	169,70	65,32	63,58
3	415,32	219,24	41,54	14,77	14,32
4	352,26	173,88	28,73	9,72	9,40
5	345,97	169,35	27,45	9,21	8,91
6	345,51	168,95	27,33	9,17	8,86
7	347,24	169,41	27,37	9,19	8,87
8	365,10	174,47	27,99	9,43	9,08
9	543,76	225,15	34,18	11,93	11,12
10	2 330,36	731,93	96,02	36,87	31,53
11	20196,42	5 799,71	714,45	286,32	235,63
12	34524,54	16884,19	2730,41	915,70	885,02
13	34524,54	16884,19	2730,41	915,70	885,02
14	34524,54	16884,19	2730,41	915,70	885,02

D'après les résultats du tableau 4.1 et de la figure 4.1, on remarque que la glycine est la plus soluble par rapport les autres acides aminés. Ceci peut être due à la nature du radical(R) de l'acide aminé ; plus la chaîne hydrocarbonée (apolaire) est longue, plus la solubilité est faible (l'hydrophobicité augmente).

Aussi, cette solubilité dépend également du pHi de l'acide aminé et du pH du milieu dans lequel l'acide aminé est introduit. Nous remarquons ici, qu'autant la valeur du pH est voisine à celle du pHi, la solubilité étant minimale.

4-A.3. Diagramme de prédominance

Les courbes qui correspondent aux différents diagrammes de prédominance des acides aminés choisis sont représentées sur les figures (4.2)-(4.6), en annexe.

Les valeurs en % de différentes formes (structures) des acides aminés étudiés en fonction de pH sont données dans les tableaux (4.2)-(4.6), ci-dessous.

Tableau 4.2. Valeur en % de différentes formes de Gly en fonction du pH à 25°C.

Glycine (Gly)	Forme 1 (-H)	Forme 2 (+H)	Forme 3 (+H,-H)
pH			
0	0,0	99,51	0,49
1	0,0	95,3	4,7
2	0,0	66,99	33
3	0,0	16,87	83,13
4	0,0	1,99	98,01
5	0,01	0,2	99,79
6	0,06	0,02	99,92
7	0,57	0,0	99,43
8	5,44	0,0,	94,56
9	36,51	0,0	63,49
10	85,18	0,0	14,81
11	98,29	0,0	1,71
12	99,83	0,0	0,17
13	99,98	0,0	0,02
14	100	0,0	0,0

Tableau 4.3. Valeur en % de différentes formes de Ala en fonction du pH à 25°C.

Alanine (Ala)	Forme 1 (-H)	Forme 2 (+H)	Forme 3 (+H, -H)
pH			
0	0,0	99,67	0,33
1	0,0	96,76	3,24
2	0,0	74,9	25,1
3	0,0	22,99	77,01
4	0,0	2,9	97,1
5	0,0	0,3	99,7
6	0,03	0,03	99,94
7	0,33	0,0	99,66
8	3,23	0,0	96,77
9	25,01	0,0	74,99
10	76,93	0,0	23,07
11	97,09	0,0	2,91
12	99,7	0,0	0,3
13	99,97	0,0	0,03
14	100	0,0	0,0

Tableau 4.4. Valeur en % de différentes formes de **Val** en fonction du pH à 25°C.

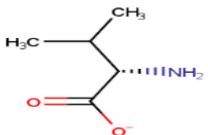
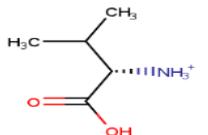
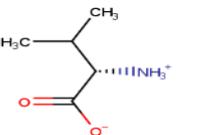
Valine (Val)	Forme 1 (-H)	Forme 2 (+H)	Forme 3 (+H, -H)
pH			
0	0	99,81	0,19
1	0	98,12	1,88
2	0	83,91	16,09
3	0	34,28	65,72
4	0	4,96	95,04
5	0	0,52	99,48
6	0,03	0,05	99,92
7	0,25	0,01	99,74
8	2,45	0	97,54
9	20,11	0	79,89
10	71,56	0	28,44
11	96,18	0	3,82
12	99,6	0	0,4
13	99,96	0	0,04
14	100	0	0

Tableau 4.5. Valeur en % de différentes formes de **Leu** en fonction du pH à 25°C.

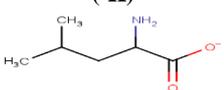
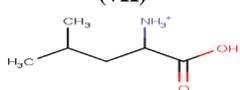
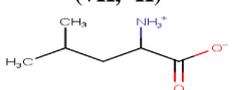
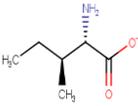
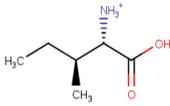
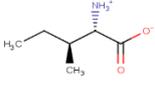
Leucine (Leu)	Forme 1 (-H)	Forme 2 (+H)	Forme 3 (+H, -H)
pH			
0	0,0	99,84	0,16
1	0,0	98,4	1,6
2	0,0	85,98	14,02
3	0,0	38,02	61,98
4	0,0	5,78	94,22
5	0,0	0,61	99,39
6	0,03	0,06	99,91
7	0,3	0,01	99,69
8	2,94	0,0	97,06
9	23,24	0,0	76,76
10	75,17	0,0	24,83
11	96,8	0,0	3,2
12	99,67	0,0	0,33
13	99,97	0,0	0,03
14	100	0,0	0,0

Tableau 4.6. Valeur en % de différentes formes de **Ile** en fonction du pH à 25°C.

<i>Isoleucine (Ile)</i>	Forme 1 (-H)	Forme 2 (+H)	Forme 3 (+H, -H)
pH			
0	0	99,84	0,16
1	0	98,41	1,59
2	0	86,08	13,92
3	0	38,21	61,79
4	0	5,82	94,17
5	0	0,61	99,38
6	0,03	0,06	99,91
7	0,26	0,01	99,74
8	2,5	0	97,5
9	20,4	0	79,6
10	71,93	0	28,07
11	96,24	0	3,76
12	99,61	0	0,39
13	99,96	0	0,04
14	100	0	0

Les résultats de différentes formes ioniques de nos acides aminés, en fonction du pH, montrent que la **forme 1** (anionique) est dominante à des pH variant de 10 à 14. La **forme 2** (cationique) est majoritaire à des valeurs de pH de 0 à 2. Alors que la **forme 3** (neutre ou zwitterionique), elle est prépondérante dans un intervalle du pH de 3 à 9.

4-A.4. Analyse par DFT des acides aminés

Dans cette partie, nous nous sommes proposées de faire des analyses par DFT (Density Functional Theory), les différentes formes des acides aminés, à savoir la forme zwitterionique, la forme protonée et la forme déprotonée dans la phase liquide.

Des propriétés électro-énergétiques et les géométries des molécules optimisées sont obtenues par le programme GAUSSIAN 09W, en utilisant la base de calcul B3LYP/6-31++G (d, p). Les structures sont visualisées à l'aide du programme GausView06.

La réactivité des inhibiteurs de corrosion peut être discutée en termes de dureté chimique et de paramètres de douceur, Ces quantités sont souvent associées à la théorie de Lewis de l'acide et des bases et des acides et bases durs et molles de Pearson. Une molécule dure a un ΔE grand et donc moins réactive. Une molécule douce a un petit ΔE et est donc plus réactive.

Nous avons présenté les structures des orbitales HOMO, LUMO et le moment dipolaire des acides aminés choisis, dans les formes : zwitterionique, protonée et non-protonée. Ces structures sont illustrées dans les figures (4.7)-(4.16), ci-dessous.

Les tableaux (4.7)-(4.11) qui en découlent montrent les paramètres électro-énergétiques extraits des valeurs d' E_{HOMO} et d' E_{LUMO} .

4-A.4.1. Structures optimisées et électroénergétiques de la glycine

Les structures optimisées et électroénergétiques de **Gly** dans ses différentes formes (zwitterionique (neutre), protonée, déprotonée) sont représentées sur les figures (4.7) & (4.8.) Les valeurs des paramètres électroénergétiques qui en découlent sont mentionnées sur le tableau 4.7.

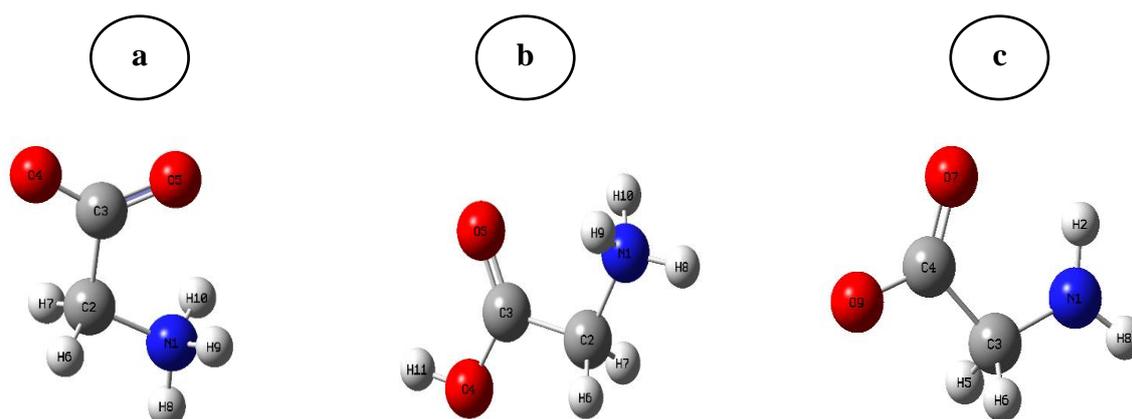


Figure 4.7. Structures optimisées de **Gly** dans ses différentes formes
a : zwitterionique (neutre), *b* : protonée, *c* : déprotonée.

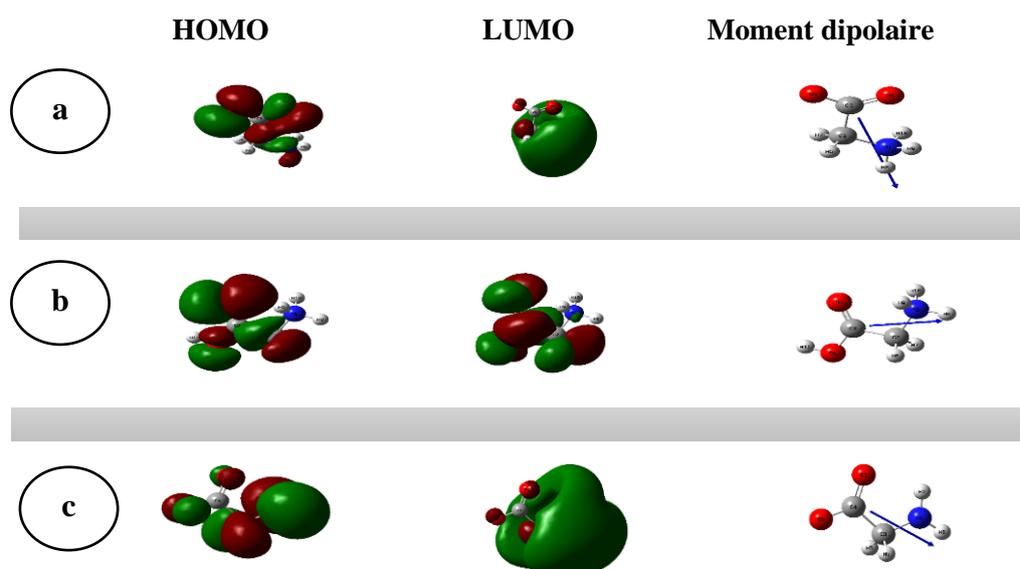


Figure 4.8. Les structures électro-énergétiques de **Gly** et les moments dipolaires dans la phase liquide.
a : zwitterionique (neutre), **b**: protonée, **c**: déprotonée.

Tableau 4.7. Les paramètres quantiques de **Gly** sous ses différentes Formes, en phase liquide: protonée, déprotonée et Zwitterion.

<i>Glycine (Gly)</i>	protonée	déprotonée	Zwitterion
Paramètres quantiques			
Energie totale (E_T) (eV)	-7752,904495	-7727,983649	-7740,812258
Polarisabilité(α) (eV)	1187,175113	1624,308487	1431,193177
Nucléophilie (N) (eV)	0,001088464	3,27491606	2,083864328
E_{LUMO} (eV)	-1,089008232	-0,052518388	-0,544504116
E_{HOMO} (eV)	-8,997243424	-5,723415828	-6,91446756
Energé gap (ΔE) (eV)	7,908235192	5,67089744	6,369963444
Potentiel Ionisation (I) (eV)	8,997243424	5,723415828	6,91446756
Affinité (A) (eV)	1,089008232	0,052518388	0,544504116
Dureté (η) (eV)	3,954117596	2,83544872	3,184981722
Mollesse (s) (eV)	0,252900926	0,352677865	0,313973544
Potentiel chimique (μ) (eV)	-5,043125828	-2,887967108	-3,729485838
Électrophilie (ω) (eV)	3,216029556	1,470729123	2,183539158
Electronégativité (χ) (eV)	5,043125828	2,887967108	3,729485838
Fraction d'électron transféré (ΔN) (eV)	0,247447645	0,72511149	0,513427462
Moment dipolaire (Debye)	7,605235	7,205704	14.275686

4-A.3.2. Structures optimisées et électroénergétiques de l'alanine

Les structures optimisées et électroénergétiques d'Ala dans ses différentes formes (zwétérionique (neutre), protonée, déprotonée) sont représentées sur les figures (4.9) et (4.10) et le tableau 4.6.

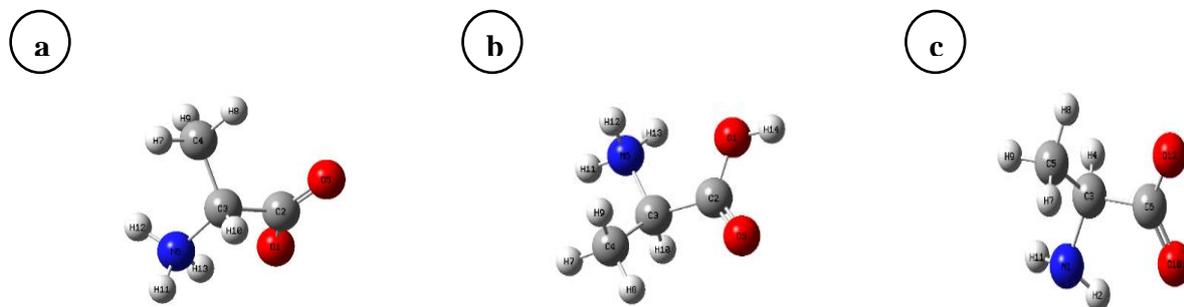


Figure 4.9. Structures optimisées de l'Ala dans ses différentes formes
a : zwétérionique (neutre), **b**: protonée, **c**: déprotonée.

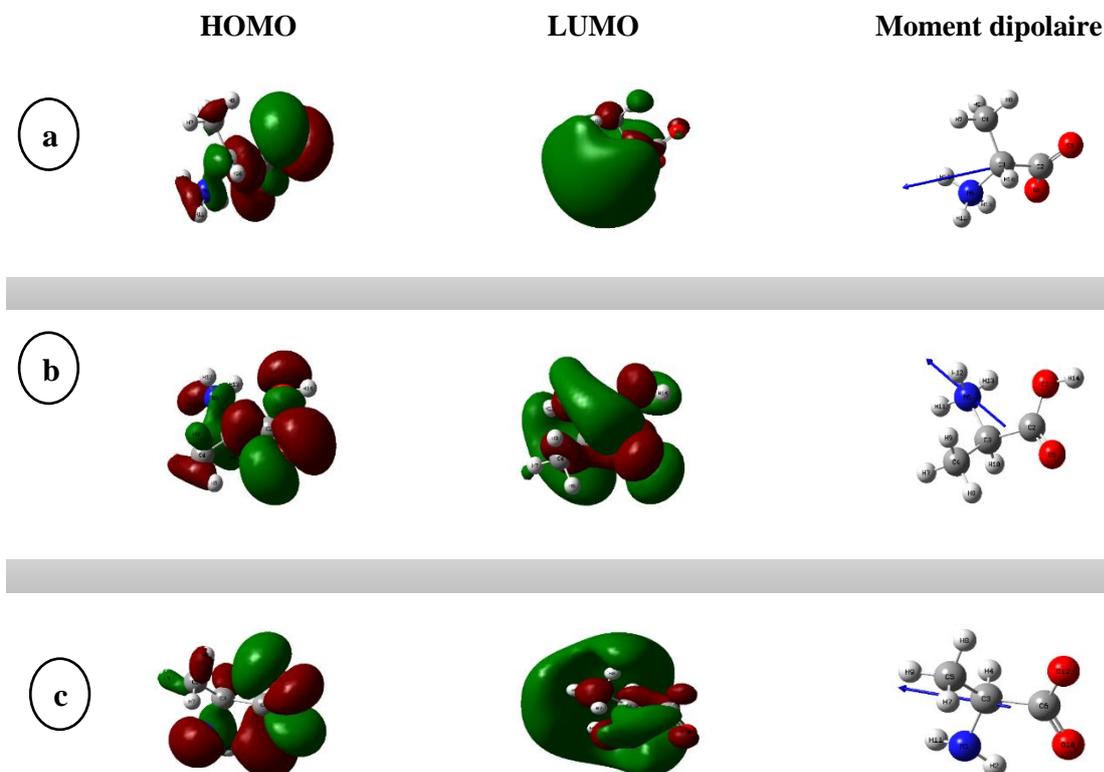


Figure 4.10. Les structures électro-énergétiques de l'Ala et les moments dipolaires dans la phase liquide:
a : zwétérionique (neutre), **b**: protonée, **c**: déprotonée.

