جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES



***N° d'Ordre* : 19/2021**

Formation Doctorale : RNE2D

Discipline : Chimie

***Spécialité :* Chimie physique appliquée**

***Laboratoire :* d'ingénierie des matériaux organométalliques, moléculaires et de l'environnement (LIMOME)**

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

SAADY Asmae

Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire par de nouveaux composés organiques à base d'aniline, d'indanone et d'imidazopyridine : Etude expérimentale et théorique

Soutenue le 03 /04 / 2021 devant le jury composé de :

Pr. Belkheir HAMMOUTI	Faculté des sciences- Oujda	***Président***
Pr. Mouhcine SFAIRA	Faculté des Sciences - Fès	***Rapporteur***
Pr. Abdelouahad AOUNITI	Faculté des sciences -Oujda	***Rapporteur***
Pr. Ahmed CHETOUANI	CRMEF- Oujda	***Rapporteur***
Pr. Zakia RAIS	Faculté des Sciences - Fès	***Examinatrice***
Pr. Taoufiq SAFFAJ	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	**Examinateur**
Pr. Abdelkader ZARROUK	Faculté des Sciences - Rabat	**Examinateur**
Pr. Tarik AINANE	EST -khenifra	**Examinateur**
Pr. Mustapha TALEB	Faculté des Sciences - Fès	**Directeur de thèse**
Pr. Abdel moula EL BIACHE	Faculté des Sciences - Fès	**Co-Directeur de thèse**

Année universitaire : 2020-2021

RESUME

L'étude de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation grandissante des métaux et alliages dans la vie moderne. En effet, l'inhibition de la corrosion représente de véritables enjeux économiques, sécuritaires et scientifiques. Le recours aux inhibiteurs de corrosion de type organique constitue un outil de choix pour lutter contre ce phénomène en raison de leur efficacité élevée même à faibles concentrations, et pour des raisons d'écotoxicité.

Ce travail de thèse a pour double objectifs. D'une part, il s'agit d'évaluer la performance de trois séries de composés organiques respectivement à base d'aniline, d'imidazopyridine et d'indanone en termes d'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide HCl 1M. À noter qu'à notre connaissance aucune étude n'a été entrepris auparavant sur les dérivés d'indanones dans le domaine de la corrosion. D'autre part, nous envisagerons apporter une explication approfondie au mécanisme d'inhibition de ces composés en faisant appel à l'approche quantique.

Pour répondre à ces objectifs, nous nous sommes servis des techniques électrochimiques stationnaire et transitoire, couplées à la méthode gravimétrique. Des études théoriques complémentaires ont été entreprises pour l'ensemble des molécules étudiées en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p), la méthode QSAR et la simulation de dynamique moléculaire. Notons que le calcul théorique a été également effectué sur les différentes formes protonées envisageables en milieu acide en vue de bien appréhender le mécanisme d'inhibition.

Les différentes techniques expérimentales utilisées montrent que les composés étudiés présentent d'excellentes propriétés inhibitrices contre la corrosion de l'acier utilisé en milieu acide chlorhydrique molaire. L'ajustement des spectres d'impédance par un circuit électrique équivalent permet de modéliser les phénomènes qui s'y produisent à l'interface en présence des inhibiteurs étudiés, et d'extraire les paramètres électrochimiques décrivant le processus d'inhibition. Également, La nature de ces inhibiteurs a été déterminée en faisant appel aux courbes de polarisation. En outre, l'évaluation de l'effet de la température et du temps d'immersion nous a permis d'avoir respectivement des renseignements sur la nature d'interaction métal-inhibiteur, et sur la stabilité de la couche inhibitrice formée en présence des différents composés étudiés.

L'étude quantique au niveau DFT nous a permis d'identifier pour chaque série de molécules les descripteurs quantiques liés au processus d'inhibition, ainsi que les sites actifs responsables de l'inhibition. Également, la simulation de dynamique moléculaire (SDM) nous a permis d'apporter des éléments de réponse sur la nature d'interaction des molécules inhibitrices avec la surface de métal. Par ailleurs, des modèles mathématiques ont été proposés pour relier l'efficacité inhibitrice de ces composés à leurs descripteurs quantiques en utilisant l'approche QSAR.

Mots Clés : Corrosion, Inhibition, Acier doux, Indanone, Aniline, Imidazopyridine, Polarisation, impédance, DFT, QSAR.

ABSTRACT

Nowadays, the study of corrosion has taken a great amount of importance given the fact the increasing use of metals and alloys in modern life. Indeed, the inhibition of corrosion represents real economic challenges, security and scientific issues. The use of organic corrosion inhibitors is a tool of choice to fight against this phenomenon because of its high efficiency even at low concentrations, and for reasons of Ecotoxicity.

The research under work has a double objective. On the one hand, the performance of three series of organic compounds based on aniline, imidazopyridine and indanone in terms of corrosion inhibition of a mild steel in an acidic 1M HCl medium is evaluated. Bearing in mind that no study was conducted previously on indanone derivatives in the field of corrosion. On the other hand, we will consider providing a thorough explanation of the inhibition mechanism of these compounds using the quantum approach.

To meet these objectives, we used both stationary and transient electrochemical techniques, coupled with the gravimetric method. Complementary theoretical studies were undertaken for all the molecules studied using the DFT/B3LYP/6-31G (d, p) method, the QSAR method and molecular dynamics simulation. Noting that the theoretical calculation was done on the different protonated forms that can be envisaged in an acidic medium in order to understand the inhibition mechanism.

The various experimental techniques used show that the compounds studied have excellent corrosion-inhibiting properties against the corrosion of steel used in molar hydrochloric acid medium. The adjustment of the impedance spectra by an equivalent electrical circuit makes it possible to model the phenomena occurring at the interface in the presence of the studied inhibitors, and to extract the electrochemical parameters describing the inhibition process. Additionally, the nature of these inhibitors was determined using polarization curves. Moreover, the evaluation of the effect of temperature and immersion time allowed us to have information on the nature of metal-inhibitor interaction, and on the stability of the inhibiting layer formed in the presence of the different compounds studied.

The quantum study at the DFT level allowed us to identify for each series of molecules the quantum descriptors related to the inhibition process, as well as the active sites responsible for inhibition. In addition, the simulation of molecular dynamics (MDS) has allowed us to provide answers on the nature of interaction of the inhibitory molecules with the metal surface. Besides, mathematical models that were proposed to link the inhibitory efficacy of these compounds to their quantum descriptors using the QSAR approach.

Keywords: Corrosion, inhibition, mild steel, indanone, aniline, imidazopyridine, polarization, impedance, DFT, QSAR.

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut…

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance…

Aussi, c'est tout simplement que Je dédie cette thèse…

A Mes très chers parents : Ahmed Cherif, Zahra

Aucune phrase, aucun mot ne saurait exprimer à sa juste valeur le respect et l'amour que je vous porte.

Vous m'avez entouré d'une grande affection, et vous avez été toujours pour moi un grand support dans mes moments les plus difficiles.

Sans vos précieux conseils, vos prières, votre générosité et votre dévouement,

Je n'aurais pu surmonter le stress de ces longues années d'étude.

Vous m'avez apporté toute la tendresse et l'affection dont j'ai eu besoin.

Vous avez veillé sur mon éducation avec le plus grand soin.

A travers ce modeste travail, je vous remercie et prie dieu le tout puissant

Sans vous je ne suis rien. Je vous dois tout

A mes très chères sœurs : Lamaie, Kaoutar, Ikram, khadija et mes frères Mohammed, Kamal, Omar ainsi que mes petits neveux Mohammed Taha et israe

Aucune dédicace ne pourrait traduire ma gratitude et ma profonde reconnaissance et mon amour. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon respect et mon amour éternel.

A mes très chers amis

Vous trouverez ici l'expression de mes sentiments les plus sincères. Avec tout mon amour, je vous souhaite un avenir souriant.

A toute la famille, ainsi que toutes mes tantes, oncles, cousins et cousines.

A tous mes enseignants et tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser cette

recherche scientifique.

ASMAE SAADY

Remerciements

Je remercie, en premier lieu, Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée pour terminer ce projet de thèse.

Ecrire cette première page c'est le moment que tout doctorant attend. Pour moi ce n'est pas le point final de la rédaction, cette page représente une méditation sur une période de vie riche en évènements scientifiques et culturels.

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'ingénierie des matériaux organométalliques, moléculaires et de l'environnement (LIMOME) sous la direction du professeur **Mustapha TALEB.**

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, Professeur **Mustapha TALEB**, de m'avoir donné l'opportunité de participer à un projet scientifique très intéressant, mais aussi et surtout pour la force et la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce travail. Je le remercie également pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, ses connaissances et ses discussions constructives dans le domaine de la corrosion. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir aidée tout au long des années de la thèse.

Mes plus sincères remerciements à mon Co-encadrant Professeur **Abdelmoula EL BIACHE,** d'avoir accepté de prendre aussi en charge l'encadrement de ma recherche. Je le remercie également de m'avoir toujours conseillée et de me faire bénéficier de ses connaissances et de ses expériences.

J'exprime mon estime et mes remerciements aux honorables membres de jury :

Je remercie également le professeur **Belkheir HAMMOUTI** de la Faculté des sciences université Mohamed Premier-Oujda, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma thèse, Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Monsieur **Mouhcine SFAIRA**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse, aussi je le remercie chaleureusement pour le temps qu'il a consacré en tant que rapporteur à l'examen de ce travail, et pour ses remarques pertinentes et précieuses.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Abdelouahad AOUNITI** professeur de la Faculté des sciences université Mohamed Premier-Oujda, de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury, afin d'apporter son avis sur ce travail.

Je tiens à remercier au même titre le Pr. **Ahmed CHETOUANI**, du Centre régional des métiers et de l'éducation nationale et de formation-Oujda, d'avoir accepté de participer au

Remerciements

jury de thèse en tant que rapporteur, et pour ses remarques fort intéressantes. Qu'il trouve ici le témoignage de mon respect.

Mes sincères remerciement s'adressent également à Madame Zakia **RAIS,** Professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz- fès, d'avoir accepté de siéger à ce jury en tant qu'examinatrice. Ses commentaires, ses suggestions ainsi que les différents échanges que nous avons eu m'ont été d'une grande aide pour la finalisation de ce travail.

J'adresse également mes vifs et sincères remerciements au professeur **Abdelkader ZARROUK** de la faculté des sciences de Rabat, pour leur aide, pour les analyses et les tests réalisés dans leurs unités de recherches, et pour leur disponibilité dans le domaine de la corrosion, également je le remercie pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je remercie également le professeur **Taoufiq SAFFAJ** pour avoir accepté d'être examinateur de ce manuscrit, pour leurs remarques et leurs questions, pertinentes et enrichissantes.

Je remercie chaleureusement le professeur **Tarik AINANE**, de l'école supérieure de technologie de khenifra, pour m'avoir honoré en acceptant de faire partie de ce jury, et d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je le remercie encore pour ses conseils et ses remarques intéressantes.

Un merci particulier au docteur Khadija Ismaily Alaoui pour son aide précieuse, et pour les remarques pertinentes qu'elle m'adressé lors de la réalisation de ce travail.

Je remercie également très chaleureusement tous les membres du laboratoire pour leurs sympathies, leurs aides et leur disponibilité. Grâce à vous tous, je garde un très bon souvenir de mon séjour au laboratoire.

Un grand merci à mes parents, pour leur soutien, leurs encouragements et tout ce qu'ils m'ont apporté tout au long de mon doctorat.

Au cours de ma thèse j'ai eu la chance et le plaisir de rencontrer des personnes formidables qui sont devenues au fil du temps des amis, je tiens à les remercier chaleureusement. Et un grand merci à toute personne qui a contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.

A la fin, je ne peux que remercier ma mère et mon père, sans qui tout cela n'aurait jamais été possible, et qui m'ont éduqué, soutenu, encouragé et motivé depuis ma naissance.

Table de matiére

RESUME i
ABSTRACT II
DEDICACE III
REMERCIEMENT IV
LISTE DES ABREVIATIONS IX
LISTE DES FIGURES XI
LISTE DES TABLEAUX XI
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES 5
I-Generalites sur la corrosion des metaux et les moyens de protection 6
I.1. La problématique **6**
I.2. Définition de la corrosion **6**
I.3.Différents modes de corrosion **7**
I.3.1. Corrosion électrochimique **7**
I.3.2. Corrosion chimique **7**
I.3.3. Corrosion biochimique (corrosion bactérienne) **8**
I.4. Différentes formes de corrosion **8**
I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée **8**
I.4.2. Corrosion localisée **8**
I.5. Lutte contre la corrosion **9**
I.5.1. Protection par inhibition **9**
I.5.2. Définition d'un inhibiteur **10**
I.5.3. Caractéristiques d'un inhibiteur **10**
I.5.4. Les classes des inhibiteurs **10**
I.5.4.1. Les inhibiteurs organiques **11**
I.5.4.2. Les inhibiteurs inorganiques **11**
I.6. Mécanismes d'action électrochimique **11**
I.6.1. Les inhibiteurs anodiques **12**
I.6.2. Les inhibiteurs cathodiques **12**
I.6.3. Les inhibiteurs mixtes **12**
I.7. Mécanismes d'action interfacial **12**
I.7.1. Par adsorption **13**
I.7.1.1. Adsorption physique (Physisorption) **13**
I.7.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption) **13**
I.7.2. Par passivation **14**
I.7.3. Par précipitation **14**
I.8. Etudes des isothermes d'adsorption **14**
I.8.1. Isotherme de Langmuir **15**
I.8.2. Isotherme de Temkin **15**
I.8.3. Isotherme de Frumkin **15**
I.8.4. Isotherme de Flory-Huggins **16**
I.8.5. Isotherme de Freundlich **16**
I.8.6. Isotherme d'El-Awady **17**
I.9. Les facteurs influençant la corrosion **17**
II. Revue bibliographique sur les composés hétérocycliques utilisés comme inhibiteurs avec les métaux dans les milieux acides. 17
II.1. Introduction **17**
II.2. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide **18**
II.3. Etude bibliographie des dérivés d'aniline, d'imidazopyridine et d'indanone : **22**

Table de matiére

Références Bibliographiques **28**
CHAPITRE II : METHODES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES **28**
I. Introduction **29**
II. Description du matériel et dispositifs expérimentaux 29
II.1. Choix des matériaux **29**
II.2. Préparation des échantillons **29**
II.3. Milieu électrolytique **30**
III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion 30
III.1. Introduction **30**
III.2. Méthode gravimétrique **31**
III.3. Techniques électrochimiques pour l'étude de la corrosion **31**
III.3.1. Dispositif éxpérimental **31**
III.3.2. Conditions opératoire d'enregistrement les paramétres électrochimiques **33**
III.3.3. Techniques stationnaires **33**
III.3.3.1. Mesure de potentiel de corrosion (potentiel libre) **33**
III.3.3.2. Courbe de polarisation (I.E) : Droites de Tafel **34**
III.3.3.2.1. Principe de la méthode **34**
III.3.3.2.2. Courbes de polarisation **34**
A- La surtension électrochimique **34**
B - La Cinétique de transfert de charge **35**
C- Détermination de **icorr** graphiquement **36**
III.3.3.3. Méthode de résistance de polarisation linéaire (RPL) **37**
III.3.3.4. Les inconvénients des techniques stationnaires **38**
III.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) **38**
III.3.4.1. Principe de fonctionnement **39**
III.3.4.2. Représentation graphique de l'impédance **41**
III.3.4.3. Modélisation par des circuits électriques équivalents (CEE) **42**
III.3.4.4. Les avantages et les inconvenients de la technique SIE **43**
III.4. Techniques d'analyses de surface **44**
III.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX). **44**
III.4.2. La spectroscopie d'absorption ultra-violet visible (UV-Vis) **45**
IV. Méthodologie quantique **45**
IV.1. L'inhibition de la corrosion par les méthodes quantiques **46**
IV.2. Généralités sur la modélisation moléculaire **46**
IV.2.1. Equation de schrödinger **46**
IV.3. Approximation de Born-Oppenheimer **48**
IV.4.1. Théorie des orbitales moléculaires frontières **49**
IV.4.2. Les Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT **49**
IV.4.3. Les descripteurs locaux de réactivités **51**
V. Modélisation QSAR **52**
VI. Simulations de la dynamique moléculaire (SDM) **52**
références bibliographiques **53**
Chapitre III : Etude de l'effet inhibiteur des dérivés d'aniline (M1, M2 et M3) vis-à-vis la corrosion d'un acier doux : Approche expérimentale et théorique (DFT). **55**
I. Introduction **56**
partie.1 : II. effet du pouvoir inhibiteur des derives d'aniline sur l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire. **57**

Table de matiére

II.1. Effet de concentration des dérivés d'aniline **57**
II.1.1. Méthode gravimétrique **57**
II.1.2. Détermination du pouvoir protecteur optimal des anilines par la méthode électrochimique stationnaire. **58**
II.1.2.1. Paramètres électrochimiques issus de la méthode de Tafel **58**
II.1.2.2. Contrôle de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par les dérivés d'aniline par des méthodes transitoires **62**
II.1.2.2.1. Protocole expérimental **62**
II.1.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) **62**
II.1.2.2.3. Modèle proposé à l'interface électrochimique **67**
II.1.2.2.4. Les diagrammes de Nyquist dans le plan de Bode **68**
II.1.2.3. Comparaison de l'action inhibitrice des trois anilines en milieu HCl **71**
II.2. Effet de la température sur les dérivés d'aniline **72**
II.3. Paramètres thermodynamiques d'activation **73**
II.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption **76**
Partie.2 : III. Corrélation entre les indices quantiques et l'efficacité inhibitrices des molécules étudiées **79**
III.1. Le modèle utilisé **79**
III.2. Résultats et Discussions **80**
III.2.1. Protonation des dérivés d'aniline en milieu acide **80**
III.2.2. Analyse énergétique des formes neutres et protonées des dérivés d'aniline **81**
III.2.3. Analyse structurale des dérivés d'aniline pour la forme neutre **83**
III.2.4. Analyse structurale des dérivés d'aniline à l'état protonée **85**
III.2.5. Les paramètres chimiques quantiques calculés pour les dérivés d'aniline à l'état neutre et protoné **86**
III.2.6. Distribution de la densité électronique totale et potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour les molécules étudiées à l'état neutre **88**
III.2.7. La distribution des densités électroniques HOMO et LUMO à l'état protonée **90**
III.2.8. Réactivité chimique locale pour les dérivés étudiés **92**
III.2.8.1. Pour les molécules à l'état neutre **92**
III.2.8.2. Pour les molécules à l'état protoné **94**
Chapitre IV : Effet inhibiteur d'une série des imidazopyridines N-substituées sur la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M, (étude électrochimique et approche quantique (DFT, SDM) **101**
Partie.1 : I. etude du pouvoir inhibiteur de l'imidazo [4,5-b] pyridine de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique. **102**
I.1.Introduction **102**
II.1. Effet de la concentration de dérivéd'imidazo [4,5-b] pyridines **104**
II.1.1. Etudes électrochimiques **104**
II.1.1.1. Courbes de polarisation (méthode électrochimique stationnaire) **104**
II.1.1.2. Résistance de polarisation linéaire **107**
II.1.1.3. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode transitoire) **109**
II.1.1.3.1. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist **109**
II.1.1.3.3. Circuits électriques équivalents pour la modélisation de l'interface **111**
II.1.1.3.3. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de bode **117**
II.2. Effet de la température sur la vitesse de corrosion des dérivés d'imidazopyridine **118**
II.3. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion **122**
II.4. Isothermes d'adsorption **125**