Tableau 4.8. Les paramètres quantiques de **Ala** sous ses différentes formes, en phase liquide: protonée, déprotonée et Zwitterion.

Alanine (Ala)	protonée	déprotonée	Zwitterion
Paramètres quantique			
Energie totale (E_T) (eV)	-8822,810891	-8798,111139	-8810,834358
Polarisabilité(α) (eV)	1600,105048	2103,742456	1835,666154
Nucléophilie (N) (eV)	0,174426356	2,82184292	2,034883448
E_{LUMO} (eV)	-1,213365244	-0,1292551	-0,425045192
E_{HOMO} (eV)	-8,823905532	-6,176488968	-6,96344844
Energé gap (ΔE) (eV)	7,610540288	6,047233868	6,538403248
Potentiel Ionisation (I) (eV)	8,823905532	6,176488968	6,96344844
Affinité (A) (eV)	1,213365244	0,1292551	0,425045192
Dureté (η) (eV)	3,805270144	3,023616934	3,269201624
Mollesse (s) (eV)	0,262793432	0,330729726	0,30588508
Potentiel chimique (μ) (eV)	-5,018635388	-3,152872034	-3,694246816
Électrophilie (ω) (eV)	3,309449816	1,643826298	2,087277126
Electronégativité (χ) (eV)	5,018635388	3,152872034	3,694246816
Fraction d'électron transféré (ΔN) (eV)	0,260344803	0,636179789	0,505590288
Moment dipolaire (Debye)	9,064744	8,237432	13,119257

4-A.4.3. Structures optimisées et électroénergétiques de la valine

Les structures optimisées et électroénergétiques de **Val** dans ses différentes formes (zwétéronique (neutre), protonée, déprotonée) sont représentées sur les figures (4.11) et (4.12) et le tableau 4.9.

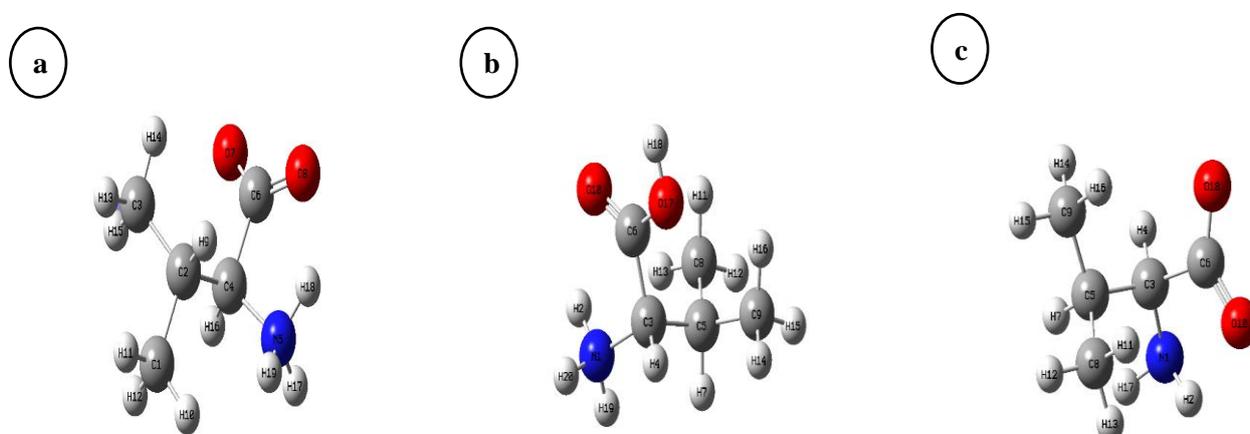


Figure 4.11. Structures optimisées de **Val** dans ses différentes formes a : zwétéronique (neutre), b : protonée, c : déprotonée.

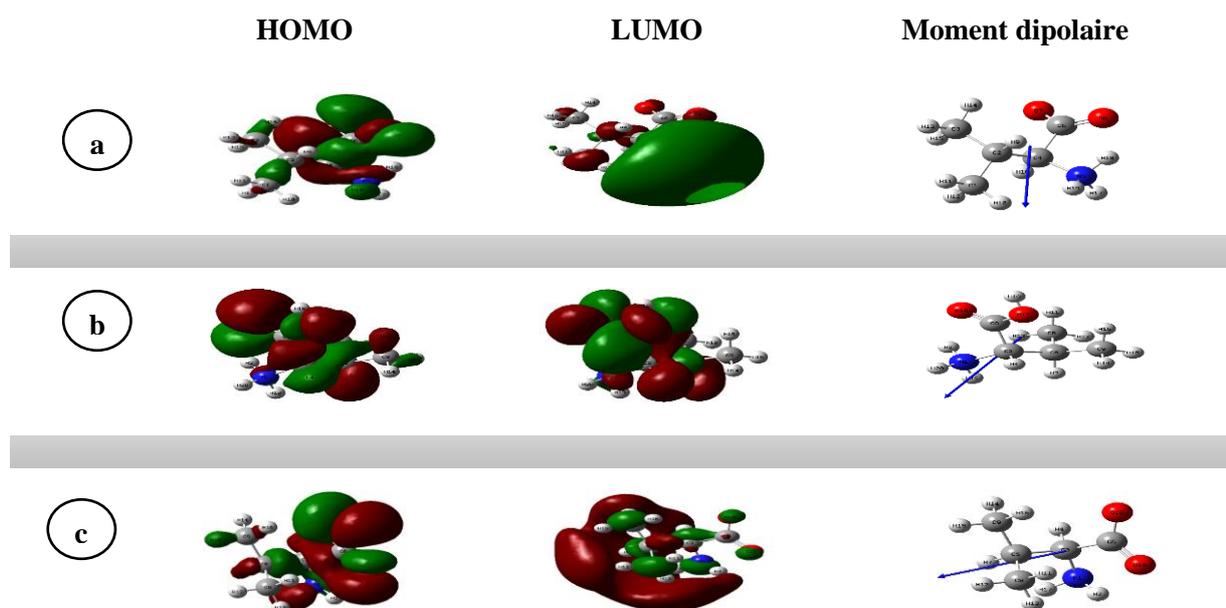


Figure 4.12. Les structures électro-énergétiques de *Val* et les moments dipolaires dans la phase liquide: **a** : zwitterionique (neutre), **b**: protonée, **c**: déprotonée.

Tableau 4.9. Les paramètres quantiques de *Val* sous ses différentes formes: neutre, protonée et déprotonée.

<i>Valine (Val)</i>			
Paramètres quantique	protonée	déprotonée	Zwitterion
Energie totale (E_T) (eV)	-10962,56589	-10937,81076	-10950,49705
Polarisabilité(α) (eV)	2447,979836	2982,590168	2713,393619
Nucléophilie (N) (eV)	0,084628076	2,845244896	2,084136444
E_{LUMO} (eV)	-1,234318176	-0,116193532	-0,378513356
E_{HOMO} (eV)	-8,913703812	-6,153086992	-6,914195444
Energé gap (ΔE) (eV)	7,679385636	6,03689346	6,535682088
Potentiel Ionisation (I) (eV)	8,913703812	6,153086992	6,914195444
Affinité (A) (eV)	1,234318176	0,116193532	0,378513356
Dureté (η) (eV)	3,839692818	3,01844673	3,267841044
Mollesse (s) (eV)	0,2604375	0,331296223	0,306012437
Potentiel chimique (μ) (eV)	-5,074010994	-3,134640262	-3,6463544
Électrophilie (ω) (eV)	3,352558237	1,627653302	2,03435544
Electronégativité (χ) (eV)	5,074010994	3,134640262	3,6463544
Fraction d'électron transféré (ΔN) (eV)	0,250799881	0,64028954	0,513128631
Moment dipolaire (Debye)	7,125579	10,860296	12,968664

4-A.4.4. Structures optimisées et électroénergétiques de la leucine

Les structures optimisées et électroénergétiques de **Leu** dans ses différentes formes (zwétéronique (neutre), protonée, déprotonée) sont représentées sur les figures (4.13) et (4.14) et le tableau 4.10.



Figure 4.13. Structures optimisées de **Leu** dans ses différentes formes
a : zwétéronique (neutre), *b* : protonée, *c* : déprotonée.

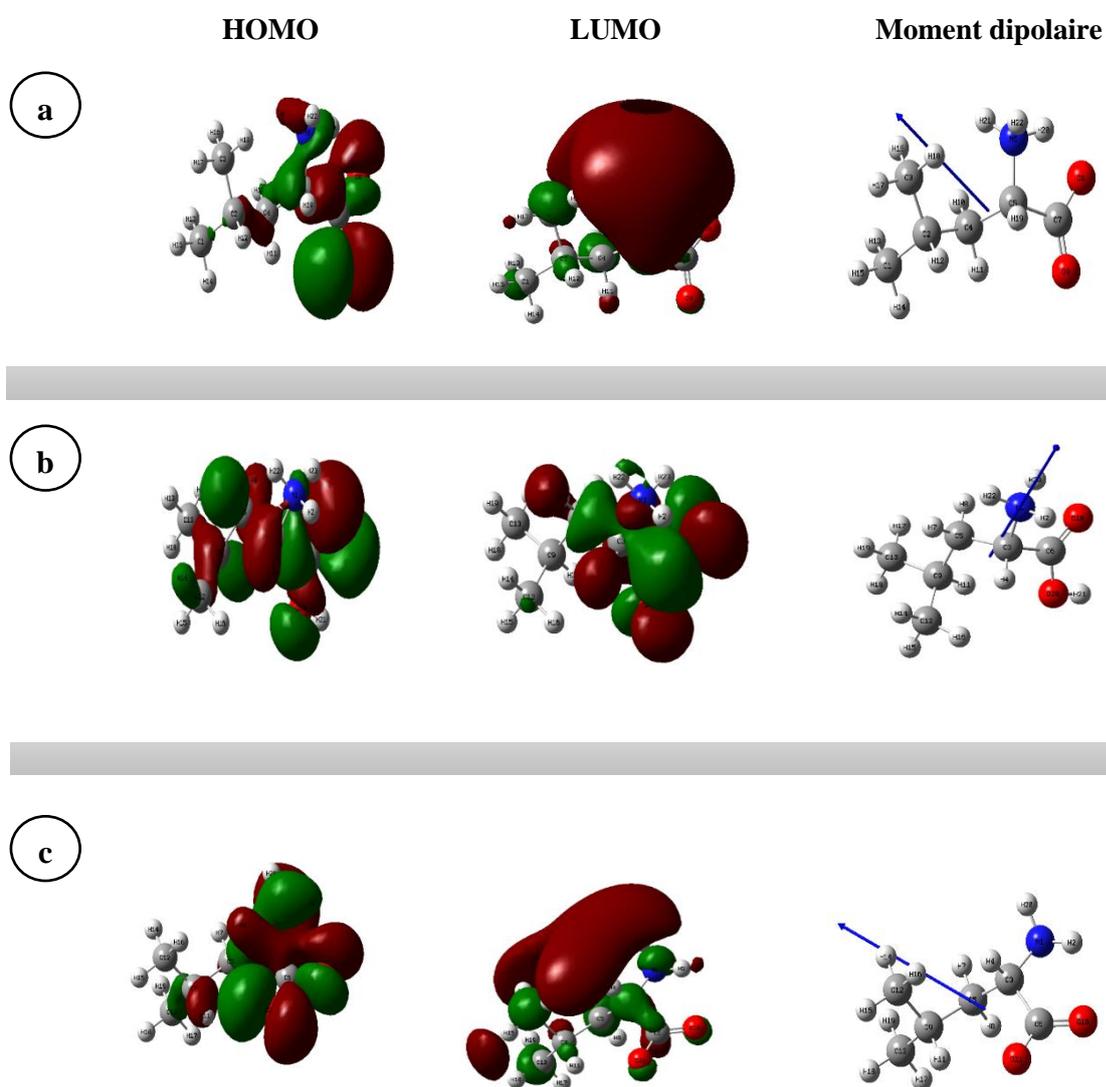


Figure 4.14. Les structures électro-énergétiques de **Leu** et les moments dipolaires dans la phase liquide:
a : zwétéronique (neutre), *b*: protonée, *c*: déprotonée

Tableau 4.10. Les paramètres quantiques de **Leu** sous ses différentes formes: neutre, protonée et déprotonée.

<i>Leucine (Leu)</i>			
Paramètres quantique	protonée	déprotonée	Zwitérion
Energie totale (E_T) (eV)	-12032,47253	-12007,65359	-12020,42233
Polarisabilité(α) (eV)	2891,421049	3431,493076	3129,656947
Nucléophilie (N) (eV)	0,058232824	2,913818128	2,012025704
E_{LUMO} (eV)	-1,21907968	-0,127350288	-0,391302808
E_{HOMO} (eV)	-8,940099064	-6,08451376	-6,986306184
Energé gap (ΔE) (eV)	7,721019384	5,957163472	6,595003376
Potentiel Ionisation (I) (eV)	8,940099064	6,08451376	6,986306184
Affinité (A) (eV)	1,21907968	0,127350288	0,391302808
Dureté (η) (eV)	3,860509692	2,978581736	3,297501688
Mollesse (s) (eV)	0,259033154	0,335730253	0,30325989
Potentiel chimique (μ) (eV)	-5,079589372	-3,105932024	-3,688804496
Électrophilie (ω) (eV)	3,341816269	1,619363609	2,063270909
Electronégativité (χ) (eV)	5,079589372	3,105932024	3,688804496
Fraction d'électron transféré (ΔN) (eV)	0,248725011	0,653678214	0,502076393
Moment dipolaire (Debye)	8,410075	11,594165	12,961399

4-A.4.5. Structures optimisées et électroénergiques de l'isoleucine

Les structures optimisées et électroénergiques de **Ile** dans ses différentes formes (zwétéronique (neutre), protonée, déprotonée) sont représentées sur les figures (4.15) et (4.16) et le tableau 4.11.

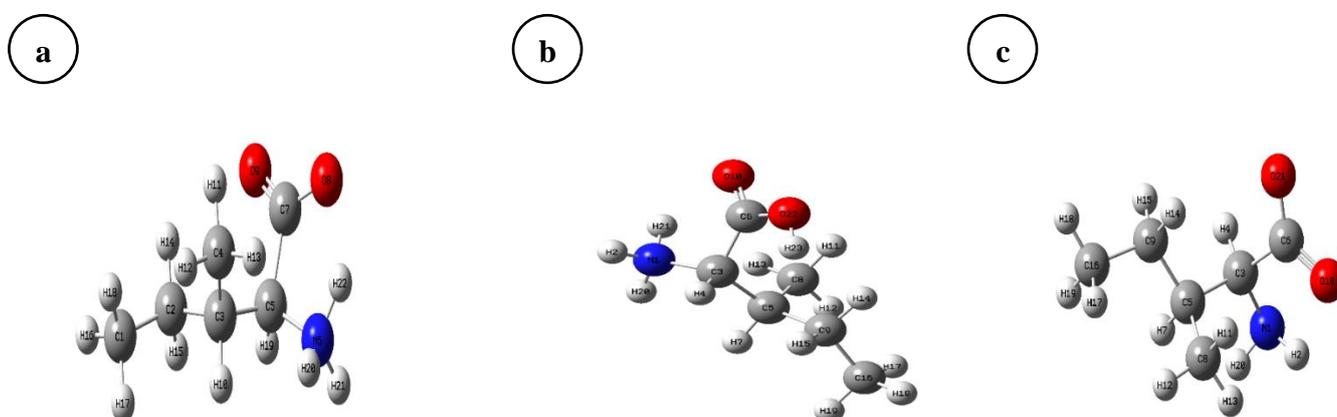


Figure 4.15. Structures optimisées d'**Ile** dans ses différentes formes
a : zwétéronique (neutre), **b** : protonée, **c** : déprotonée.