Table de matiére

II.5. Techniques d'analyse de la surface (MEB et EDX) **128**
II.6. Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –Visible (UV-vis) **131**
II.7. Mécanisme d'inhibition de la corrosion **132**
III. Etude théorique par (DFT) et simulationde dynamique moléculaire (SDM) **133**
III.1. Introduction **133**
III.2. Etude de la stabilité relative des molécules étudiée pour la forme neutre et protonée. **134**
III.5. Analyse de la réactivité globale des molécules pour la forme neutre et protonée **140**
III.6. La distribution des densités électroniques HOMO et LUMO et potentiel électrostatique moléculaire d'imidazopyridine étudiés. **142**
III.6.1. Pour la forme neutre **142**
III.6.2. Pour la forme protonée **144**
III.7. Les indices de Fukui des dérivés d'imidazopyridine **145**
III.7.1. Pour la forme neutre **145**
III.7.2. Pour la forme protonée **147**
III.8. Simulations de dynamique moléculaire (SDM) **148**
III.8.1. Protocole théorique de la SDM **148**
III.8.2. Energies d'interaction et de liaison des dérivés étudiés **149**
III.8.3. Etude de la fonction de distribution radiale (RDF) **154**
CHAPITRE V : Effet inhibiteur d'une serie des indanones sur la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique : etude experimental et approche theorique (DFT, QSAR) **163**
I. Introduction **164**
PARTIE.1. II. etude experimentale de l'activite anticorrosion des derives d'indanone **165**
II.1. Effet de la concentration sur les inhibiteurs étudiés **165**
II.1.1. Etude gravimétrique **165**
II.1.2. Etude électrochimique pour les dérivés d'indanone **167**
II.1.2.1. Les Courbes de Polarisation **167**
II.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) **169**
II.2. Effet de la température sur les inhibiteurs étudiés **173**
II.2.1. Mesures de polarisation **173**
II.2.2. Paramètre Thermodynamique d'activation **175**
II.2.3. Propriétés thermodynamiques d'adsorption **177**
II.3. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) **180**
III. La réactivité globale des dérivés d'indanone **181**
III.1. Structure optimisée des dérivés étudiés **182**
III.2. Les paramètres chimiques quantiques des dérivés d'indanone **183**
III.3. Distribution des densités électroniques des orbitales frontalières HOMO et LUMO **185**
III.4. Etude des descripteurs de la sélectivité (les indices de Fukui) **186**
IV. Corrélation entre structure moléculaire et l'activité anticorrosion **188**
IV.1. Introduction **188**
IV.2. Corrélation entre les descripteurs électroniques **189**
IV. 3. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anticorrosion **190**
IV.3.1. Les modèles utilisés **190**
IV.3.1.2. Modèle de la régression polynomiale multiple (MPR) **192**
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **198**

Liste des abréviations

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration molaire	mol/l
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg/cm^2.h
T	Température	K
T	temps	Min
S	Surface de l'électrode	cm^2
Θ	Taux de recouvrement	——
EI	Efficacité inhibitrice	(%)
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	mA/cm^2
E_{corr}	Potentiel de corrosion	Mv
Rp	Résistance de polarisation	Ώ.cm^2
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	mV
β_c	Coefficients de TAFEL Cathodique	mV
Ea	Energie d'activation	kJ/mol
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
R^2	Coefficient de corrélation	——
K	Constante d'équilibre de ma réaction	——
ΔG_{ads}	Energie d'adsorption libre	kJ/mol
ΔH_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	kJ/mol
ΔS_{ads}	L'entropie d'adsorption	kJ/mol.K
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ώ.cm^2
C_{dc}	Capacité de la double couche	µF/cm^2
R_s	Resistance de la solution	Ώ.cm^2
R_{el}	Resistance de l'électrolyte	Ώ.cm^2
F	Fréquence	Hz
ω	Fréquence angulaire ou pulsation	rad.s^{-1}
Z	Impédance	Ώ.cm^2
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur	mol/l
CEE	Circuit Electrique Equivalent	——
CPE	Constant Phase Element	——
RPL	Résistance de polarisation linéaire	——
ECS	Electrode au Calomel Saturé	——
SIE	Spectroscopie d'impédance Electrochimique	——
ER	Electrode de référence	——
OCP	Open Circuit Potentiel	——
EDX	Energie Dispersive de rayon X	——
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	——
DFT	Density Functional Theory,B3-LYP:Becke 3,Lee,Yang et Parr	——
HOMO	Energy of Highest Occupied Molecular Orbital	——
LUMO	Energy of lowest Unoccupied Molecular Orbital	——
ΔE	L'écart énergétique entre HOMO et LUMO	——

Liste des Figures

Figure.I.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion. 10
Figure. I.2: Diagrammes d'evans montrant le deplacement du potentiel de corrosion du a la presence d'un inhibiteur anodique, cathodique et mixte. 12
Figure. II.1 : Schema du dispositif experimental à 3 electrodes utilise lors des mesures electrochimiques. 32
Figure. II .2: Courbes de polarisation lineaires d'un systeme a) reversible b) irreversible. 36
Figure.II.3 : Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de tafel anodique et cathodiques. 37
Figure. II. 4 : Détermination de la resistance de polarisation 38
Figure. II.5 : Schéma d'un systeme electrochimique non-lineaire soumis a une perturbation sinusoïdale en potentiel et sa reponse en courant 39
Figure.II.6 : Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entree et le signal de sortie en courant.....40
Figure.II.7: Representation des spectres d'impedance dans le plan de nyquist et de bode avec HF : haute frequence ; BF: basse frequence.....41
Figure.II.8 : Representation schematique d'un diagramme d'impedance de nyquist d'un systeme electrochimique, et le circuit de randles. 42
Figure.II.9 : Representation dans le plan de nyquist de l'impedance electrochimique d'une electrode de surface heterogene et circuit electrique equivalent. 43
Figure.III.1 : Structures moleculaires des trois derives d'aniline 56
Figure.III.2: Courbe de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de differentes concentrations des derives d'aniline. 59
Figure.III.3 :diagrammes d'impedance de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans du HCl 1M contenant des inhibiteurs M1, M2 et M3 a differentes concentrations. 63
Figure.III.4 : Variation de l'efficacite inhibitrice des composes M1, M2 et M3 obtenus par les trois methodes en fonction de la concentration en inhibiteurs. 67
Figure.III.5 : Circuits electriques equivalents proposes pour modeliser le comportement de l'acier doux en presence et en absence des differentes concentrations en inhibiteurs etudies. 68
Figure.III.6: Diagrammes de bode pour l'acier doux dans HCl 1M en absence et en presence de differentes concentrations des derives d'aniline. 69
Figure. III.7: Spectres d'impedance experimentale et ajustes dans le plan de nyquist et de bode relatif a l'acier doux en presence de l'inhibiteur M3 a 10^{-3}M 71
Figure.III.9 : Evolution de icorr des anilines en fonction de la concentration 71
Figure.III. 8 : Evolution de Wcorr des anilines en fonction de la concentration……..……71
Figure.III.10: Evolution de Cdc des anilines en fonction de la concentration……..……..71