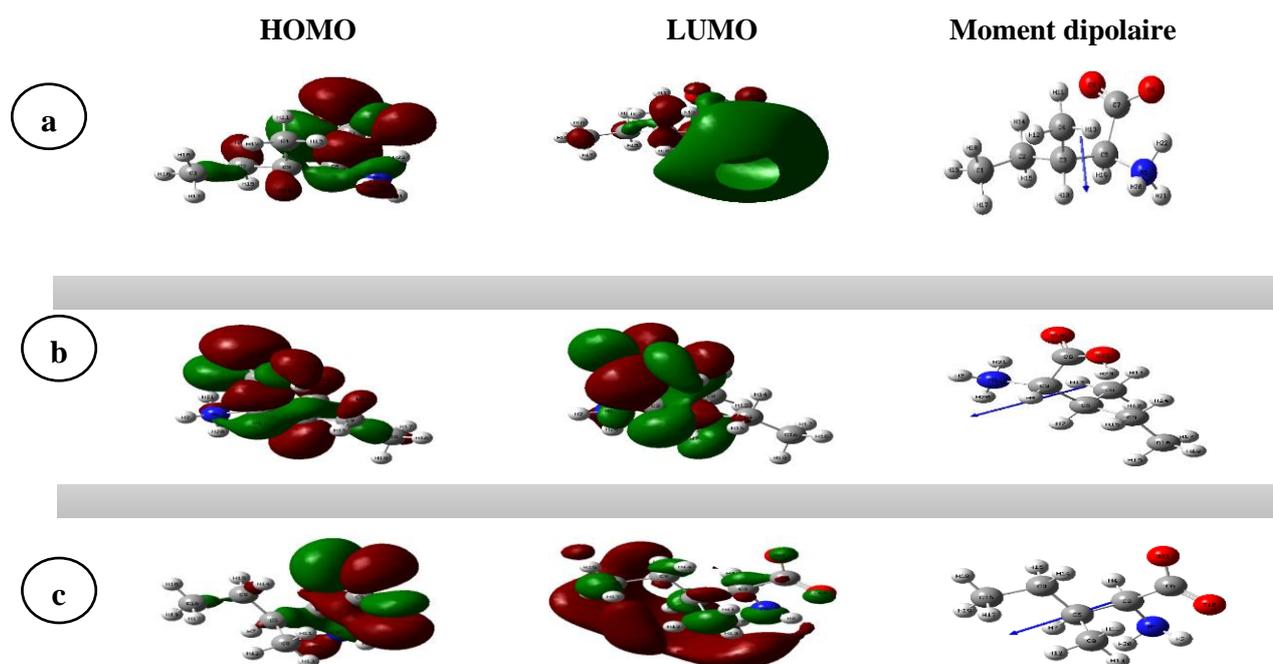


Figure 4.16. Les structures électro-énergétiques d'Ile et les moments dipolaires dans la phase liquide: *a* : zwitterionique (neutre), *b*: protonée, *c*: déprotonée.

Tableau 4.11. Les paramètres quantiques de l'Ile sous ses différentes formes: neutre, protonée et déprotonée.

<i>Isoleucine (Ile)</i>			
Paramètres quantique	protonée	déprotonée	Zwitterion
Energie totale (E_T) (eV)	-12032,25304	-12007,65138	-12020,36532
Polarisabilité(α) (eV)	2868,562788	3409,632991	3120,602042
Nucléophilie (N) (eV)	0,059049172	2,834360256	2,104545144
E_{LUMO} (eV)	-1,332279936	-0,117826228	-0,414432668
E_{HOMO} (eV)	-8,939282716	-6,163971632	-6,893786744
Energé gap (ΔE) (eV)	7,60700278	6,28179786	6,479354076
Potentiel Ionisation (I) (eV)	8,939282716	6,163971632	6,893786744
Affinité (A) (eV)	1,332279936	-0,117826228	0,414432668
Dureté (η) (eV)	3,80350139	3,14089893	3,239677038
Mollesse (s) (eV)	0,262915639	0,318380191	0,308672744
Potentiel chimique (μ) (eV)	-5,135781326	-3,023072702	-3,654109706
Électrophilie (ω) (eV)	3,467364295	1,454833276	2,060779144
Electronégativité (χ) (eV)	5,135781326	3,023072702	3,654109706
Fraction d'électron transféré (ΔN) (eV)	0,245066122	0,633087436	0,516392569
Moment dipolaire (Debye)	9,425784	12,320511	12,903599

Les régions vertes et rouges de différentes structures électroénergétiques des acides aminés, représentent les OM avec des phases totalement opposées. La région positive de la molécule est représentée en couleur rouge et traduit les OM de l'Homo ; plus la valeur de E_{Homo} est élevée, plus la molécule est électro- donneur. La région négative en couleur verte correspond aux OM de Lumo ; plus la valeur de E_{Lumo} est élevée, la molécule est moins électro- accepteur.

De cette transition énergétique correspond à a transition de l'état fondamental au premier état excité et est principalement décrite par une excitation d'électrons d'HOMO à LUMO, de différents tableaux , on peut comprendre que les acides aminés dans leurs formes déprotonée, en phase liquide, ont des valeurs E_{HOMO} les plus élevées(plus électro-donneurs) et la valeur la plus élevée (moins électro- accepteurs). L'énergie gap (ΔE) de la forme déprotonée en phase liquide est inférieur à celles d'autres formes et les valeurs de la mollesse (S), de la nucléophilie (N) et de l'énergie totale (ET) sont les plus élevées, indiquant une grande réactivité des molécules en forme déprotonée par rapport aux autres formes. D'autre part, les valeurs de la fraction électronique transférée (ΔN) de la forme déprotonée en phase liquide sont les plus élevées, traduisant une bonne adsorption à la surface métallique et une augmentation du pouvoir d'inhibition et du potentiel anticorrosif.

4-A.5. Comparaison récapitulative en phase liquide

Dans ce paragraphe, on va faire une comparaison entre les paramètres quantiques (électroénergétiques) de nos acides aminés, en phase liquide, et dans les différentes formes ioniques : protonée, zwitterionique et déprotonée dans le but de déterminer la molécule la plus réactive de l'acide aminé dans une forme ionique donnée.

Tableau 4.12. Les paramètres quantiques des acides aminés en formes (protonée, déprotonée, zwitterionique).

AA Parameters	Protonée					Zwétéronique					Déprotonée				
	Gly	Ala	Val	Leu	Ile	Gly	Ala	Val	Leu	Ile	Gly	Ala	Val	Leu	Ile
E_t (eV)	- 7752,9 0	- 7752,9 0	- 10962,5 7	- 12032, 47	- 12032, 25	- 7740,8 1	- 7740,8 1	- 10950, 50	- 12020, 42	- 12020, 37	- 7727,9 8	- 7727,9 8	- 10937, 81	- 12007, 65	- 12007, 65
α (eV)	1187,24	1187,24	2447,96	2891,50	2868,65	38814,0 8	38814,0 8	2713,27	3129,61	3120,63	1624,26	1624,26	2982,66	3431,38	3409,61
ΔE (eV)	7,9082	7,6105	7,6793	7,7210	7,6070	6,3699	6,5384	6,5356	6,5950	6,4793	5,6709	6,0472	6,0368	5,9571	6,2817
S (eV)	0,2529	0,2628	0,2604	0,2590	0,2629	0,3139	0,3059	0,3060	0,3032	0,3086	0,3526	0,3307	0,3312	0,3357	0,3183
X (eV)	5,0431	5,0186	5,0740	5,0795	5,1357	3,7295	3,6942	3,6463	3,6888	3,6541	2,8879	3,1528	3,1346	3,1059	3,0230
ΔN (eV)	0,2474	0,2603	0,2507	0,2487	0,2450	0,5134	0,5055	0,5131	0,5020	0,5163	0,7251	0,6361	0,6402	0,6536	0,6330
N (eV)	0,0010	0,1744	0,0846	0,0582	0,0590	2,0839	2,0348	2,0841	2,0120	2,1045	3,2749	2,8218	2,8452	2,9138	2,8343
M (Debye)	7,6052	9,0647	7,1255	8,4100	9,4257	14,2757	13,1192	12,9686	12,9613	12,9035	7,2057	8,2374	10,8602	11,5941	12,3205

Ce tableau 4.12, montre :

-Dans la forme protonée (cationique) : un classement selon les valeurs de ΔE peut s'écrire comme suit : ***Ile < Ala < Val < Leu < Gly.***

Ceci indique que l'isoleucine(Ile) est la molécule la plus réactive, sous forme protonée, en phase liquide.

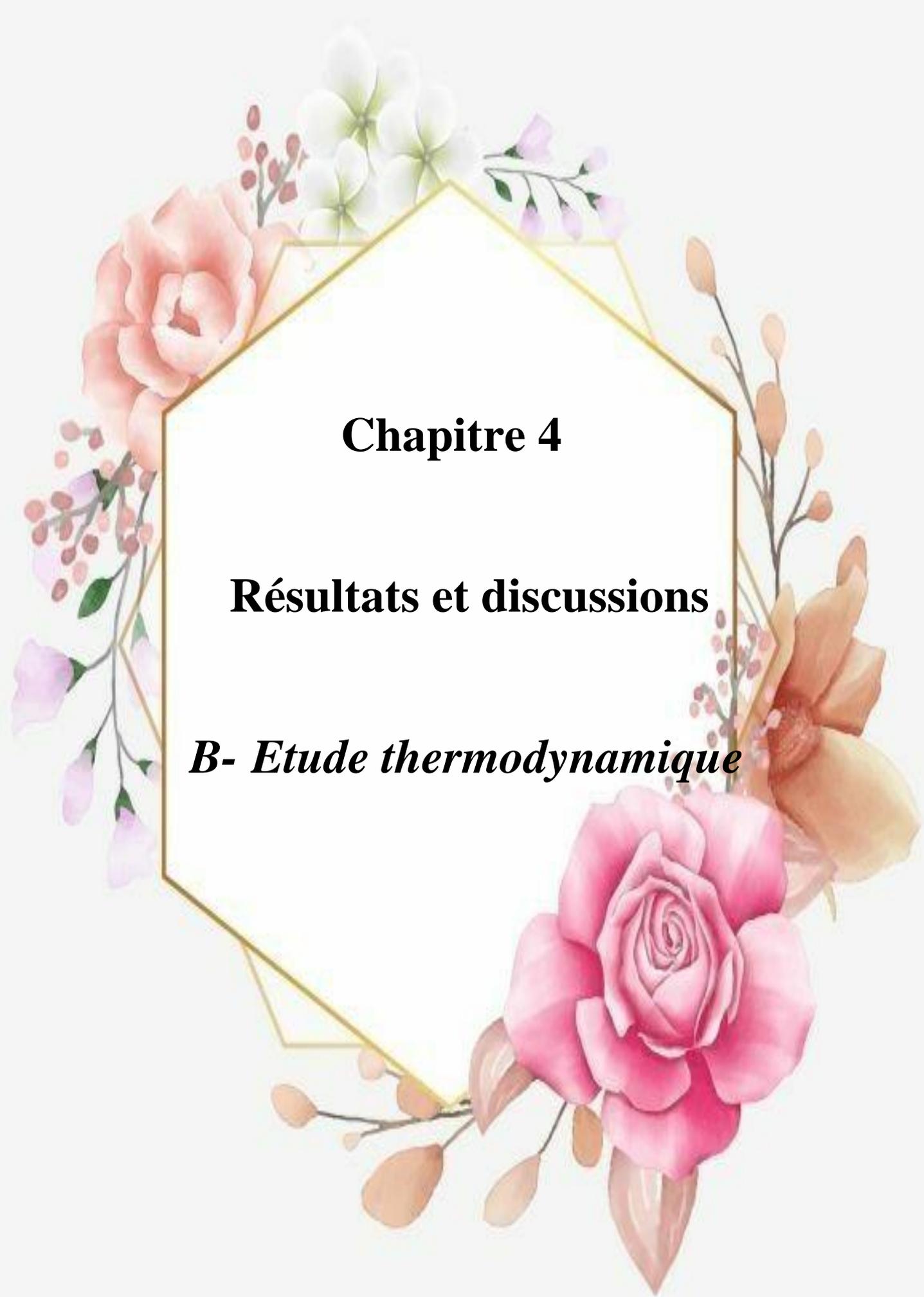
-Dans la forme zwitterionique (neutre) : un classement selon les valeurs de ΔE peut être obtenu comme suit : ***Gly < Ile < Val < Ala < Leu.***

Dans cette forme la glycine s'avère la molécule la plus réactive.

-Dans la forme déprotonée (anionique) : un classement selon les valeurs de ΔE peut s'écrire comme suit : ***Gly < Leu < Val < Ala < Ile.***

Dans cette forme anionique, la glycine est la plus réactive par rapports aux formes anioniques des autres acides aminés hydrocarbonés.

Cette classification est peut être liée à la charge moléculaire, à la longueur de la chaîne hydrocarbonée ou l'effet mésomère de la molécule.



Chapitre 4

Résultats et discussions

B- Etude thermodynamique

4-B.1. Etude Thermodynamique

a. La vitesse de corrosion

Les résultats relatifs à la vitesse de corrosion en fonction de la température et de la concentration de différents acides aminés (glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine), obtenus, antérieurement ^[31, 32,33], par la méthode gravimétrique (perte de poids), sont résumés dans les tableaux (4.13)-(4.17), ci-dessous.

Tableau 4.13. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la glycine pour différentes températures ^[31].

Conc 'Gly' (ppm)	Vitesse de corrosion de la glycine en (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1.1476	1.5666	2.2571	4.3095	7.2952	8.7714	9.8714
5	1.1333	1.5583	2.1857	3.4708	5.3500	8.2666	8.3523
10	1.1190	1.4833	2.1000	3.2375	5.0875	8.2523	8.2904
25	0.7904	1.4250	2.0857	3.1250	5.0000	7.7285	8.1190
50	1.0857	1.4000	1.9714	3.0916	4.9875	7.7714	7.8619
75	0.9952	1.2083	1.8904	2.9458	4.7625	6.9095	7.3571
100	0.8190	1.0833	1.6285	2.7541	4.6833	5.9000	6.7238
200	0.8000	0.9959	1.5619	2.5833	4.2833	4.5142	5.3809
400	0.7857	0.8291	1.5238	2.5750	3.7458	4.4761	5.2285

Tableau 4.14. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'alanine pour différentes températures ^[31].

Conc 'Ala' (ppm)	Vitesse de corrosion de l' alanine en (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1.1476	1.5666	2.2571	4.3095	7.2952	8.7714	9.8714
5	0.6166	1.0619	1.6047	4.2666	6.8666	8.1571	8.4285
10	0.5208	0.8428	1.5809	4.2142	6.8095	8.0428	8.3190
25	0.4571	0.7714	1.5952	4.1095	6.5190	7.7095	8.2523
50	0.4523	0.6619	1.4571	3.7523	6.5000	7.6238	7.9571
75	0.3333	0.6000	1.3904	3.5428	6.4428	7.5857	7.8285
100	0.3000	0.5761	1.3571	2.9761	6.4428	7.3428	7.5619
200	0.3142	0.5476	1.2000	2.8142	6.3904	7.2476	7.3714
400	0.2619	0.5095	1.0285	2.5000	5.0238	6.1619	6.3523

Tableau 4.15. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la valine pour différentes températures ^[32].

Conc 'Val' (ppm)	Vitesse de corrosion de la valine en (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1.0625	1.6000	2.1250	2.2321	6.7583	8.1666	9.5200
5	0.9166	1.3788	1.8082	1.8969	3.9000	4.4943	5.1971
10	0.9125	1.3312	1.7465	1.8229	3.7958	4.4850	5.2079
25	0.8625	1.2690	1.6567	1.7008	3.7291	4.4056	5.0743
50	0.7541	1.1014	1.4145	1.4615	3.7083	4.3530	4.9936
75	0.6833	1.0091	1.3150	1.3610	3.6750	4.3261	4.9300
100	0.6583	0.9666	1.2504	1.2354	3.6125	4.2467	4.8485
200	0.6541	0.9615	1.2137	1.1607	3.2875	3.9112	4.5185
400	0.6333	0.9367	1.1919	1.1220	3.2291	3.8050	4.3742

Tableau 4.16. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la leucine pour différentes températures ^[33].