Liste des Figures

Figure.III. 11: Evolution de Rtc des anilines en fonction de la concentration……..….71
Figure.III.12 : Droites d'Arrhenius de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs etudies. 74
Figure. III.13 : Variation de ln ($\boldsymbol{Vcorr}$/T) en fonction de 1000/T a differentes concentrations en inhibiteurs M1, M2 et M3. 75
Figure. III.14 : Representation graphique des differentes isothermes d'adsorption testee pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M pour les derives etudies a 303 K. 77
Figure. III. 15 : Differentes formes protonees des inhibiteurs etudies et leurs pourcentages de distribution à PH = 0 estimes par le logiciel de marvinsketch. 80
Figure.III.16: Geometries optimisees des derives d'anilines calculees au niveau de la base $\boldsymbol{B3LYP\ /\ 6-31G\ (d,p)}$en phase gazeuse. 82
Figure.III.17 : Representation des orbitales frontieres des structures neutres optimisees (DFT/B3LYP/6-31G (d, p)), et la cartographie MEP des molecules etudiees. 89
Figure.III. 18 : Repartition de la densite electronique des molecules M1, M2 et M3 a l'etat protone en utilisant $\boldsymbol{DFT/\ B3LYP\ /6-31G\ (d,p)}$. 91
Figure. III. 19 : Valeurs des indices de fukui des inhibiteurs M1, M2 et M3 à l'état isole (gras) et en solution (soulignee) calculee au niveau DFT (B3LYP) /6-31G (d, p) ; f^{k-} : bleu et f^{k+} : noir. 92
Figure.III.20 : Indices de fukui de la forme protonee des inhibiteurs etudies en solution : f^{k-} : en gras et f^{k+} : souligne. 95
Figure.IV.1 : Procédure de synthese des derives d'imidazopyridine (SB9a, SB14a et SB15a) 103
Figure. IV.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans le milieu HCl 1M sans et avec addition de differentes concentrations de l'imidazopyridine etudie (SB9a, SB14a et SB15a).....105
Figure.IV.3 : Variation de I = f (E) dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire en absence et en presence des differentes concentrations des derives d'imidazopyridine. 108
Figure. IV.4 : Diagrammes d'impedance electrochimique dans le plan de nyquist releves au potentiel de corrosion dans HCl 1M en presence et en absence des inhibiteurs etudies. 110
Figure. IV.5 : Diagramme de Nyquist et de bode simule par un circuit simple pour HCl 1M.....111
Figure. IV.6 : Diagramme d'impedance dans le plan de nyquist et de bode simules par un circuit equivalent de Randles modifie pour HCl 1M.....112
Figure.IV.7 : Circuits electriques equivalents proposes pour modeliser le comportement de l'acier doux en presence et en absence des inhibiteurs etudies dans le milieu HCl 1M 113
Figure.IV.8 : Exemples de la representation de diagramme d'impedance dans le plan de nyquist et bode simules par CEE.....114
Figure. IV.9 : Diagrammes de bode relatifs à l'intérface electrochimique en absence et en presence des inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a a differentes concentrations. 118
Figure.IV.10: Variation de **Ln** ($\boldsymbol{Vcorr}$) en fonction de l'inverse de la temperature (1/T) en absence et en presence des inhibiteurs etudies. 120

Liste des Figures

Figure .IV.11: Variation de $\mathbf{Ln}(\boldsymbol{Vcorr}/\mathbf{T})$ en fonction de l'inverse de la temperature en absence et en presence des inhibiteurs etudies.....120
Figure. IV.12 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique molaire avec et sans inhibiteurs en fonction du temps d'immersion. 122
Figure.IV.13 : Variation de la resistance de transfert de charge et de la capacite de double couche en fonction du temps d'immersion pour le milieu HCl et en presence des derives d'imidazopyridine....125
Figure. IV.14 : Representation graphique des équations linéaires des differentes isothermes testees et leurs facteurs de correlation des inhibiteurs etudiees.....126
Figure.IV.15: Micrographies MEB/EDX d'acier doux dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire en absence et en presence des inhibiteurs etudies apres 6h d'immersion 130
Figure.IV.16: Spectres d'absorption UV-visible avant et apres immersion de l'acier pendant 24 h d'immersion en presence des inhibiteurs etudies (SB9a, SB14a et SB15a).....131
Figure.IV.17: Representation schematique de l'adsorption des derives d'imidazopyridine sur la surface de l'acier dans du HCl 1M 133
Figure.IV.18 : Formes optimisees avec les parametres geometriques des inhibiteurs etudies à l'etat neutre calcules par la methode DFT avec la base B3LYP /6-31G (d, p), (isole : en gras, avec solvant : soulignee). 136
Figure.IV.19 : Courbe de pourcentage de distribution a PH=0, avec la forme monoprotonee des inhibiteurs étudies (SB9a, SB14a et SB15a). 138
Figure.IV.20 : Formes optimisees des inhibiteurs etudies protonees portes par les parametres geometriques calcules par la methode DFT avec la base B3LYP /6-31G (d, p). 139
Figure.IV.21 : Representation des densites electroniques HOMO et LUMO, et la cartographie MEP des molecules etudiees a l'etat neutre en phase gazeuse par DFT/ B3LYP /6-31G (d, p). 143
Figure.IV.22 : representation des densites electroniques HOMO et LUMO,et la cartographie MEB en phase aqueuse des molecules etudiees a l'etat protonee par DFT/ B3LYP /6-31G (d, p).....144
Figure. IV.23 : valeurs des indices de fukui des inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a a l'etat isole (gras) et en solution (soulignee) calculee au niveau DFT (B3LYP) /6-31G (d, p) ; $f k^-$: bleu et $f k^+$: noir. ...146
Figure.IV.24 : valeurs pertinentes des indices de fukui des formes protonee en solution, calculees au niveau DFT/ (B3LYP) /6-31 G (d, p) ;$\mathbf{f}\ \boldsymbol{k}\ -$: gras et $\mathbf{f}\ \boldsymbol{k}\ +$: souligne. 148
Figure. IV.25 : Vues superieure et laterale de la configuration d'adsorption la plus stable d'inhibiteur SB15a, SB14a et SB9a a 303 K.....151
Figure. IV.26 : Vues superieure et laterale de la configuration d'adsorption la plus stable d'inhibiteur SB15a, SB9a et SB14a a 333 K.....152
Figure.IV.27 : Analyse RDF des molecules etudiees adsorbees sur la surface du fer en milieu corrosif a 303K et 333K.....156
Figure.V.1: Réactions de synthése des dérives d'indanone (A1, A2, A3 et A4). 165

Liste des Figures

Figure. V.2 :Courbes de polarisation a differentes concentrations pour l'acier doux dans HCl 1M en presence et en absence d'indanones……..167
Figure.V.3 : Diagrammes de nyquist de d'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique molaire pour differentes concentrations des inhibiteurs A1, A2, A3 et A4. 170
Figure.V.4 :Circuit electrique equivalent utilise pour simuler les donnees experimentales.....171
Figure.V.6 : Courbes de polarisation en presence de 10^{-3} M des inhibiteurs etudies à differentes temperatures. 174
Figure. V.8 : Diagramme d'arrhenius de **Ln** (**icorr /T**) en fonction de **1000/T** avec et sans 10^{-3}M des inhibiteurs.....176
Figure.V.9 : Representation graphique des differentes isothermes d'adsorption testees pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M pour les quatre derives etudies. 177
Figure.V.10 : Micrographies MEB de surface en acier doux (a) avant l'immersion et (b) apres 6 h d'immersion dans une solution de HCl 1M 180
Figure.V.11 : Micrographies MEB de surface d'acier doux apres 6 heures d'immersion dans une solution de HCl 1M avec 10^{-3}M d'inhibiteurs etudies……..181
Figure.V.12 : Structures optimises des derives d'indanones (A1, A2, A3 et A4) pour l'etat neutre en phase gazeuse. 182
Figure.V.13 : Repartition des densites electroniques des orbitales HOMO et LUMO des derives D'INDANONE en phase gazeux (G) et aqueuse (Aq).....185
Figure.V.14 :valeurs des indices de fukui des derives d'indanones a l'etat isole (bleu) et en solution (orange) calcules au niveau DFT (B3LYP) /6-31G (d, p).....187
Figure. V. 15 : Correlation entre l'efficacite inhibitrice experimentale et predite.....192
Figure.V.16 : Correlation entre l'efficacite inhibitrice experimentale et predite.....193

Liste des Tableaux

Tableau. I.1: Les Principaux Facteurs De Corrosion. 17
Tableau. II.1 : Composition Chimique En Pourcentage Massique des Differents Constituants de l'acier Utilise. 29
Tableau. III.1 : Proprietes physicochimiques des derives d'aniline etudies (M1, M2 et M3). 56
Tableau. III.2 : Parametres caracteristiques des proprietes Inhibitrices de corrosion etablissent en Milieu hcl 1M, en presence et en absence des molecules étudiees. 57
Tableau. III.3 : Parametres electrochimiques evalues par la methode de Tafel A Partir des branches Cathodiques des courbes I-E Pour l'acier doux dans hcl 1M sans et avec addition de differentes Concentrations des inhibiteurs M1, M2 et M3. 61
Tableau.III.4 : Parametres électrochimique de l'acier doux dans hcl 1 M obtenus par la spectroscopie d'impedance Electrochimique avant et apres addition de differentes concentrations des composes étudies (M1, M2 et M3) à 303 K. 65
Tableau.III.5 : Vitesse de corrosion et l'efficacite Inhibitrice calculé par gravimetrie pour differentes concentrations des trois inhibiteurs étudies. 72
Tableau. III.6 : Parametres thermodynamiques d'activation de dissolution de l'acier en absence et en presence de differentes concentrations des composes étudies. 75
Tableau.III.7 : Differentes formes lineaires des isothermes d'adsorption et leurs courbes 76
Convenables les plus couramment utilisees. 76
Tableau.III.8 : Valeurs du coefficient de correlation, de la constante d'adsorption, et de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs étudies. 78
Tableau.III.9 : Energies totales en (u.a) des inhibiteurs étudies sous leurs differentes formes neutres et Protonees en Phase Gazeuse et en Solution. 82
Tableau.III.10 : Valeurs des angles diedres des trois derives d'aniline par le jeu de la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) à l'etat neutre pour les deux phases. 83
Tableau.III.11 : Longueurs des liaisons les plus pertinents des inhibiteurs M1, M2 et M3 calcule au niveau de la methode DFT /6-31G (d, p) à l'etat neutre. 84
Tableau.III.12 : Valeurs des angles diedres et les longueurs de liaisons des trois inhibiteurs par la Methode DFT, en phase aqueuse à l'état protone. 85
Tableau.III.13 : Parametres quantiques de la forme neutre et protonee des derives d'aniline, calcules par DFT/B3LYP en utilisant la base 6-31G (d, p). 86
Tableau. IV.1 : Structures et nomenclatures de dérives d'imidazo [4,5-b] pyridine étudies. 103
Tableau. IV.2 : Parametres electrochimiques et l'efficacite inhibitrice pour differentes concentrations d'imidazopyridine pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M. 106
Tableau.IV.3 : Parametres electrochimiques deduits à partir des courbes de polarisation de l'acier doux en milieu HCl 1M à differentes concentrations en inhibiteurs. 108