Conc 'Leu' (ppm)	Vitesse de corrosion de la leucine en (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1,060	1,145	1,272	1,785	2,567	6,262	9,520
5	0,733	0,762	0,779	0,975	1,354	5,397	7,294
10	0,698	0,733	0,743	1,000	1,304	5,310	6,783
25	0,522	0,516	0,641	0,816	1,291	5,178	6,543
50	0,421	0,506	0,770	0,806	1,137	4,427	5,433
75	0,294	0,554	0,622	0,637	0,926	4,233	5,425
100	0,286	0,512	0,540	0,600	0,930	3,193	5,575
200	0,372	0,529	0,672	0,683	0,918	3,788	5,662
400	0,382	0,420	0,587	0,609	0,910	3,525	5,466

Tableau 4.17. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'isoleucine pour différentes températures ^[33].

Conc 'Ile' (ppm)	Vitesse de corrosion de l'isoleucine en (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1,060	1,145	1,272	1,785	2,567	6,262	9,520
5	0,441	0,448	0,876	1,383	1,833	4,126	7,212
10	0,442	0,382	0,870	1,181	2,400	5,022	6,818
25	0,430	0,360	0,945	1,062	1,990	4,821	6,652
50	0,381	0,648	0,705	1,125	1,880	3,894	6,430
75	0,356	0,512	0,950	1,080	1,785	3,531	6,160
100	0,345	0,480	0,843	1,066	1,862	3431	5,270
200	0,422	0,452	0,735	0,935	1,480	3,794	5,020
400	0,406	0,463	0,980	1,041	1,220	3,231	5,397

Les résultats des tableaux (4.13)-(4.17), montrent que:

- La vitesse de corrosion prend une valeur élevée à 30 °C, durant 3 heures d'immersion. Nous estimons que l'acier a subi une attaque active durant cette période. Cette vitesse ne cesse d'augmenter en fonction de la température croissante du milieu corrosif et elle est très remarquable à 50 °C ou encore plus.
- Après l'ajout des produits inhibiteurs, cette vitesse de corrosion est affaiblie, à n'importe quelle température et pour toutes les concentrations.

b. Taux de recouvrement

Les résultats du taux de recouvrement (θ) en fonction de la température et de la concentration des produits inhibiteurs (nos acides aminés), obtenus antérieurement ^[31, 32,33], par la méthode gravimétrique, sont consignés dans les tableaux (4.18)-(4.22), ci-dessous.

Tableau 4.18. Evolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de la glycine ^[31].

Conc 'Gly'		Taux de recouvrement (θ) de la glycine						
(ppm)	(mMol/L)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0666	0,0124	0,0052	0,0316	0,1946	0,2666	0,0575	0,1538
10	0,1332	0,0249	0,0531	0,0696	0,2487	0,3026	0,0591	0,1601
25	0,3330	0,3112	0,0903	0,0759	0,2748	0,3146	0,1188	0,1997
50	0,6660	0,0539	0,1063	0,1265	0,2826	0,3163	0,1286	0,2035
75	0,9991	0,1327	0,2287	0,1624	0,3164	0,3471	0,2122	0,2547
100	1,3321	0,2863	0,3085	0,2784	0,3609	0,3580	0,3273	0,3188
200	2,6643	0,3028	0,3643	0,3080	0,4005	0,4128	0,4852	0,4549
400	5,3286	0,3153	0,4707	0,3248	0,4024	0,3494	0,4896	0,4703

Tableau 4.19. Evolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de l'alanine ^[31].

Conc 'Ala'		Taux de recouvrement (θ) de l'alanine						
(ppm)	(mMol/L)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0561	0,4627	0,3221	0,289	0,0099	0,0587	0,0700	0,1461
10	0,1122	0,5461	0,4620	0,2995	0,0221	0,0665	0,0830	0,1572
25	0,2806	0,6016	0,5075	0,2932	0,0464	0,1063	0,1210	0,1640
50	0,5612	0,6058	0,5774	0,3544	0,1292	0,1090	0,1308	0,1939
75	0,8418	0,7095	0,6170	0,3839	0,1779	0,1168	0,1351	0,2069
100	1,1224	0,7385	0,6322	0,3987	0,3094	0,1168	0,1628	0,2339
200	2,2448	0,7220	0,6504	0,4683	0,3469	0,1240	0,1737	0,2532
400	4,4896	0,7718	0,6747	0,5443	0,4198	0,3113	0,2975	0,3564

Tableau 4.20. Evolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de la valine ^[32].

Conc 'Val'		Taux de recouvrement (θ) de la valine						
(ppm)	(mMol/L)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0427	0,1373	0,1381	0,1490	0,1501	0,4229	0,4496	0,4540
10	0,0854	0,1411	0,1679	0,1780	0,1833	0,4383	0,4508	0,4529
25	0,2134	0,1882	0,2068	0,2203	0,2380	0,4482	0,4605	0,4669
50	0,4268	0,2902	0,3115	0,3343	0,3452	0,4512	0,4669	0,4745
75	0,6402	0,3568	0,3692	0,3811	0,3902	0,4562	0,4702	0,4821
100	0,8536	0,3804	0,3957	0,4115	0,4465	0,4654	0,4799	0,4907
200	1,7072	0,3843	0,3990	0,4288	0,4799	0,5135	0,52106	0,5253
400	3,4145	0,4042	0,4145	0,4390	0,4973	0,5222	0,5340	0,5405

Tableau 4.21. Evolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de la leucine ^[33].

Conc 'Leu'		Taux de recouvrement (θ) de la leucine						
(ppm)	(mMol/L)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0381	0,308	0,3344	0,390	0,454	0,473	0,138	0,234
10	0,0762	0,341	0,3590	0,416	0,440	0,492	0,152	0,287
25	0,1906	0,521	0,5493	0,496	0,542	0,497	0,173	0,313
50	0,3812	0,602	0,5580	0,395	0,548	0,557	0,293	0,429
75	0,5718	0,722	0,5161	0,511	0,643	0,639	0,324	0,430
100	0,7623	0,730	0,5528	0,575	0,664	0,637	0,49	0,414
200	1,5247	0,649	0,5379	0,471	0,617	0,642	0,395	0,405
400	3,0494	0,639	0,6331	0,539	0,659	0,645	0,437	0,426

Tableau 4.22. Evolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de l'isoleucine ^[33].

Conc 'Ile'		Taux de recouvrement (θ) de l'Isoleucine						
(ppm)	(mMol/L)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0	-	-	-	-	-	-	-
5	0,0381	0,584	0,608	0,311	0,225	0,286	0,341	0,234
10	0,0762	0,583	0,666	0,316	0,338	0,0650	0,198	0,284
25	0,1906	0,594	0,685	0,256	0,405	0,225	0,230	0,301
50	0,3812	0,640	0,434	0,446	0,370	0,268	0,378	0,325
75	0,5718	0,664	0,552	0,253	0,395	0,305	0,436	0,353
100	0,7623	0,674	0,580	0,337	0,403	0,275	0,452	0,446
200	1,5247	0,602	0,605	0,426	0,476	0,423	0,394	0,473
400	3,0494	0,617	0,595	0,230	0,417	0,525	0,484	0,433

Les résultats des tableaux (4.18)-(4.22), montrent que:

Le taux de recouvrement (θ) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et pour toutes les températures. Les meilleurs taux d'inhibition sont obtenus pour une dose de 400 ppm ; mais une dose de 100 ppm peut être considérée comme une concentration optimale.

La comparaison entre les taux de recouvrements de nos acides aminés nous permet d'avoir, pour des concentrations supérieures à 100 ppm et à 30 °C, la classification suivante :

$$\theta_{(\text{glycine})} < \theta_{(\text{valine})} < \theta_{(\text{isoleucine})} < \theta_{(\text{leucine})} < \theta_{(\text{alanine})}$$

c. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface.

Pour le tracé des isothermes d'adsorption figure 4.17, On a besoin des résultats, antérieurs [31, 32,33], du taux de recouvrement (θ) en fonction de la concentration et de la température et qui sont mentionnés dans les tableaux (4.18)-(4.22), ci-dessous.

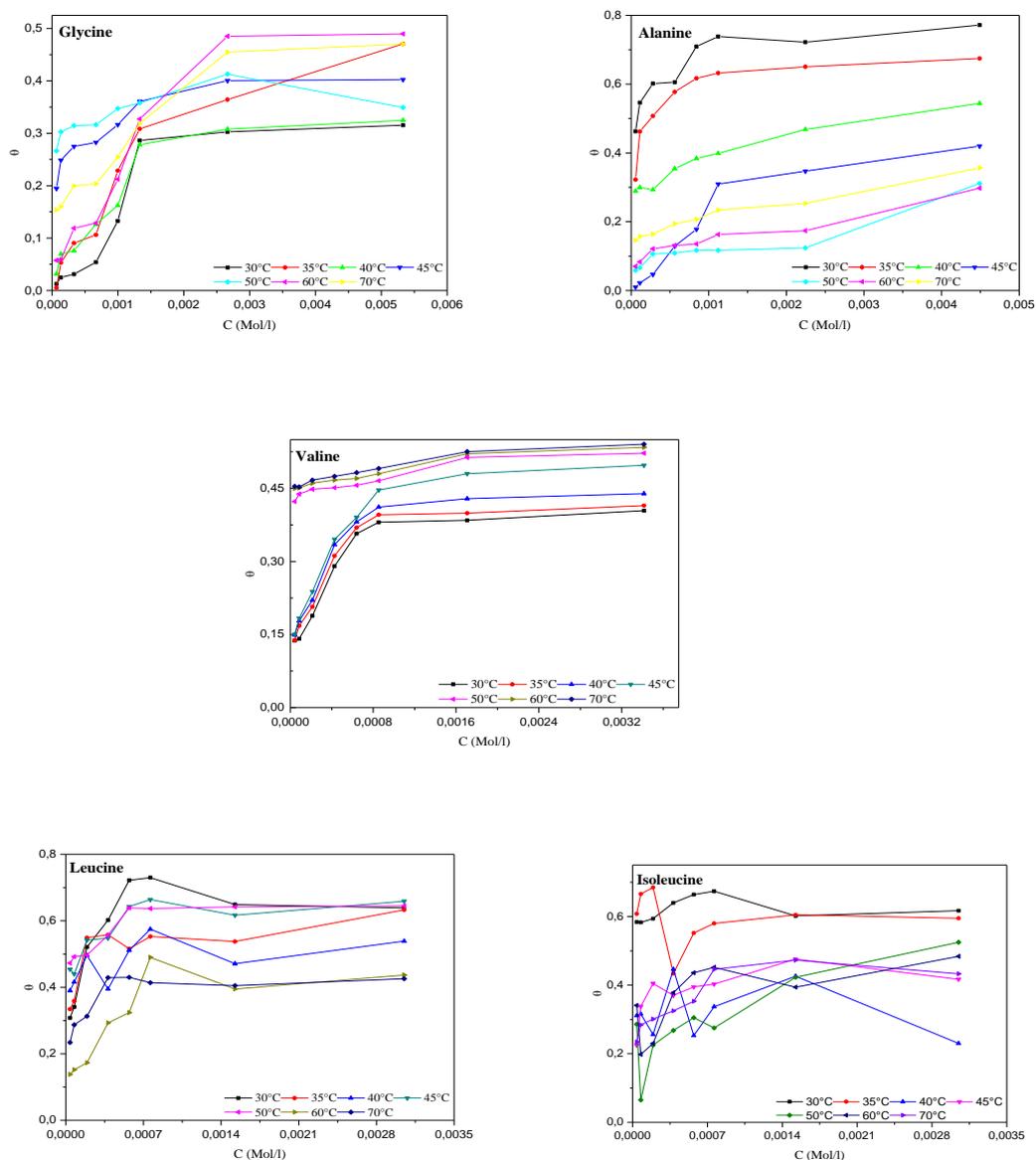


Figure 4.17. La variation de taux de recouvrement(θ)en fonction de différentes concentrations des acides aminée (Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine) pour différentes températures.

D'après la figure 4.17, on constate que le tracé du (θ) en fonction des concentrations des acides aminés choisis, correspond à une isotherme d'adsorption de type I.

Les modèles qui peuvent répondre à ce type d'isotherme sont : *Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin*.

On trace les courbes des modèles d'isothermes d'adsorption à différentes températures et qui sont illustrées dans les figures (4.18)-(4.21), en annexe.

Les tableaux (4.23)-(4.27), ci-dessous, montre les valeurs du coefficient de détermination (ou de linéarité), R^2 , de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatives à nos acides aminés, ainsi que les valeurs de la pente de Langmuir, à différentes températures et qui sont extraites des figures (4.18) à (4.21).

Tableau 4.23. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs à la glycine, à différentes températures.

(Glycine)					
Température (°C)	La pente de Langmuir	R^2 Langmuir	R^2 Temkin	R^2 Frumkin	R^2 Freundlich
30°C	2,99151	0,99167	0,4717	-0,0264	0,91049
35°C	1,6205	0,98088	0,89615	-0,1528	0,94912
40°C	2,6649	0,98867	0,86486	0,50339	0,92424
45°C	2,41553	0,99784	0,93523	0,89301	0,93654
50°C	2,77837	0,99192	0,66669	0,58216	0,70821
60°C	1,6371	0,94564	0,82459	0,19328	0,93371
70°C	1,93198	0,96082	0,81069	0,57644	0,89213

Tableau 4.24. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs à l'alanine, à différentes températures.

(Alanine)					
Température (°C)	La pente de Langmuir	R^2 Langmuir	R^2 Temkin	R^2 Frumkin	R^2 Freundlich
30°C	1,28408	0,99851	0,90994	0,81741	0,89938
35°C	1,46096	0,99974	0,90731	0,80401	0,8389
40°C	1,79402	0,98728	0,84714	0,74263	0,88549
45°C	2,41107	0,98888	0,88463	-0,0875	0,62718
50°C	3,0543	0,76752	0,54998	0,23313	0,78745
60°C	3,19027	0,9182	0,77622	0,63064	0,93291
70°C	2,77023	0,95071	0,79329	0,6812	0,8941

Tableau 4.25. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs à la valine, à différentes températures.

(Valine)					
Température (°C)	La pente de Langmuir	R^2 Langmuir	R^2 Temkin	R^2 Frumkin	R^2 Freundlich
30°C	2,35959	0,99698	0,89498	0,72397	0,88616
35°C	2,3132	0,99791	0,906	0,76206	0,89771
40°C	2,17935	0,99825	0,91957	0,79038	0,90689
45°C	1,90612	0,99789	0,95244	0,85929	0,94041
50°C	1,89575	0,99873	0,82085	0,78518	0,83999
60°C	1,85749	0,99891	0,7854	0,74822	0,80144
70°C	1,83719	0,99912	0,85555	0,8291	0,87074

Tableau 4.26. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs à la leucine, à différentes températures.

(Leucine)					
Température (°C)	La pente de Langmuir	R^2 Langmuir	R^2 Temkin	R^2 Frumkin	R^2 Freundlich
30°C	1,54051	0,9966	0,68445	0,2465	0,71225
35°C	1,58776	0,99191	0,74565	0,55691	0,73264
40°C	1,86773	0,99183	0,38474	0,20803	0,39816
45°C	1,51063	0,99838	0,79966	0,67014	0,80305
50°C	1,53161	0,99954	0,8265	0,73396	0,83303
60°C	2,17183	0,98592	0,77145	0,42905	0,82691
70°C	2,33476	0,99887	0,74131	0,59565	0,74962

Tableau 4.27. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs à l'alanine, à différentes températures.

(Isoleucine)					
Température (°C)	La pente(a) de Langmuir	R^2 Langmuir	R^2 Temkin	R^2 Frumkin	R^2 Freundlich
30°C	1,62902	0,99893	0,12495	0,03492	0,13807
35°C	1,66448	0,99669	-0,0764	0,07615	-0,12228
40°C	1,69786	0,91292	-0,1662	-0,1112	0,31049
45°C	2,33027	0,99405	0,6586	0,4867	0,62488
50°C	1,78845	0,94572	0,53476	-0,0295	0,89773
60°C	2,05166	0,98513	0,48099	0,1583	0,64784
70°C	2,21875	0,99313	0,82204	0,70641	0,86077

Les résultats des tableaux, montrent que les valeurs de la pente de Langmuir sont supérieures à l'unité(1), ce qui est contradictoire avec ses hypothèses. Dans la suite de notre étude on exclue le modèle de Langmuir pour le calcul des paramètres thermodynamiques.

D'autre part, nous remarquons que les valeurs de R^2 des courbes de linéarisation de Freundlich sont les meilleures par rapport à celles de Temkin et Frumkin, nous retenons ce modèle (de Freundlich) pour le calcul thermodynamique.

4-B.2. Paramètres thermodynamiques

Nous utilisons l'équation (1.18), données en chapitres 1, pour le tracé des courbes de $(\ln \theta)$ en fonction de $(\ln C)$ et nous faisons extraire les valeurs de (n) et de K_{ads} .

Pour la détermination de l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}), nous utilisons l'équation suivante:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left[\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right] \dots \dots \dots (4.1)$$

Les valeurs de (ΔG_{ads}) de (K_{ads}) et de (n) sont données dans les tableaux (4.28)- (4.32), ci-dessous.

A partir des valeurs de (ΔG_{ads}) à différentes températures (T) en utilisant l'équation (1.4), de Gibbs-Helmholtz (donnée en chapitre 1), nous traçons les droites de (ΔG_{ads}) en fonction de (T) (voir l'annexe), pour tirer les valeurs de ΔH_{ads} et de ΔS_{ads} . Les valeurs de ces deux paramètres, pour les acides aminés hydrocarbonés, sont aussi données dans les tableaux (4.28)-(4.32).

Tableau 4.28. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la glycine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.

T	n	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta S_{ads}$ (kJ/mol)
30°C	0,81269	32,2810	18,8799	42,0611	0,0855
35°C	0,61833	13,7191	16,9990		
40°C	0,54733	7,2828	15,6261		
45°C	0,16513	1,0113	10,6535		
50°C	0,07666	0,5799	9,3271		
60°C	0,56629	11,0070	17,7680		
70°C	0,28252	2,0094	13,4494		

Tableau 4.29. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'alanine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.

T	n	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta S_{ads}$ (kJ/mol)
30°C	0,11416	1,4965	11,1389	19,7028	0,0213
35°C	0,15516	1,7334	11,6990		
40°C	0,14849	1,1251	10,7637		
45°C	0,91797	97,4910	22,7377		
50°C	0,30633	1,1057	11,0606		
60°C	0,29439	1,2164	11,6672		
70°C	0,18999	0,8532	11,0055		

Tableau 4.30. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la valine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.

T	n	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{ads}$ (kJ/mol)	$-\Delta S_{ads}$ (kJ/mol)
30°C	0,29672	2,4205	12,3508	36,5294	0,0780
35°C	0,28287	2,3173	12,4429		
40°C	0,27953	2,3962	12,7319		
45°C	0,30359	3,0498	13,5732		
50°C	0,04656	0,6571	9,6627		
60°C	0,03979	0,6444	9,9073		
70°C	0,04127	0,6607	10,2760		

Tableau 4.31. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la leucine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.

T	n	K _{ads}	- ΔG _{ads} (kJ/mol)	- ΔH _{ads} (kJ/mol)	- ΔS _{ads} (kJ/mol)
30°C	0,19584	2,3402	12,2658	40,3817	0,0943
35°C	0,13551	1,3645	11,0861		
40°C	0,06881	0,7865	9,8315		
45°C	0,10098	1,2025	11,1116		

Tableau 4.32. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'isoleucine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.

T	n	K _{ads}	- ΔG _{ads} (kJ/mol)	- ΔH _{ads} (kJ/mol)	- ΔS _{ads} (kJ/mol)
30°C	0,01973	0,7174	9,2859	69,6032	0,1988
35°C	0,02322	0,4923	8,4742		
40°C	0,00718	0,2972	7,2982		

Les résultats des tableaux montrent que les valeurs de (n) sont inférieures à 1. Ceci est en accord avec les hypothèses de Freundlich qui exigent que : $0 < n < 1$.

On peut remarquer que les valeurs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) sont inférieures à $|- 40 \text{ kJ / mol}|$ ^[57]. Les valeurs de (ΔG_{ads}) indiquent que nos acides aminés sont adsorbés spontanément à la surface métallique par des forces électrostatiques(physiques).

Les valeurs négatives de ΔH_{ads} confirment donc le caractère exothermique de l'adsorption des acides aminés choisis à la surface métallique.

Les valeurs négatives de ΔS_{ads} , montrent que les molécules d'acides aminés perdent leurs degrés de liberté durant le processus d'adsorption (leur mobilité en solution est dépossédée au détriment de leur attachement à la surface du métal).

4-B. 3. Energie d'activation (E_a)

Les énergies d'activation pour les différentes concentrations données sur le tableau (4.33), sont calculées à partir de la relation d'Arrhenius^[20], donnée par l'équation (1.9) du chapitre 1 précédent.

On trace les courbes de $\ln(V_{corr})$ en fonction de $(1/T)$, comme s'est montré sur la figure (4.23), donnée en annexe, pour tous nos acides aminés hydrocarbonés. Les valeurs de l'énergie d'activation sont présentées sur le tableau (4.33) ci-dessous.

Tableau 4.33. Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier DC06EK dans $H_2SO_4(0.1M)$ en absence et présence de différentes concentrations de *Gly, Ala, Val, Leu, Ile*.

Concentration (ppm)	E_a (kJ/mol)				
	<i>Glycine</i>	<i>Alanine</i>	<i>Valine</i>	<i>Leucine</i>	<i>Isoleucine</i>
0 (Blanc)	50,714	50,714	51,165	52,095	52,095
5	47,329	60,548	38,650	56,393	64,709
10	47,955	64,513	39,188	56,162	67,947
25	51,886	66,335	40,059	63,184	67,300
50	47,760	67,696	43,643	60,452	62,317
75	48,168	72,492	45,859	64,683	62,107
100	49,500	73,680	46,606	64,296	61,022
200	44,497	73,660	44,813	61,194	59,396
400	45,615	73,044	44,768	62,446	57,283

- **Les inhibiteurs pour les quels :** $Ea_{(inh)} > Ea_{(blanc)}$, ils s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaison sensible à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente [57]. Les acides aminés qui répondent à ce type d'adsorption (**physisorption**) sont : *Alanine, Leucine et Isoleucine*.
- **Les inhibiteurs pour les quels :** $Ea_{(inh)} < Ea_{(blanc)}$, ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (**chimisorption**) [57]. Les deux acides aminés restants (*Glycine et Valine*) sont en accord avec ce type d'adsorption.

4-B.4. Etude comparative

Le tableau 4.34 présente une comparaison entre les valeurs de taux de recouvrement, obtenues par technique gravimétrique, pour différentes concentrations en produit inhibiteur (Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine), à température égale 30°C.

Tableau 4.34. Comparaison entre les valeurs de Taux de recouvrement, obtenues par méthode gravimétrique, des acides aminéshydrocarbonés, à température 30°C.

		Taux de recouvrement (θ)				
		Conc (ppm)	Gly	Ala	Val	Leu
30 °C	0	-	-	-	-	-
	5	0,012	0.463	0,137	0,308	0,584
	10	0,025	0.546	0,141	0,341	0,583
	25	0,311	0.602	0,188	0,521	0,594
	50	0,054	0.606	0,291	0,602	0,640
	75	0,133	0.709	0,357	0,722	0,664
	100	0,286	0.738	0,380	0,730	0,674
	200	0,303	0.722	0,384	0,649	0,602
	400	0,315	0.772	0,404	0,639	0,617

Cette comparaison nous permet d'avoir, pour des concentrations supérieures à 100 ppm, à 30 °C, la classification suivante :

$$\theta_{(\text{glycine})} < \theta_{(\text{valine})} < \theta_{(\text{isoleucine})} < \theta_{(\text{leucine})} < \theta_{(\text{alanine})}$$

En regardant le tableau 4.34, on peut constater que les produits ayant des énergies d'activation supérieures à celle du blanc, ont des taux de recouvrements les meilleurs. Autrement dit, les produits physisorbés (*alanine, isoleucine et leucine*) assurent une protection mieux que ceux chimisorbés (*glycine et valine*).

4-B.5. Corrélation entre les résultats de DFT et expérimentaux.

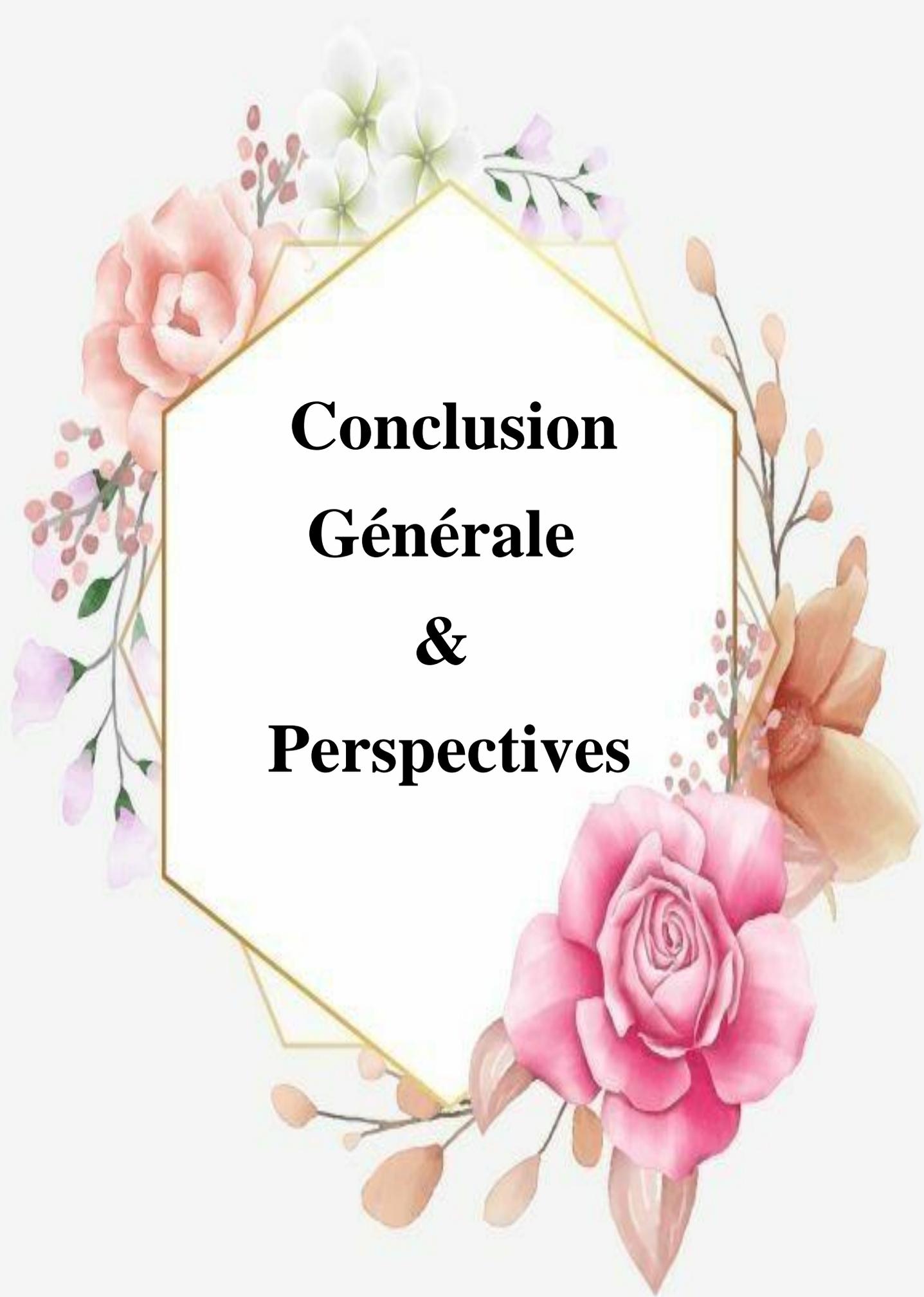
Dans ce paragraphe, on essaie de faire une corrélation entre l'étude de simulation théorique (DFT) et les résultats expérimentaux obtenus. Pour ce faire, on expose dans le tableau (4.35) certains paramètres quantiques (électroénergétiques) qu'on a obtenu lors de l'étude de simulation de la forme protonée en phase liquide et les résultats du taux de recouvrement obtenus à des concentrations supérieures à 100 ppm. et on essaie de trouver un rapport entre les deux résultats.

Tableau 4.35. Corrélation entre les résultats de DFT (forme protonée) et les résultats expérimentaux à 30°C des acides aminés.

AA Paramètre	Paramètres quantiques (DFT) de la forme protonée				
	Gly	Ala	Val	Leu	Ile
ΔE (eV)	7,9082	7,6105	7,6793	7,7210	7,6070
S (eV)	0,2529	0,2628	0,2604	0,2590	0,2629
ΔN (eV)	0,2474	0,2603	0,2507	0,2487	0,2450
N (eV)	0,0010	0,1744	0,0846	0,0582	0,0590
Taux de recouvrement (θ), expérimentaux, à 30 °C					
100 ppm	0,286	0,738	0,380	0,730	0,674
200 ppm	0,303	0,722	0,384	0,649	0,602
400 ppm	0,315	0,772	0,404	0,639	0,617

Le tableau 4.35, montre que la *glycine* qui était le produit *le plus faible* en matière de protection, est le produit *le moins réactif* vu les paramètres de ΔE , S et de N .

Par contre, le produit *alanine* qui était *le meilleur* dans la protection de la surface métallique présente *les meilleures valeurs* de nucléophilie (N) et de la fraction d'électron transférée (ΔN).



**Conclusion
Générale
&
Perspectives**

CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des acides aminés hydrocarbonés au cours de l'inhibition de la corrosion acide d'un acier doux et on a tenté de trouver une corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation théorique obtenus par la méthode de DFT.

Dans la *section A du chapitre 4*, on a présenté les résultats des études de simulation ou de prédiction de la solubilité aqueuse et les formes ioniques dominantes en fonction du pH. Dans ce sens, on a trouvé que la solubilité dépend de la nature du radical(R) de l'acide aminé ; plus la chaîne hydrocarbonée (apolaire) est longue, plus la solubilité est faible (l'hydrophobicité augmente). Et qu'autant la valeur du pH est voisine à celle du pHi, la solubilité étant minimale.

Les propriétés énergétiques, découlant de la DFT de nos acides aminés, montrent que la forme déprotonée a une grande réactivité par rapport aux autres formes et une bonne adsorption à la surface métallique et une augmentation du pouvoir d'inhibition et du potentiel anticorrosif.

On peut prévoir une bonne activité anticorrosive des acides aminés étudiés dans les trois formes (protonée, zwitterionique et déprotonée) dans la phase liquide.

Dans la *section B du chapitre 4*, on a procédé à l'exploitation des résultats expérimentaux, obtenus antérieurement, dans le but de déterminer les grandeurs thermodynamiques et d'élucider le type d'adsorption et la nature des liaisons par utilisation des modèles d'isothermes d'adsorption.

Dans ce contexte, on a trouvé que l'adsorption de nos acides aminés à la surface de l'acier doux, en milieu acide, suit une isotherme de type I. Le modèle qui concorde bien à ce type d'isotherme est celui de Freundlich. Ce modèle nous a permis de calculer certaines grandeurs thermodynamiques, qui ont une relation avec l'adsorption, en l'occurrence : ΔG_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads} .

Les valeurs négatives de ΔG_{ads} et qui sont inférieures à $|- 40 \text{ kJ/mol} |$ ^[57], indiquent une adsorption spontanée électrostatique (physique) de nos acides aminés à la surface de l'acier doux. Aussi, les résultats négatifs de ΔH_{ads} confirment le caractère exothermique de

l'adsorption au cours de l'inhibition de la corrosion. L'entropie ΔS_{ads} d'adsorption étant négative ceci montre que les molécules d'acides aminés perdent leurs degrés de liberté durant le processus d'adsorption (leur mobilité en solution est dépossédée au détriment de leur fixation à la surface du métal).

D'autre part, les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) en présence de nos acides aminés, montrent que les produits *alanine*, *isoleucine* et *leucine* sont physisorbés et assurent une protection mieux que ceux chimisorbés (*glycine* et *valine*).