Liste des Tableaux

Tableau. IV.4 : Efficacite inhibitrice et parametres relatifs aux mesures d'impedance électrochimique de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec addition des composes SB9a, SB14a et SB15a. 115

Tableau. IV.5 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacite inhibitrice en fonction de La Temperature avec et sans inhibiteurs dans HCl 1M pour les differentes concentrations. 119

Tableau.IV.6: Parametres thermodynamiques **Ea**, ΔH_a et ΔS_a pour l'acier en HCl 1M en absence et en Presence de differentes concentrations des inhibiteurs étudies. 121

Tableau. IV.7 : Parametres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier doux dans HCl 1M + 10^{-4} M des derives étudies à differents temps d'immersion. 123

Tableau. IV.8 : Efficacite inhibitrice et le taux de recouvrement calculé par la technique SIE Pour les trois dérives etudies à differentes concentrations. 125

Tableau. IV.9: Valeurs des parametres issus de divers modeles d'isothermes linearisees Pour l'adsorption Des derives étudiee à la surface de l'acier doux dans HCl 1 M à 303 K.....127

Tableau.IV.10 : Pourcentage massique des differents élements issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier Dans HCl 1M en absence Et En presence de 10^{-4}M d'inhibiteurs a 303 K. 130

Tableau. Iv.11 : Energie totale en (**u. a**) Pour Les Trois Inhibiteurs par le jeu de la methode DFT-B3LYP /6-31 G (d, p) à l'etat Neutre (N) et protonee (P).....134

Tableau. IV.12 : Descripteurs globaux de la réactivite des molecules SB9a, SB14a et SB15a calculés au niveau $\mathbf{B3LYP/6-31G\ (d,p)}$ à l'etat neutre et protonee en phase gazeuse et aqueuse 140

Tableau.IV.13 : Energies d'interaction et de liaison entre les composes étudies et la surface du fer (110) aux temperatures de 303 et 333 K en (KJ/mol). 153

Tableau.V.1 : Parametres de corrosion par la methode de perde de poids sans et avec addition des inhibiteurs étudies (A1, A2, A3 et A4) A 303 K. 166

Tableau.V.2 : Parametres de polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec differentes concentrations des inhibiteurs à 303 K. 168

Tableau. V. 3 : Parametres electrochimiques et l'efficacite inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M à differentes concentrations des derives d'indanone à 303 K. 171

Tableau.V.4 : Parametres électrochimiques stationnaires en absence et en presence des inhibiteurs étudies à differentes temperatures.....174

Tableau.V.5 : Grandeurs thermodynamiques de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition d'inhibiteurs A1, A2, A3 et A4 à 10^{-3} M. 176

Tableau.V.6 : Parametres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M contenant de 10^{-3}M des dérives d'indanone. 178

Tableau.V.7 : Parametres chimiques quantiques des molécules à base d'indanone en phase gazeuse et aqueuse calcules en utilisant l'approche $\mathbf{DFT/B3LYP/6-31G\ (d,p)}$.....183

Tableau. V. 8 : Parametres chimiques quantiques des derives d'indanone, en utilisant la methode DFT au niveau B3LYP/ 6-31G (d, p).....189

Introduction générale

La corrosion est un phénomène d'une très grande importance économique, elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche presque tous les domaines de l'économie. En effet, la corrosion limite la durée de vie des matériaux occasionnant de nombreux frais de remplacement et des pertes de productivité, ce qui pénalise fortement de nombreux secteurs de l'industrie. De ce fait, la recherche de moyens adéquats efficaces, économiques et surtout écologiques de prévention et de protection des métaux contre la corrosion acide reste l'objective de nombreux chercheurs. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion **[1]** en particulier les composés non toxiques, ajoutés en milieu aqueuse constitue le meilleur moyen de protection contre la corrosion dans de nombreux systèmes industriels. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Le nombre de composés en usage va en se restreignant à cause de la toxicité de la plupart des composés efficaces. Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des inhibiteurs de substitution plus respectueux des normes environnementales. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée aux inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement, et pourraient être potentiellement efficaces. Notons également que l'effet d'inhibition dépend principalement des propriétés physico-chimiques et électroniques des inhibiteurs organiques (groupements fonctionnels, effets stériques, densité électronique des atomes donneurs, etc…) **[2,3]**, ce qui leur confère une réactivité élevée leur permettant de s'adsorber à la surface du matériau **[4,5].**

Les travaux de thèse qui m'ont été confiés s'inscrivent dans le cadre général des études expérimentales, aussi bien que théoriques menées sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu d'acide chlorhydrique molaire, par des composés organiques de trois sériés de molécules inhibitrices à savoir : les dérives d'anilines, d'indanones et d'imidazopyridines dont les structures sont représentées dans la suite de ce travail. Son objectif premier est de chercher l'effet inhibiteur de ces dérivés dans le milieu HCl 1M, on vise notamment à apporter une contribution du mécanisme d'inhibition des composés étudiés au moyen des techniques expérimentales et théoriques. Le choix de ces composées comme substances inhibitrices repose sur la connaissance de leur mécanisme d'action, leur solubilité en milieu aqueux, leur disponibilité, et surtout leur non-toxicité. Selon la littérature, ces composés constituent de bons inhibiteurs pour l'acier doux en solutions acides. Il est à noter que seuls les dérivés d'indanone n'ont pas été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en

milieu acide vis-à-vis de l'acier doux, donc ce travail se veut une première contribution à la compréhension de l'inhibition de la corrosion par ces dérivés.

Pour y parvenir, nous avons utilisé la méthode gravimétriqueconstitue une première approche pour étudier l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution agressive de HCl 1M. Egalement nous avons utilisé les méthodes électrochimiques stationnaires (Tafel et Stern/Geary), et nous avons servi à des techniques transitoires basées sur SIE qui est exploitée avec les représentations de Nyquist et de Bode. Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de nos inhibiteurs, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion. L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la spectroscopie UV, afin d'obtenir une meilleure connaissance de la couche formée sur la surface métallique.

Dans le but de compléter l'étude et prédire théoriquement l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, les méthodes quantiques peuvent fournir des informations qualitatives et quantitatives utiles pour une meilleure compréhension du processus d'inhibition. Ces méthodes s'effectuer au niveau de la méthode DFT, et par la base B3LYP / 6-31G (d, p).

Afin de mieux comprendre la performance des inhibiteurs testés dans ce travail nous avons structuré ce manuscrit en cinq chapitres :

Le premier chapitre : est consacrée à l'étude bibliographique où nous présenterons un aperçu général sur l'inhibition de la corrosion, leurs différents modes et leurs types de ce phénomène. Ensuite, nous présenterons les méthodes de lutte contre la corrosion ou nous nous somme intéressé aux luttes par l'inhibition. Nous mettrons en évidence les classifications des inhibiteurs tout en recensant leurs caractéristiques et leurs actions. Par la suite nous exposons les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques.

Le deuxième chapitre : est consacré aux méthodes électrochimiques employées pour l'étude de l'efficacité des inhibiteurs, et toute la partie d'appareillages élaborés au cours de ce travail. Egalement nous décrirons les techniques d'analyses de la surface (MEB et EDX). Ce chapitre comprend également une partie descriptive sur la méthode de calcul (DFT) utilisée dans le cadre de notre travail. Nous avons par la suite exploité une généralité sur l'approche QSAR, et sur la simulation de dynamique moléculaire (SDM).

Le troisième chapitre : est consacré au travail expérimental où nous étudierons l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier doux, en milieu acide chlorhydrique molaire par les dérivés d'aniline. En optant pour les techniques électrochimiques décrivons dans le chapitre II. Nous décrivons l'effet de la substitution sur l'inhibition de la corrosion, ainsi nous avons

discuté quelques paramètres liés par la cinétique de la réaction. Finalement nous présenterons les résultats de l'approche théorique pour les formes géométriques, les descripteurs quantiques, et les indices de Fukui, tout en considérant aussi les formes protonées.

Le quatrième chapitre : a été réservé aux deuxièmes séries d'imidazopyridine, vis-à-vis la de corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. Nous avons commencé par l'évaluation de l'effet de la concentration et de température par les techniques électrochimiques. En outre, l'effet du temps d'immersion a également été étudie dans le but de savoir la résistance de la couche inhibitrice sur l'acier pendant une longe durée en effectuant des mesures d'impédance dans un intervalle de temps allant de 0,5h à 12h.

Egalement nous avons analysé les paramètres thermodynamiques et cinétiques. Pour bien clarifier les résultats obtenus, on fait appel à l'approche théorique, nous avons calculé les descripteurs globale et locale pour les formes neutres et protonées. Finalement nous avons étudié la conformation la plus stable au moyen de la simulation de dynamique moléculaire.

Dans le dernier chapitre, une démarche analogue à celle adoptée dans les chapitres précédents est appliquée en vue d'étudier l'efficacité inhibitrice des composés dérivés d'indanone, nous avons évalué l'effet de la substitution de la base d'indanone par les groupes méthyle, cétone, acide carboxylique, hydroxyle sur le pouvoir inhibiteur dans le milieu d'acide par les techniques expérimentales et théoriques sélectionner précédemment. De plus nous avons cherché un modèle mathématique permet d'expliquer la corrélation existe entre les résultats expérimentaux et théoriquespar l'approche QSAR, tout en adoptant les résultats de la DFT.