La corrélation entre les deux études (de simulation et thermodynamique) montre que la *glycine* qui était le produit le plus faible en matière de protection, est le produit le moins réactif, par estimation des paramètres de l'énergie gap (ΔE), de la mollesse (S) et de la nucléophilie (N). Par contre, le produit *alanine* qui était le meilleur dans la protection de la surface métallique présente les meilleures valeurs de nucléophilie (N) et de la fraction d'électron transférée (ΔN).

Perspectives :

Cette étude reste loin d'être finalisée ; elle nécessite un travail profond, pour arriver à cerner les aspects relatifs à d'autres milieux agressifs (neutre et basique), à d'autres températures plus élevées, à des autres types d'aciers...etc.



Annexe

Chap.4.A. Les diagrammes de prédominances

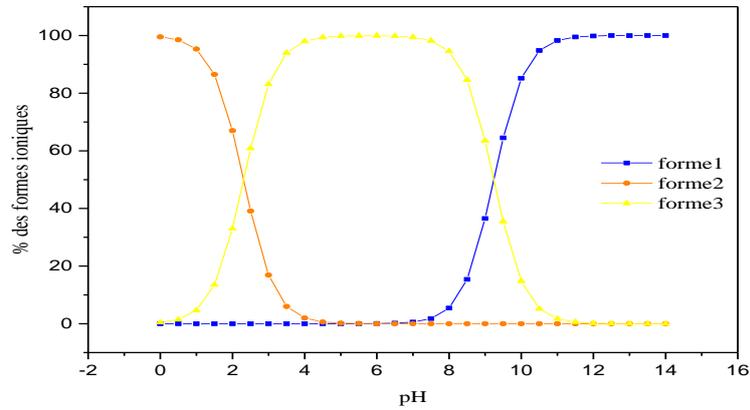


Figure 4.2. Diagramme de prédominance de différentes formes de **Gly** en fonction du pH à 25°C.

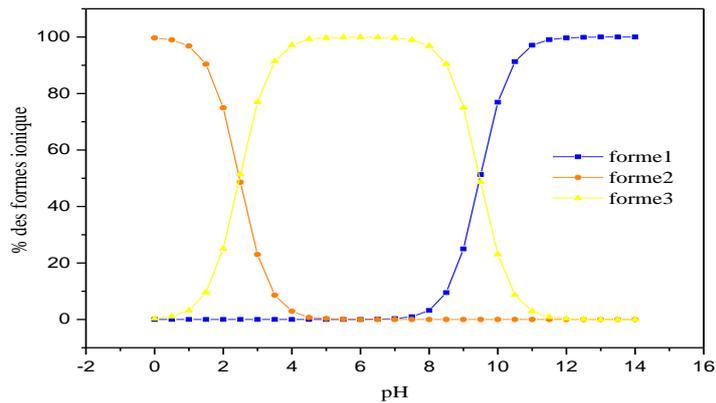


Figure 4.3. Diagramme de prédominance de différentes formes de **Ala** en fonction du pH à 25°C.

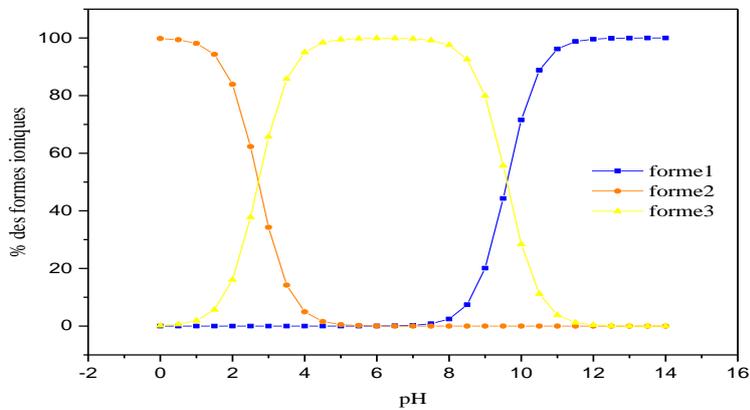


Figure 4.4. Diagramme de prédominance de différentes formes de **Val** en fonction du pH à 25°C.

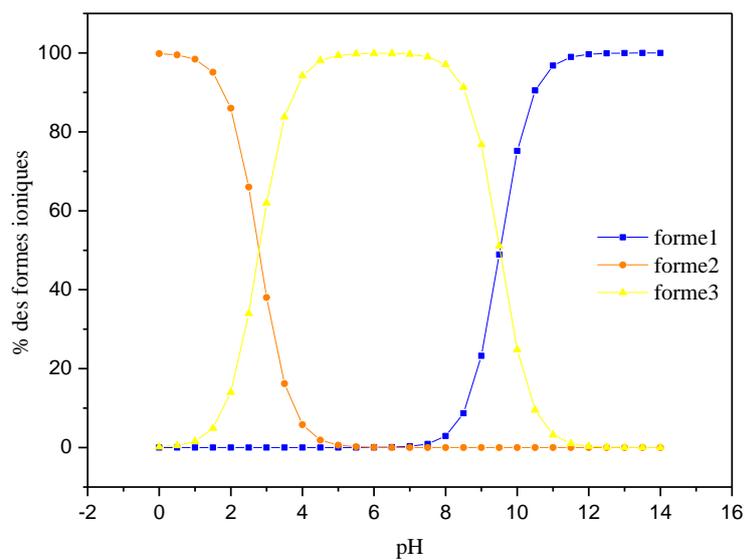


Figure 4.5. Diagramme de prédominance de différentes formes de **Leu** en fonction du pH à 25°C.

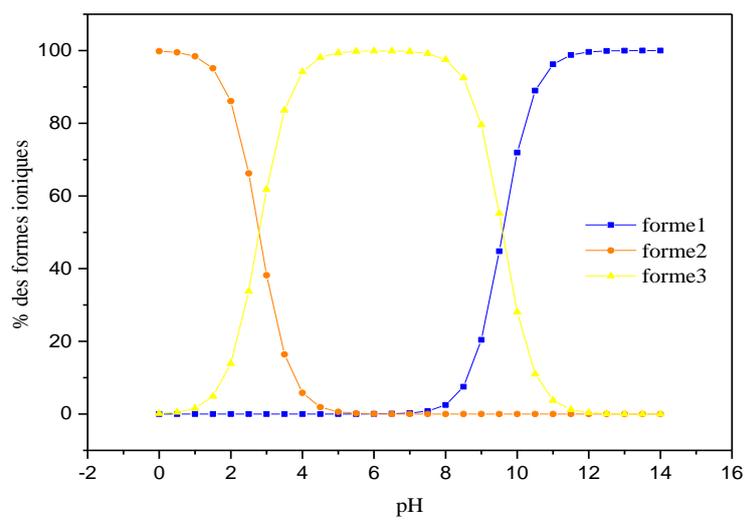


Figure 4.6. Diagramme de prédominance de différentes formes de **Ile** en fonction du pH à 25°C.

Chap.4.B.a. Isotherme d'adsorption de Langmuir

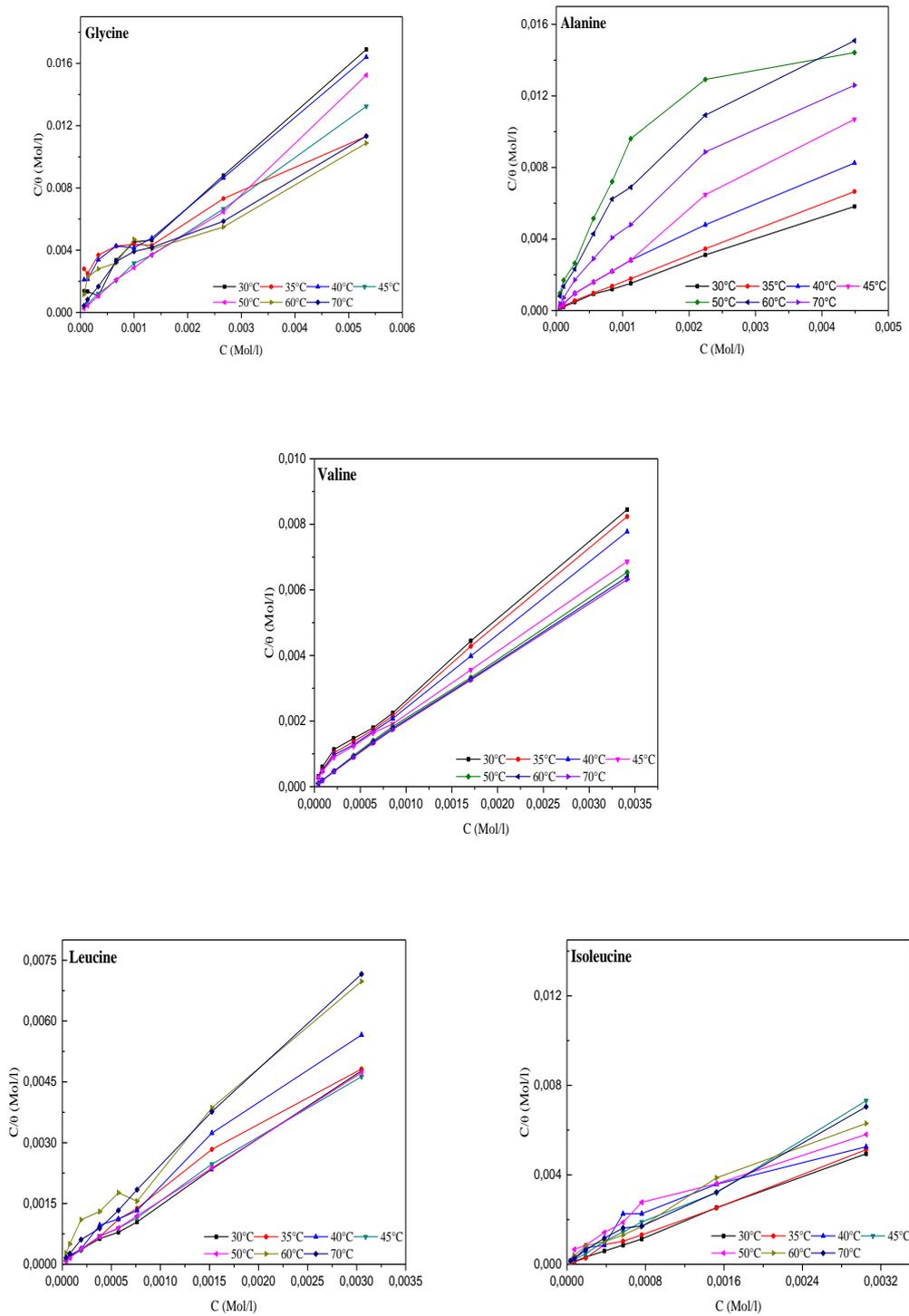


Figure 4.18. Isotherme d'adsorption de **Langmuir** de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0.1M) en présence de **Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine**, à différentes températures.

Chap.4.B.b. Isotherme d'adsorption de Freundlich

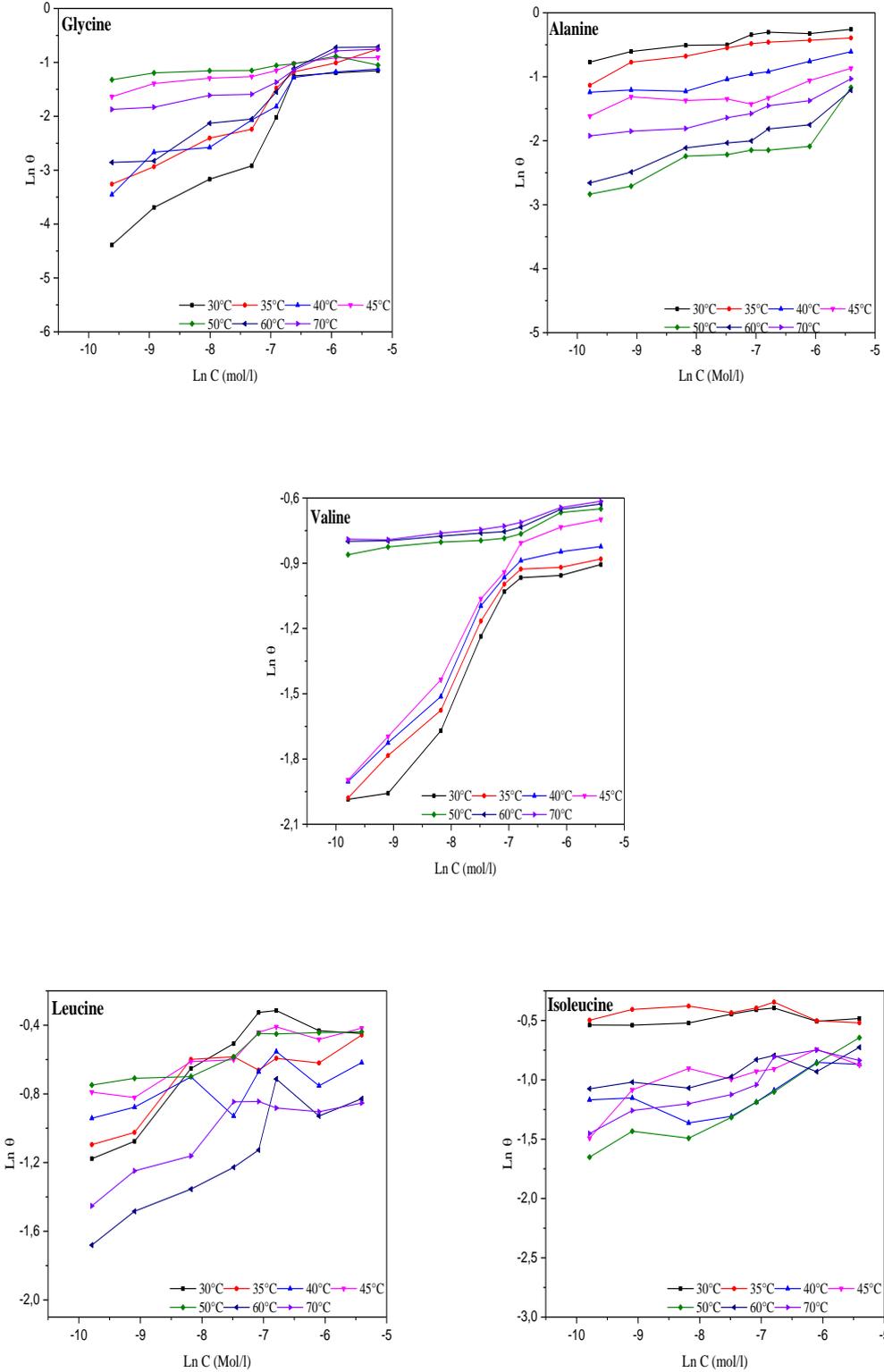


Figure 4.19. Isotherme d'adsorption de **Freundlich** de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) en présence de **Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine**, à différentes températures.

Chap.4.B.c. Isotherme d'adsorption de Temkin

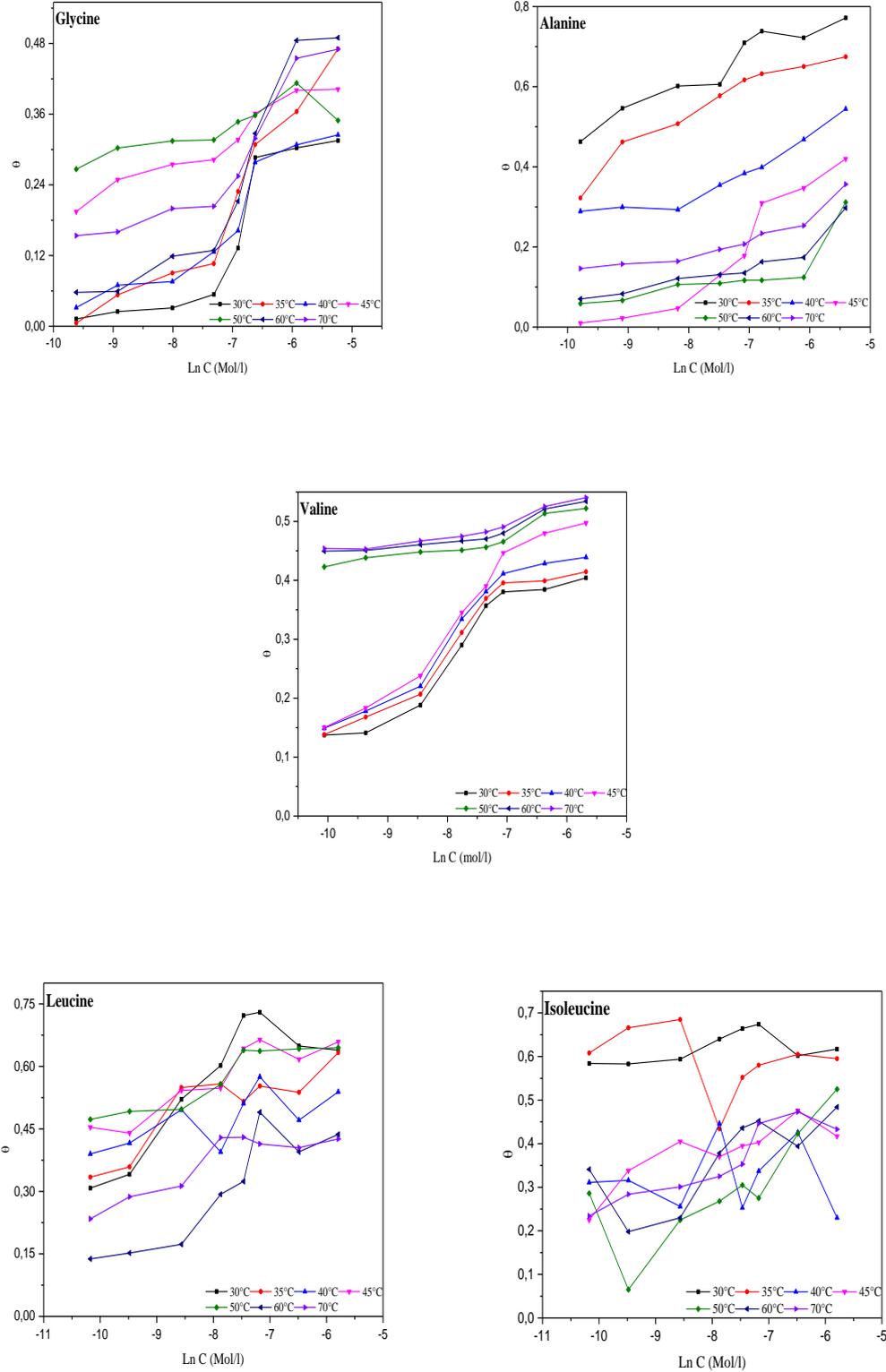


Figure 4.20. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H₂SO₄(0.1M) en présence de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine, à différentes températures.

Chap.4.B.d. Isotherme d'adsorption de Frumkin

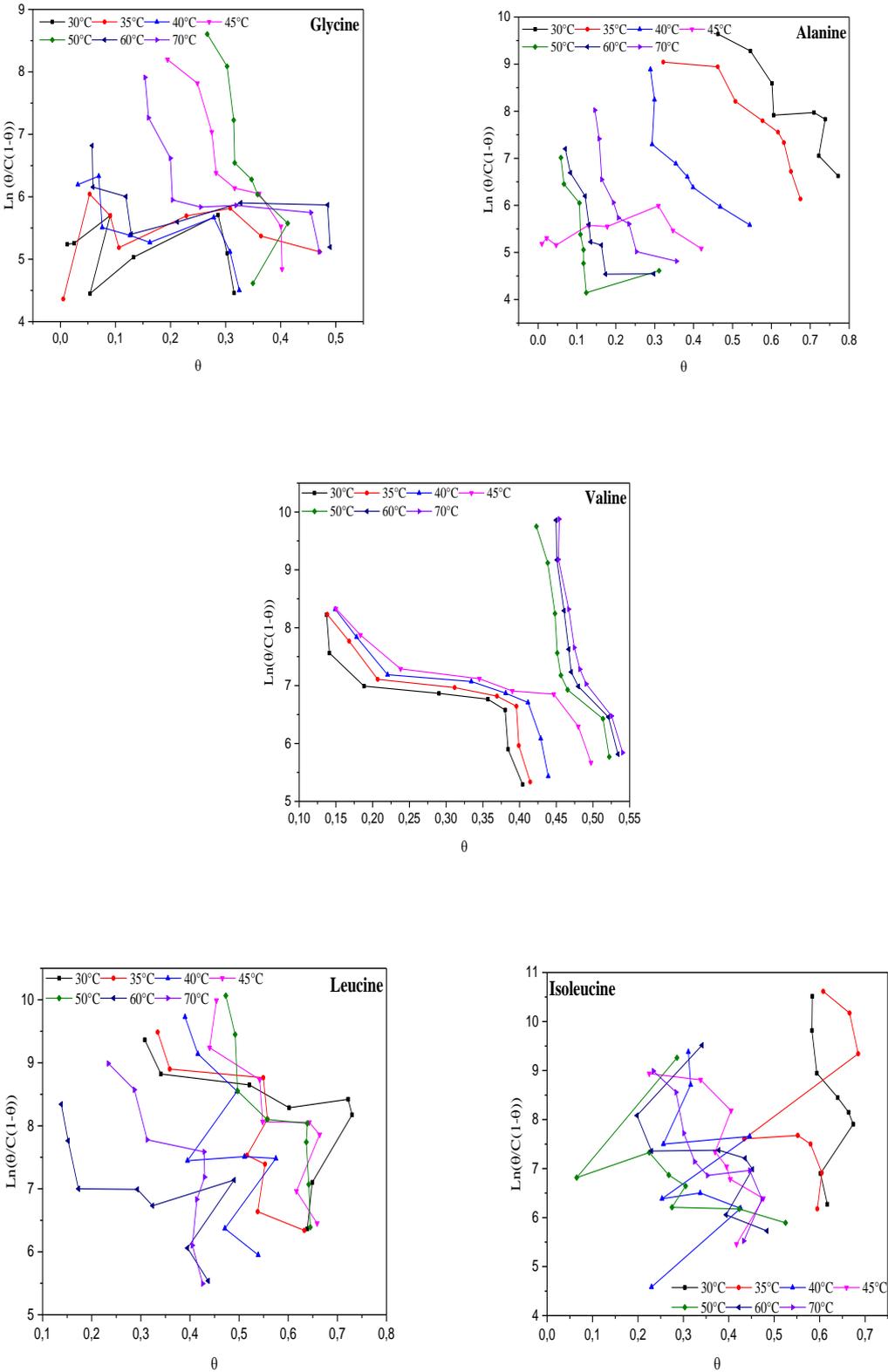


Figure 4.21. Isotherme d'adsorption de *Frumkin* de l'acier DC06EK dans $H_2SO_4(0.1M)$ en présence de *Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine*, à différentes températures.

Chap.4.B.e. Détermination de ΔH_{ads} et ΔS_{ads}

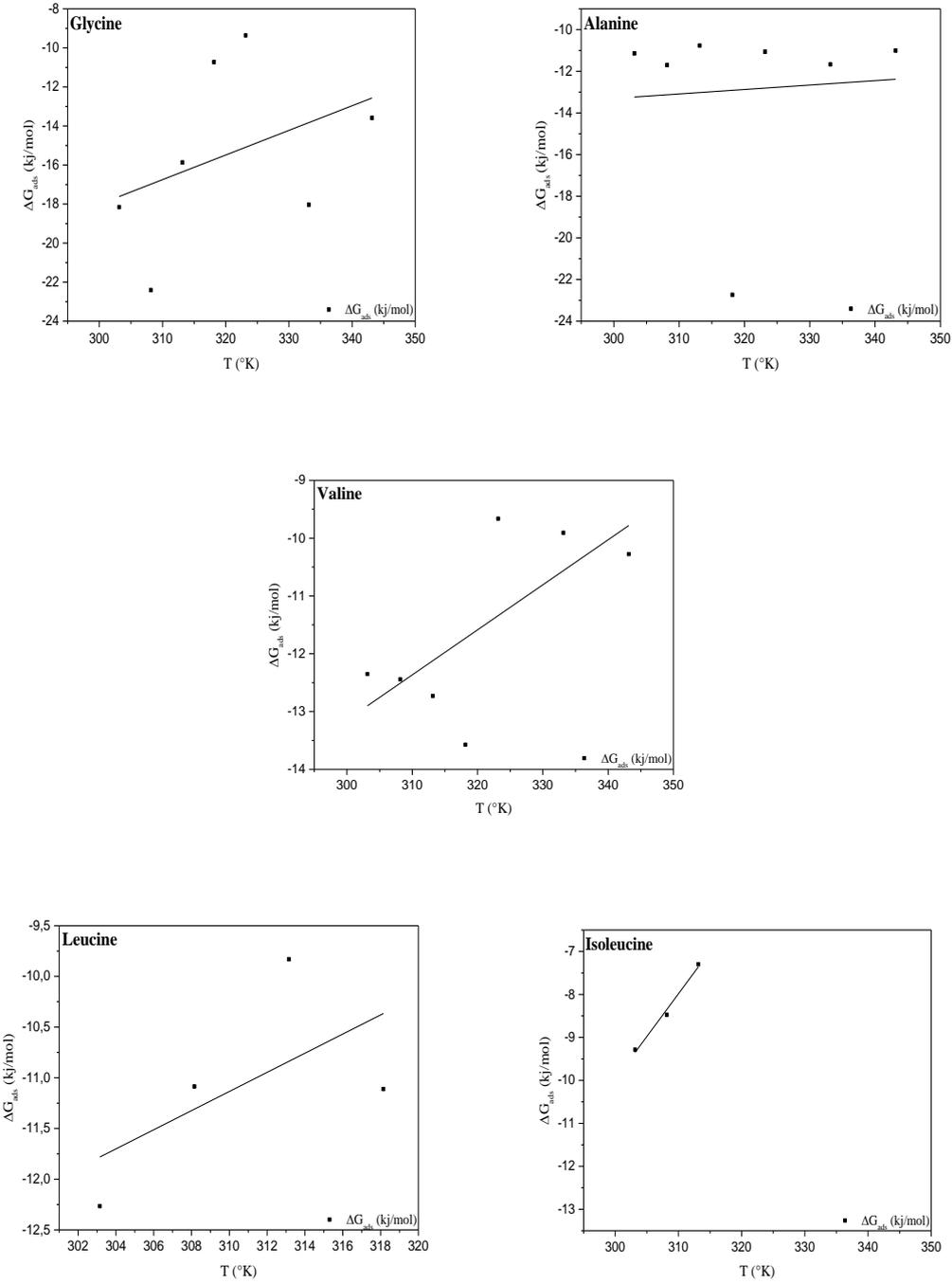


Figure 4.22. Variation de (ΔG_{ads}) en fonction de la température en présence de *Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine*.

Chap.4.B.f. Energie d'activation (Ea)

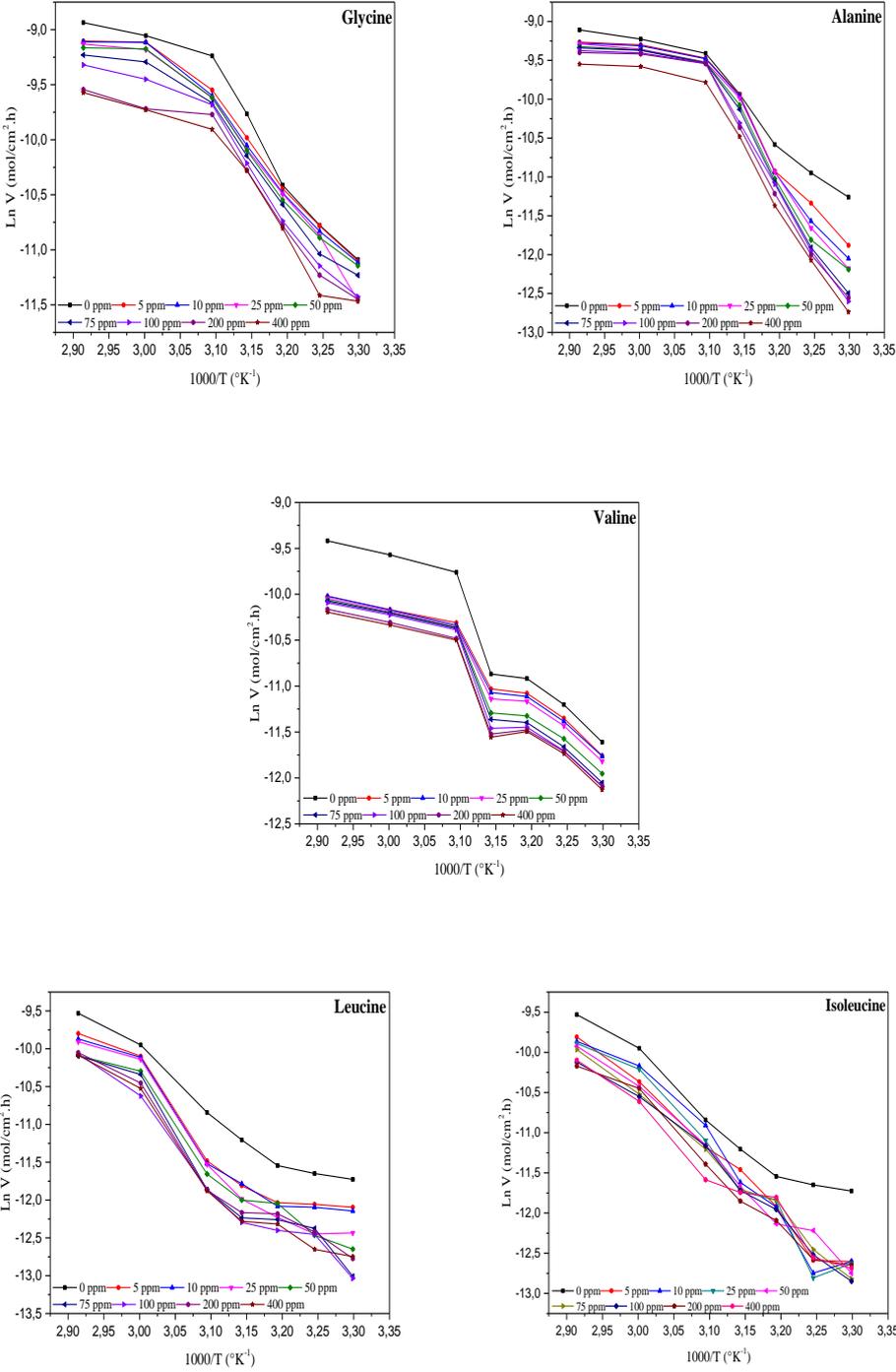
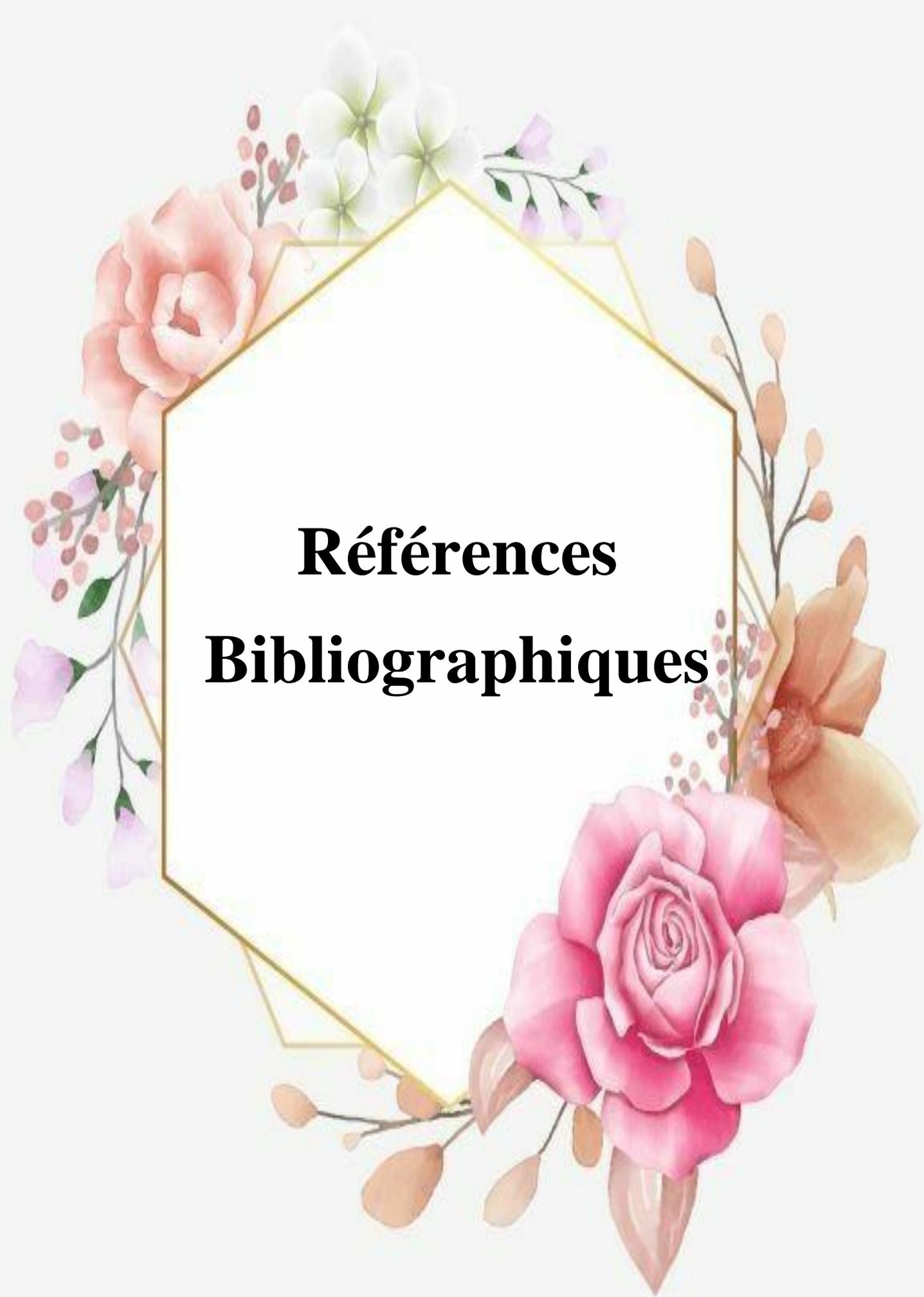


Figure 4.23. Variation du logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de température de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine.