Des conclusions partielles sont données à la fin des différents chapitres. Enfin, une conclusion générale, rassemblant les résultats les plus probants issus de ce travail clôtureront cette thèse.

Références Bibliographiques

[1] Ambrish Singh , Eno E. Ebenso, ‘’Use of Glutamine as a New and Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl Solution’’. Int. J. Electrochem. Sci., 8 **(2013)** 12874 – 12883.

[2] M. A. Quraishi and R. Sardar, “Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles” .78 **(2003)**425–431.

[3] O. K. Abiola and A. O. James, “The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution” .Corros. Sci. 52 **(2010)** 661–664.

[4] F. Bentiss, M. Outirite, M. Traisnel, H. Vezin, et al, " Improvement of Corrosion Resistance of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium by 3,6-bis(3-Pyridyl)Pyridazine".Int J Electrochem Sci, 7 **(2012)** 1699–1723.

[5] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, et al," nhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water". Corros. Sci., 80 **(2014)** 442–452.

Chapitre I

Synthèse Bibliographiques

I-Généralités sur la corrosion des métaux et les moyens de protection

I.1. La problématique

Le phénomène de corrosion entraîne de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des matériaux métalliques. L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion nécessitent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux. Dans ce chapitre, nous abordons dans un premier temps les phénomènes de corrosion, en particulier la corrosion électrochimique. Puis nous présentons une synthèse bibliographique de travaux expérimentaux sur l'inhibition de la corrosion des métaux. L'accent est mis sur les inhibiteurs respectueux de l'environnement, notamment une étude bibliographie sur les inhibiteurs utilisés dans ce présent travail.

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, le rendant inutilisable pour une application prévue **[1].**

Dans le cadre de notre problématique, cette interaction est de nature électrochimique, c'est-à-dire mettant en jeu au moins une réaction anodique et une réaction cathodique.

-L'oxydation anodique d'un métal M qui se traduit par une perte d'électrons est donc :

$$Mn \leftrightarrow M^{n+} + ne^{-} \qquad (I.1)$$

La production des cations correspond à un courant interfacial ou transfert de charge, du métal vers la solution. Par convention, il s'agit d'un courant affecté du signe positif, appelé courant anodique et noté I_a.

-La réduction cathodique d'une espèce Ox qui se traduit par capturer les électrons libérés est donc : $Ox + ne^{-} \leftrightarrow Red$ (I.2)

Cette réaction correspond à un courant interfacial cathodiqueI_C, circulant depuis la solution vers le métal. Par convention, ce courant est affecté d'un signe négatif.

En situation de corrosion libre, ces deux courants sont, globalement et pour l'ensemble de la surface exposée, égaux, de sorte qu'aucune charge électrique « nette » ne traverse l'interface.

Les deux réactions engendrent un courant électrique circulant entre les deux électrodes qui créent une pile de corrosion. Le bilan de la corrosion d'un métal est donc :

$$M_{(s)} + OX \leftrightarrow M^{n+} + Red \qquad (I.3)$$

On peut donner comme exemple classique la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, qui est due à la réaction suivante :

$$Fe_{(s)} + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_{2(g)} \qquad (I.4)$$

D'après la littérature il y a huit types de corrosion, Nous allons expliquer brièvement, leurs caractéristiques, les conditions dans lesquelles elles apparaissent, et les dégâts qu'elles peuvent occasionner. Nous allons décrire plus précisément la corrosion électrochimique d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire, car ce type de corrosion est rencontré dans notre système.

I.3. Différents modes de corrosion

Le mode d'action du milieu corrosif détermine le type de la corrosion. Classiquement, on distingue trois types de corrosion (chimique, électrochimique et biologique), dont l'importance est très inégale suivant la nature du matériau. Nous nous intéresserons essentiellement dans ce présent travail à la corrosion aqueuse (corrosion électrochimique), c'est l'un des phénomènes les plus importants qui correspondent en outre au processus de corrosion de l'acier.

I.3.1. Corrosion électrochimique

Le phénomène de la corrosion est plus souvent électrochimique, car les matériaux sont en contact d'électrolytes ou d'humidité atmosphérique, qui par condensation provoque la formation d'un film liquide suffisant pour agir comme solvant des agents corrosifs. La corrosion d'un matériau métallique entraine le passage pareil ou total de celui-ci sous forme d'ions. Deux réactions distinctes interviennent alors sur le métal qui constitue ainsi une électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques.

I.3.2. Corrosion chimique

La corrosion chimique peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité, anhydride carbonique, et d'autres produits provenant de l'industrie) ; elle consiste généralement la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. Un processus chimique se fait principalement par échange direct d'électrons entre le métal et l'agent corrosif, il ne donne pas lieu à un courant électrique. La corrosion chimique ou électrochimique est regroupée en deux types généralisée et localisée selon les sites d'attaques.

I.3.3. Corrosion biochimique (corrosion bactérienne)

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs en terrer : ces bactéries utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis-à-vis du métal.

I.4. Différentes formes de corrosion

La caractérisation des matériaux suivants leurs aspects détermine les formes de corrosion. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte. On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même maniére. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans des environnements acides ou alcalins **[2].**

I.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée représente un phénomène particulièrement dangereux, c'est la forme la plus destructive, elle représente 95% des formes d'attaque, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu corrosif **[3,4].** Cette corrosion englobe plusieurs classes, parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés :

•**Corrosion par piqûres :** c'est la forme la plus destructive et insidieuses, nécessite la présence d'anions agressifs tels que Cl^-, Br^- et I^-, et d'un oxydant, elle se traduit par la création de cavités à la surface du métal pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que la surface passive reste intacte. C'est un phénomène très complexe dont le mécanismen'a pas encore été entièrement compris. Le mécanisme de la corrosion par piqûres peut être décomposé en plusieurs étapes :

- Adsorption des ions Cl^- à la surface du film passif,
- Migration des ions Cl^- à travers le film passif,
- Propagation de la piqûre dans le métal.

•**Corrosion galvanique :** ce type de corrosion est dû à la formation d'une pile électrochimique à partir de deux métaux différents plonges dans un électrolyte. Il s'en suit donc un courant électrique. Le métal ayant le potentiel de dissolution le plus faible dans la série galvanique joue le rôle d'anode et subit une corrosion.

• **La corrosion caverneuse :** cette forme est observée lorsqu'il y a une filtration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

• **La corrosion érosion :** cette forme est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimie et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide **[5].**

• **La corrosion intergranulaire :** cette forme est dû à une attaque préférentielle aux des joints de grains du métal. Souvent, il y une précipitation au niveau du joint de grains.

• **La corrosion sous contrainte :** cette forme est définie comme une fissuration du métal qui résulte de l'action commun d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

• **La corrosion sélective :** cette forme est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

I.5. Lutte contre la corrosion

La protection d'un métal peut se faire par différentes méthodes. Il existe sur le marché un grand nombre de moyens de protection contre la corrosion, développés principalement pour l'industrie. Dans la plupart des cas, il s'agira d'isoler le métal de son environnement corrosif, créant le plus souvent une couche barrière à la surface du métal, pour bloquer les échanges électroniques et/ou ioniques.

Les principales méthodes pour lutter les métaux contre la corrosion **[6]** sont : protection cathodique, protection anodique, et protection par revêtements. Dans cette étude nous nous somme intéressé à la protection de type électrochimique par l'ajout des inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal.

I.5.1. Protection par inhibition

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connait une large application industrielle. C'est la méthode la plus souple et la moins couteuse. De ce fait, pour ce type de protection, il est toujours d'actualité l'étude et la compréhension de son principe, son mode d'action et ses propriétés, etc.

I.5.2. Définition d'un inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" **[7]** est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et en fonction de la température et de concentrations utilisées.

I.5.3. Caractéristiques d'un inhibiteur

Pour que l'inhibiteur doit être efficace, il est necessaire de vérifier un certain nombre de propriétés **[8]**, on trouve :

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

I.5.4. Les classes des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs et ils sont différenciés les uns des autres de différentes manières **[9] :**

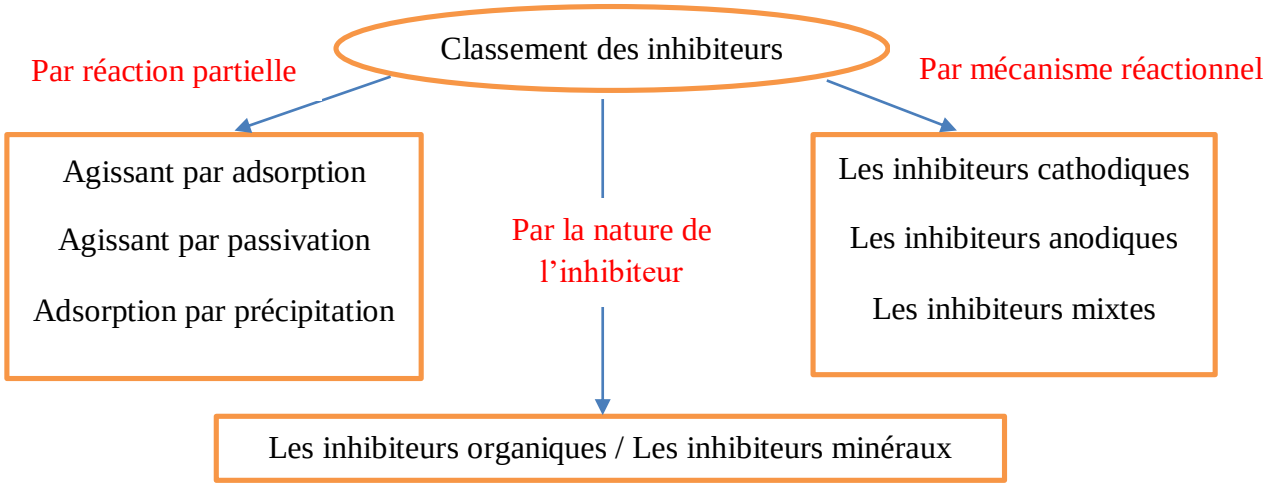


Figure.I.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.5.4.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion, ils sont généralement utilisés en milieu acide, leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre, et les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : le radical amine : ($-NH_2$), le radical mercapto : (-SH), le radical hydroxyle : (-OH), le radical carboxyle : (-COOH).

Ces inhibiteurs s'adsorbent d'abord à la surface des métaux, puis interviennent dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse 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 doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. L'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction (I.5) : $Org_{(s)} + nH_2O_{ads} \leftrightarrow Org_{ads} + nH_2O_{(s)}$ (I. 5)

Ou **n** est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que les forces d'interaction entre la surface du métal et celle-ci sont plus fortes que les forces d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

I.5.4.2. Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Se sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi ces inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+}et Zn^{2+}.

I.6. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer :

I.6.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

I.6.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche diminuent la densité de courant de réduction du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

I.6.3. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus anodique et cathodique. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.

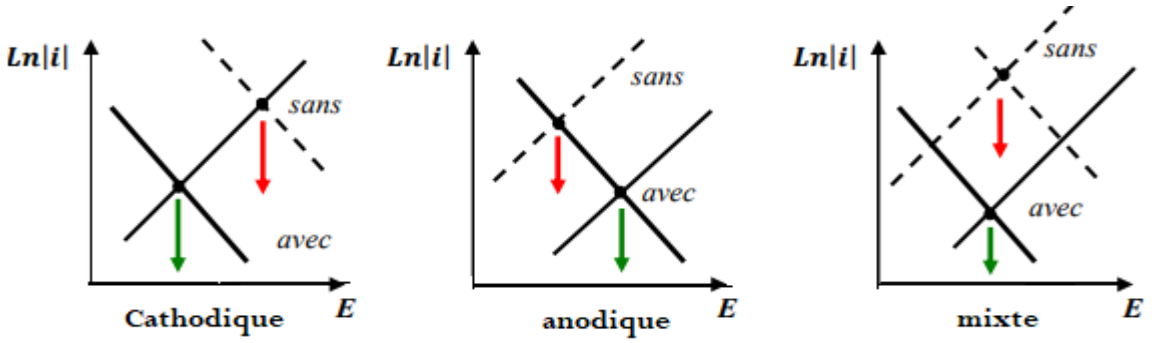


Figure. I.2 : Diagrammes d'evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique et mixte.

I.7. Mécanismes d'action interfacial

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

I.7.1. Par adsorption

Les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques, ils s'adsorbent directement sur la surface métallique par physisorption ou chimisorption, mettant en jeu dans le premier cas des liaisons électrostatiques et dans le deuxième cas des liaisons covalentes.

I.7.1.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles. Ce modèle d'adsorption conserve l'identité des molécules adsorbées. Trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) qui sont toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'intérieur une fixation suffisante à la surface du métal.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogènent dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

La physisorption est assurée par l'interaction électrostatique entre les centres actifs de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargé. Ainsi que l'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, mais elle dépend seulement de la charge portée par le métal.

La force électrostatique se produit entre le métal chargé positivement ou négativement et des ions présents en solution qui proviennent de la dissociation des inhibiteurs organiques ou de leur protonation. La charge de surface du métal φ est due au champ électrique qui existe à l'interface métal/solution. Elle est définie par la position du potentiel de corrosion (E_{Corr}) par rapport au potentiel de charge nulle du métal (E_{PCN}), $alors : \varphi = E_{corr} - E_{PCN}$:

- Si φ est positif, le métal est chargé positivement et les anions s'adsorbent.
- Si φ est négatif le métal est chargé négativement et ce sont les cations qui s'adsorbent.

I.7.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices telles que O, N, S, P.

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible. 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 et par conséquent l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels **[10].**

I.7.2. Par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

I.7.3. Par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.

I.8. Etudes des isothermes d'adsorption

L'adsorption joue un rôle important dans l'inhibition de la corrosion métallique par des inhibiteurs organiques. Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour démontrer la performance des inhibiteurs, de type adsorbant organiques et ainsi importants pour déterminer les mécanismes de réaction électrochimique organique **[11].** L'établissement des isothermes qui décrivent le comportement d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion est une partie importante de son étude car ils peuvent fournir des indices importants sur la nature de l'interaction de l'inhibiteur / métal. Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont : Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory–Huggins et El-Awady **[12].**

I.8.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir 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, et 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 $(1-\theta)$ selon l'équation I.6 :

$$V_{ads} = K_{ads}(1-\theta)C_{inh} \qquad (I.6)$$

L'équation (I.7) de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \qquad (I.7)$$

Dans cette équation, **θ** taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur, $\mathbf{K_{ads}}$ le coefficient d'adsorption, et $\mathbf{C_{inh}}$: concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.8.2. Isotherme de Temkin

Dans ce modèle l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ, les constantes chimiques de vitesse sont en fonction de recouvrement θ. Il y'a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface du métal.

La forme d'équation linéaire de ce modèle est donnée par l'équation.I.8 **[13]** :

$$\theta = -\frac{1}{2a} LnK_{ads} - \frac{1}{2a} LnC_{inh} \qquad (I.8)$$

a : c'est un paramètre qui donne une signification d'interaction entre particules adsorbées, ainsi que :

- Si $\mathbf{a > 0}$ donc une interaction latérale se produit entre les sites actifs de l'inhibiteur.
- Si $\mathbf{a} < 0$ donc des interactions latérales très répulsives dans la couche adsorbée.

I.8.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin dépend de paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives des espèces de la phase adsorbée. La constante de vitesse de l'étape se déroulant dans le sens de l'adsorption (oxydation ou réduction) est alors fonction du taux de recouvrement en adsorbat. Elle diminue lorsque le taux de recouvrement augmente pour des interactions répulsives, elle augmente au contraire pour des interactions attractives **[14].**

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'équation (I.9) **:**

$$Ln\left[C_{inh}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\right] = -LnK_{ads} + 2d\theta \qquad \text{(I.9)}$$

Le paramètre **d** exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce tel que :

- Si **d** est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives,
- Si **d** est négatif, les interactions sont répulsives,
- Si **d** tend vers 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir **[15].**

I.8.4. Isotherme de Flory-Huggins

Le model de Flory-Huggins est un modèle très intéressant dans la description de phénomènes de corrosion, la forme d'équation linéaire de l'isotherme de Flory-Huggins est représenté dans l'équation.I.10 :

$$\text{Log}\left(\frac{\Theta}{C_{inh}}\right) = \text{Log}K_{ads} + \text{x Log}\,(1-\Theta) \qquad \text{(I.10)}$$

Où **x** constitue une mesure de la valeur des molécules H_2O adsorbées remplacées par des composés inhibiteurs.

I.8.5. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de la formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et dans le cas où les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

La forme d'équation linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation.I.11 :

$$Ln\theta = LnK_{ads} + zLnC_{inh} \qquad \text{(I.11)}$$

Ainsi que :

Z est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée, alors :

- Si 0 < Z < 1 : L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal est facile **[16].**
- Si Z =1 : L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal est modérée.
- Si Z >1 : L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal est difficile.

I.8.6. Isotherme d'El-Awady

Les composés inhibiteurs ont été adsorbés sur la surface du métal, une molécule d'inhibiteur peut enlever $(\frac{1}{y})$ molécules d'eau. La forme linéaire de l'équation d'El-Awady est donnée par l'équation.I.12 :

$$Ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = LnK + yLnC_{inh} \qquad \text{(I.12)}$$

Avec : $K_{ads} = K^{1/y}$

$1/y$: donne une signification sur les nombres de molécules inhibitrices qui sont remplacées par les molécules d'eau.

K_{ads} : représente la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

I.9. Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux dans le tableau.I.1 :

Facteurs du milieu Corrosif	**Facteurs métallurgiques**	**Facteurs définissant les conditions d'emplois**	**Facteurs dépendant du temps**
-Concentration du réactif.	-Composition de l'alliage	-Etat de surface	-Vieillissement
-Teneur en oxygène. -Pression.	-procédés d'élaboration -Impuretés	-Forme des pièces.	-Tensions mécaniques
-PH du milieu. -Température.	-traitements thermique -Traitement mécanique	-Emplois d'inhibiteur. -Procédés d'assemblage.	-Modification des revêtements protecteurs

Tableau. I.1: Les principaux facteurs de corrosion.

II. Revue bibliographique sur les composés hétérocycliques utilisés comme inhibiteurs avec les métaux dans les milieux acides.