**Références
Bibliographiques**

- [1] J.Benard, A.Michel, J.Philibert, J.Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs(1969).
- [2] NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*,4(1965)79
- [3] R.Annand, R.Hurd, N.Hacherman, *J.Electrochem.Soc.*112(1965)138.
- [4] B. Ehresmann, B. Martin, A.H.C. Horns, T. Clark, *Journal of Molecular Modelling*, 9, 342- 347, **2003**.
- [5] Z.Choukria, mémoire de master, Université de Tlemcen, Algérie, **2013**.
- [6] B.Mezhohd, mémoire de magister, Université de constantine, Algérie, **2011**.
- [7] L.Djoughri, K.Titouah, mémoire de master, Université de Bejaia, Algérie, **2018**.
- [8] F.Boumégnet, D.Iabbassem, mémoire de master, Université de Bejaia, Algérie**2017**.
- [9] M.Chadouli, W.Adelahine, mémoire de master, Université de Khemis Miliana, Algérie, **2019**.
- [10] F.Goudjl, S.Zaitri, mémoire de master, Université de Bejaia, Algérie,**2020**.
- [11] H.Debabi, thèsedoctorat, Université de Sétif, Algérie, **2018**.
- [12] M.Lalaoui, F.Aouameur, mémoire de master, Université de Khemis Miliana, **2019**.
- [13] M.Charef, mémoire de magister, Université de Boumerdes, Algérie, **2000**.
- [14] I. BOUALI, thèse de doctorat, Université de France, **2018**.
- [15] J.Barralis et G. Maeder, 5eme édition, Nathan ,**1990**.
- [16] I. Uhlig, *Corrosion et Protection*, DUNOD, **1970**.
- [17] F.Khoukhi, mémoire de magister, Université de Boumerdes, Algérie, **2008**.
- [18] S. Boudries et A. trabelsi, mémoire de master, Université de Bejaia, Algérie, **2017**.
- [19] C. Zenasi, Mémoire de master, Université de Tlemcen, Algérie, **2013**.
- [20] S. ARRHÉNIUS, *Z. Phys. Chem.* 4, 226, **1889**.
- [21] H. Hamani, Thèse de doctorat, Université de Setif, Algérie, **2015**.
- [22] Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption surface area and porosity*. USA: Academic Press; **1982**.
- [23] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1277 - 1288, **2009**.
- [24] L. Stryer, "Biochemistry", 3 édition, W. H Freeman and company, New York, **1988**.
- [25] Adrien Melquionde, Thèse de Doctorat, l'université Paris 7, **2007**.
- [26] R. Srinivasan and G. Rose. *PNAS*, , 96, 14258-14263.**1999**
- [27] Bernad. Sablonnière, *Biochimie et Biologie moléculaire*,**2006**.
- [28] NeilCampbell, Jane Reece, *Biologie*, 7eme édition ; (ed) perrson,Paris,**2007**.
- [29] Pipek and P.Z.Mezey, *J. Chem. Phys.* 4916-4926, 90, **1989**.
- [30] S.GOWRI et all..*Eur.Chem.Bull.*,1(11),470-476, **2012**.
- [31] Z. Boudjemaa, S.Ouadah, Mémoire de master, Université de KhemisMiliana, Algérie, **2017**.
- [32] M. Chaouchi, Mémoire de master, Université de Blida, Algérie, **2017**.
- [33] I. Bakiri, A.Hafifi, Mémoire de master, Université de Khemis Miliana, Algérie, **2016**.
- [34] Renée Paugam, *Master de Chimie, ORSAY*,p. 1-14,**2008**.
- [35] F. Bouklihacene, Thèse de doctorat, université de Tlemcen, Algérie,**2016**.
- [36] D.Berbouche, Mémoire de Master, université de Biskra, Algérie, **2013-2014**.

- [37] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.* 762, **2006**.
- [38] M. Orio, Thèse de doctorat, Université de France, **2007**.
- [39] M. Medjdoub, Thèse de doctorat, université de Tlemcen, Algérie, **2011-2012**.
- [40] D. Schneider ET C. L. Schmidt, *Biochim. Biophys. Acta.* 1710, 1 **2005**.
- [41] L. M. Hunsicker-Wang, A. Heine, Y. Chen, E. P. Luna, T. Todaro, Y. M. Zhang, P. A. Williams, D. E. McRee, J. Hirst, D. Stout, et J. A. Fee, *Biochemistry* 42, 7303, **2003**.
- [42] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [43] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereo selection*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1975**.
- [44] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, **3533**.
- [45] R. G. Parr, W. Wang, *Density Theory for atoms and Molecules*, Oxford.
- [46] Doucet, J.P. Weber, *J. Computer-aided molecular design: Theory and applications*, Academic Press, London, **1996**, 266
- [47] W. VanGunsteren, H. J Berendsen, *C. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, 992. **1990**.
- [48] A. ZEKRI, Thèse de doctorat, université de Biskra, Algérie, **2021**.
- [49] C.K. Skylaris, thèse de doctorat, *The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry*, université de Cambridge, (**1999**).
- [50] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.* 762, **2006**.
- [51] J. Pipek and P. Z. Mezey, *J. Chem. Phys.* 4916-4926, 90, **1989**.
- [52] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 3, 343, **1864**.
- [53] F. Basolo, Benjamin, p. et R. C. Johnson, *The Chemistry of Metal complexes*, 8, **1964**.
- [54] Keskioglu, A.B. Gunduzalp, S. Cete, F. Hamurcu, B. Erk, *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 634. **2008**.
- [55] G. Puthilibai, S. Vasudevan, S.K. Rani, G. Rajagopal, *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, 796, **2009**.
- [56] D. Sadouki, D. Tetbirt, Mémoire de master, Université de Khemis Miliana, **2019**.
- [57] L. Touafri. Thèse de doctorat, université de tizi-ouzou, algérie, **2010**.

Tableau 1.1. Principaux facteurs de corrosion ^[12]	6
Tableau 2.1. Codage des acides aminés naturels ^[24]	17
Tableau 2.2. Acides aminés essentiels et non essentiels ^[25]	18
Tableau 2.3. les Constantes caractéristiques des différents acides aminés ^[27]	23
Tableau 2.4. Les rôles biologiques des acides aminés ^[26]	24
Tableau 2.5. Les différentes techniques utilisées dans l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des acides aminés, particulièrement à chaîne latérale hydrocarbonée, pour différents métaux et dans de divers milieux corrosifs ^[29]	27
Tableau 2.6. Quelques caractéristiques physico-chimiques des acides aminés neutres à chaîne latérale hydrocarbonée ^[30, 31,32]	28
Tableau 4.1. Valeurs de pHi des acides aminés et leur solubilité en fonction du pH à 25°C.....	42
Tableau 4.2. Valeur en % de différentes formes de Gly en fonction du pH à 25°C.....	43
Tableau 4.3. Valeur en % de différentes formes de Ala en fonction du pH à 25°C.....	43
Tableau 4.4. Valeur en % de différentes formes de Val en fonction du pH à 25°C.....	44
Tableau 4.5. Valeur en % de différentes formes de Leu en fonction du pH à 25°C.....	44
Tableau 4.6. Valeur en % de différentes formes d' Ile en fonction du pH à 25°C.....	45
Tableau 4.7. Les paramètres quantiques de Gly sous ses différentes formes : neutre, Protonée et Déprotonée.....	47
Tableau 4.8. Les paramètres quantiques d' Ala sous ses différentes formes : neutre, Protonée et Déprotonée.....	49
Tableau 4.9. Les paramètres quantiques de Val sous ses différentes formes : neutre, Protonée et Déprotonée.....	50
Tableau 4.10. Les paramètres quantiques de Leu sous ses différentes formes : neutre, Protonée et Déprotonée.....	52
Tableau 4.11. Les paramètres quantiques d' Ile sous ses différentes formes: neutre, Protonée et Déprotonée.....	53
Tableau 4.12. Les paramètres quantiques des acides aminées en formes (protonée, déprotonée, zwitterionique).....	55
Tableau 4.13. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la glycine pour différentes températures ^[30]	57
Tableau 4.14. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'alanine pour différentes températures ^[30]	57
Tableau 4.15. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la valine	

pour différentes températures ^[31]	58
Tableau 4.16. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la leucine pour différentes températures ^[32]	58
Tableau 4.17. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'isoleucine pour différentes températures ^[32]	59
Tableau 4.18. Évolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de la glycine ^[30]	60
Tableau 4.19. Évolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de l'alanine ^[30]	60
Tableau 4.20. Évolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de la valine ^[31]	61
Tableau 4.21. Évolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de la leucine ^[32]	61
Tableau 4.22. Évolution de taux de recouvrement en fonction de températures et pour différentes concentrations de l'isoleucine ^[32]	62
Tableau 4.23. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs la glycine, à différentes températures.....	64
Tableau 4.24. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs l'alanine, à différentes températures.....	65
Tableau 4.25. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs la valine, à différentes températures.....	65
Tableau 4.26. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs la leucine, à différentes températures.....	66
Tableau 4.27. Valeurs des pentes de Langmuir et les coefficients de détermination (R^2) de différents modèles d'isothermes d'adsorption, relatifs l'alanine, à différentes températures.....	66
Tableau 4.28. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la glycine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, dans H_2SO_4 (0,1 M) à différentes températures.....	67
Tableau 4.29. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'alanine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.....	68
Tableau 4.30. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la valine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.....	68
Tableau 4.31. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la leucine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.....	69

Tableau 4.32. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'isoleucine au cours de l'inhibition de la corrosion acide de l'acier, à différentes températures.....	69
Tableau 4.33. Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) en absence et présence de différentes concentrations de Gly, Ala, Val, Leu, Ile	70
Tableau 4.34. Comparaison entre les valeurs de Taux de recouvrement, obtenues par méthode gravimétrique, des acides aminés hydrocarbonés, à température 30°C.....	71
Tableau 4.35. Corrélation entre les résultats de DFT (forme protonée) et les résultats expérimentaux à 30°C des acides aminées.....	72

Figure 1.1. Forme de corrosion : (a) Corrosion localisée, (b) Corrosion généralisée ^[9]	5
Figure 1.2. Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C ^[12]	7
Figure 1.3. Classement des inhibiteurs de corrosion ^[12]	9
Figure 1.4. Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux ^[19]	11
Figure 1.5. Les types d'isothermes d'adsorption ^[22]	14
Figure 2.1. La structure d'un acide aminé ^[24]	17
Figure 2.2. Les acides aminés aliphatiques hydrocarbonés neutres ^[27]	19
Figure 2.3. Les acides aminés aliphatiques hydroxylés ^[27]	19
Figure 2.4. Les acides aminés aliphatiques acides et amides ^[27]	19
Figure 2.5. Les acides aminés aliphatiques basiques ^[27]	20
Figure 2.6. Les acides aminés aliphatiques soufrés ^[27]	20
Figure 2.7. Les acides aminés aromatiques ^[27]	21
Figure 2.8. Les acides aminés cycliques ^[27]	21
Figure 2.9. Le caractère ionique des acides aminés ^[27]	22
Figure 4.1. La solubilité des acides aminés en fonction des valeurs du pH à 25°C.....	41
Figure 4.2. Diagramme de prédominance de différentes formes de Gly en fonction du pH à 25°C..	a
Figure 4.3. Diagramme de prédominance de différentes formes de Ala en fonction du pH à 25°C...	a
Figure 4.4. Diagramme de prédominance de différentes formes de Val en fonction du pH à 25°C...	a
Figure 4.5. Diagramme de prédominance de différentes formes de Leu en fonction du pH à 25°C..	b
Figure 4.6. Diagramme de prédominance de différentes formes de Ile en fonction du pH à 25°C...	b
Figure 4.7. Structures optimisées de Gly dans ses différentes formes a : zwétéronique (neutre), b: protonée, c: déprotonée.....	46
Figure 4.8. Les structures électro-énergétiques de Gly et les moments dipolaires dans la phase liquide. a: zwétéronique (neutre), b:protonée,c :déprotonée.....	47
Figure 4.9. Structures optimisées de l' Ala dans ses différentes formes a : zwétéronique (neutre), b : protonée, c : déprotonée.....	48
Figure 4.10. Les structures électro-énergétiques de l' Ala et les moments dipolaires : a: zwétéronique (neutre), b:protonée, c :déprotonée.....	48
Figure 4.11. Structures optimisées de Val dans ses différentes formes a : zwétéronique (neutre) ,b : protonée, c : déprotonée.....	49

Figure 4.12. Les structures électro-énergétiques de Val et les moments dipolaires :a: zwétéronique (neutre),b:protonée,c :déprotonée.....	50
Figure 4.13. Structures optimisées de Leu dans ses différentes formes a : zwétéronique (neutre), b : protonée, c : déprotonée.....	51
Figure 4.14. Les structures électro-énergétiques de Leu et les moments dipolaires : a: zwétéronique (neutre), b:protonée, c:déprotonée	51
Figure 4.15. Structures optimisées d' Ile dans ses différentes formes a : zwétéronique (neutre), b : protonée, c : déprotonée.....	52
Figure 4.16. Les structures électro-énergétiques de Ile et les moments dipolaires :a: zwétéronique (neutre) ,b: protonée, c :déprotonée.....	53
Figure 4.17. La variation de taux de recouvrement en fonction de différentes concentrations de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine pour différentes températures.....	59
Figure 4.18. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) en présence de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine	c
Figure 4.19. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) en présence de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine	d
Figure 4.20. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) en présence de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine	e
Figure 4.21. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) en présence de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine	f
Figure 4.22. Variation de(ΔG° ads)en fonction de la température en présence de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine	g
Figure 4.23. Variation du logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de température de Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine	h

Q_{ads}	La chaleur d'adsorption
E_a	l'énergie d'activation
C_{inh}	concentration en inhibiteur
θ	Taux de recouvrement
<i>Gly</i>	Glycine
<i>Ala</i>	Alanine
<i>Val</i>	Valine
<i>Leu</i>	Leucine
<i>Ile</i>	Isoleucine
$\rho(r)$	densité électronique
ψ	la fonction d'onde
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
M	Moment dipolaire (D)
D	Debye
I	Potentiel d'ionisation (eV)
S	Mollesse (eV)
ΔN	Fraction d'électrons transférés (eV)
ΔE	Energie gap (eV)
N	Indice de nucléophilie globale (eV)
σ	la mollesse globale (eV)
ω	l'indice global d'électrophile (eV)
A	L'affinité électronique (eV)
μ	potentiel chimique (eV)
η	la dureté (eV)
χ	Electronégativité (eV)
TCT	Tétracyanoéthylène
eV	Electron volt
FMO	Orbitales moléculaires frontières.
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases.
HF	Hartree-fock.
ΔG_{ads}	l'enthalpie libre d'adsorption

ΔH_{ads}	L'enthalpie d'adsorption
ΔS_{ads}	L'entropie d'adsorption
MM	Mécanique moléculaire
OM	Orbitales moléculaires
pH	Potentiel hydrogène
QM	Mécanique quantique