II.1. Introduction

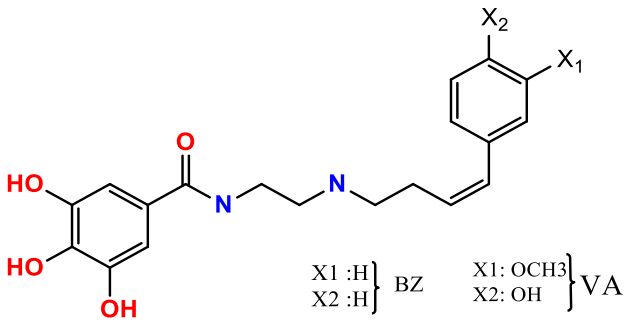
D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante face à la corrosion. Dans la littérature, il est rapporté que les composes contiennent des hétéroatomes tels que O, N, P, S, se considèrent comme des meilleurs inhibiteurs de corrosion, ils ont un centre actif susceptible d'échanger des électrons

avec le métal. En générale les composés organiques contenant l'atome d'azote, tels que les azoles **[17,18],** les imidazolesles amines alkyliques et les aryliques**,** sont performants en milieu acide. En général, l'efficacité inhibitrice d'un composé organique dépend principalement de son aptitude à s'adsorber sur la surface métallique.

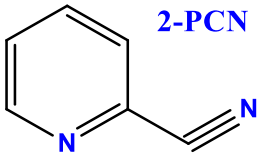
II.2. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

Les inhibiteurs utilisés dans le cadre de ce travail, ce sont des produits organiques à base d'aniline, d'indanone et à base de l'imidazo [4,5-b] pyridine, ses inhibiteurs sont non toxiques, biodégradables, facilement synthétisés à cause de la disponibilité, et ils sont efficaces dans le milieu d'étude. Un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons particulièrement des molécules potentiellement utilisables pour la protection contre la corrosion des métaux :

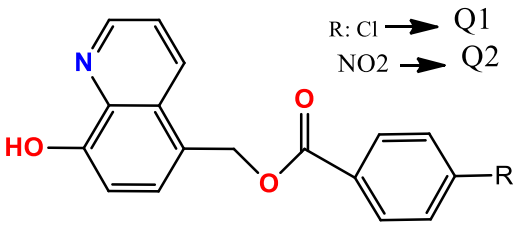
N. M. EL Basiony et al, **[19]** ont été étudié la performance d'inhibition dans le milieu HCl 1M de deux bases de schiff dérivés d'acide gallique substitués noté (BZ) et (VA). La performance inhibitrice a été examinée en utilisant des méthodes de perte de poids et électrochimiques. Les résultats indiquent que ces dérivés réduit de manière significative la vitesse de dissolution de l'acier doux. Le pourcentage d'efficacité d'inhibition atteint le maximum (90%) à une concentration optimale de 250 ppm. Les simulations de Monte Carlo confirment l'aptitude de ces composés à l'adsorption sur le cristal de Fe (110).



Resit yildiz **[20]** ont été étudié l'effet du 2-Pyridinecarbonitrile (2-PCN) sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 0,1M, par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), résistance de polarisation linéaire (RPL) et mesures de polarisation potentiodynamique, ils sont trouvés que ce composé est un excellent inhibiteur dans le milieu d'étude. Le mécanisme d'adsorption a été déterminé à partir du potentiel de charge nulle (Epzc), et l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface obéit à l'isotherme de Langmuir.

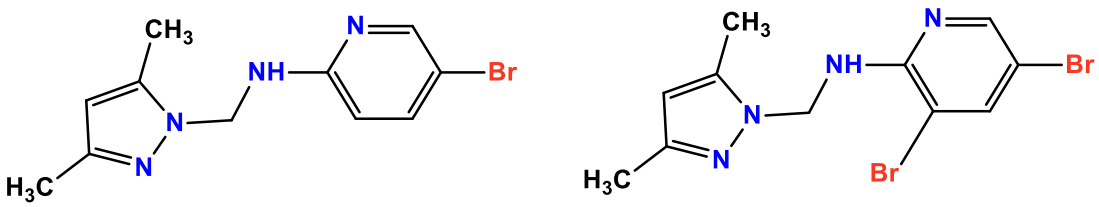


M. Rbaa et al, **[21]** ont étudié le pouvoir inhibiteur de corrosion sur l'acier doux dans le milieu HCl 1M de deux nouveaux composés hétérocycliques, principalement basés sur le fragment 8-hydroxyquinoléine, à savoir le (8-hydroxyquinolin-5-yl) methyl-4-chlorobenzoate Q1 et (8- hydroxyquinolin-5-yl) methyl-4-nitrobenzoate Q2. Les résultats ont clairement montré que le taux d'inhibition (η%) augmente avec l'augmentation de la concentration de Q1 et Q2 atteint une valeur maximale de 96% (Q1) et 92% (Q2) à une concentration optimale de10^{-3}M.



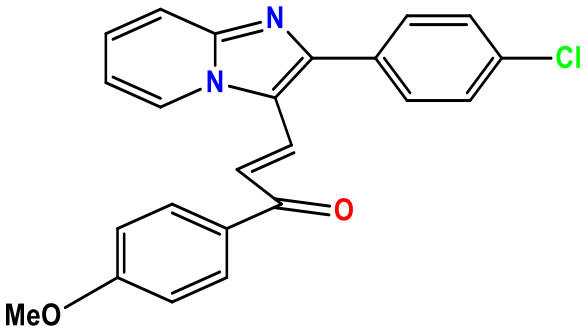
Dans notre laboratoire d'ingénierie des matériaux organométalliques, moléculaires et de l'environnement (LIMOME), plusieurs séries des inhibiteurs ont été étudiées dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire, dans la suite de cette partie, nous avons cité les travails récents qui ont publié dans des journaux internationaux :

K. Ismaily Alaoui et al. **[22]** ont examiné l'activité anticorrosion de deux composés à base de pyrazole : le 5-bromo-N-((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) pyridine-2-amine (AB8) et le 3,5-dibromo-N-((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) pyridine-2-amine (AB9). La mise en évidence de pouvoir inhibiteur a été effectuée par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques. Ces composés pyrazolic ont montré de bonnes efficacités en milieu HCl 1M.

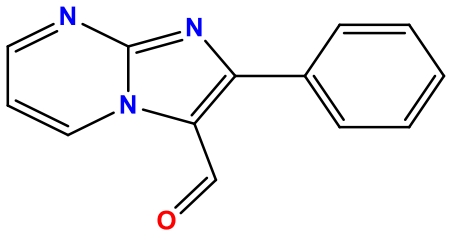


Salim et al ont été étudiél'effet du (2E) -3-[2-(4-chlorophenyl) imidazo [1,2-a] pyridin-3-yl] -

1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one (IPD) sur l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M **[23],** en utilisant la méthode gravimétrique, les méthodes électrochimiques, ce composé a montré une meilleure efficacité à la concentration 5.10^{-5}M, il atteint 93%. Les mesures de polarisation potentiodynamique montrent que l'inhibiteur IPD agissecomme un inhibiteur mixte avec une prédominance anodique. Un calcul théorique au niveau de la méthode DFT (6-31G (d, p)) a été également effectué pour corréler les résultats expérimentaux aux paramètres structuraux de la molécule étudiée.

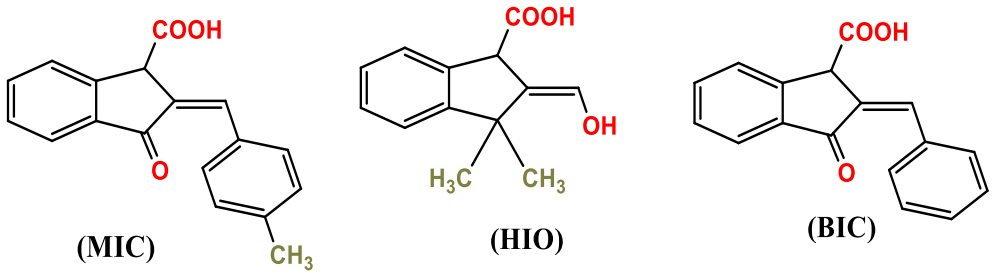


E. Ech-chihbi et al. **[24],** ont étudié l'effet inhibiteur d'un compose organique à savoir le 2-phenylimidazo [1,2-a] pyrimidine-3-carbaldehyde (IPM). Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M a été étudié par les courbes de polarisations et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température et que l'adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir. A partir des valeurs obtenues des paramètres cinétiques et thermodynamiques (E_a, ΔG_{ads}), ce composé agit comme un mécanisme de chimisorption et de physisorption. De plus, le résultat de la méthode de polarisation indique que l'inhibiteur IPM est inhibiteur de type mixte avec prédominance cathodique.

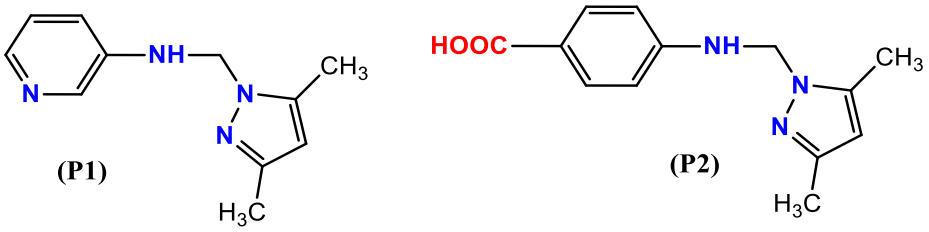


A. Saady et al. **[25]** ont étudiée l'effet inhibiteur sur les dérivés des indanones par la méthode gravimétrie, les techniques electrochimiques, et l'étude théorique. Les résultats obtenus ont montré que ces composés possèdent de bonnes propriétés inhibitrices pour la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M. L'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint respectivement 92%, 87% et 90% à la concentration

optimale de MIC, HIO et BIC. L'isotherme de Langmuir a été utilisée pour estimer le processus d'adsorption des dérivés d'Indanone étudiés.

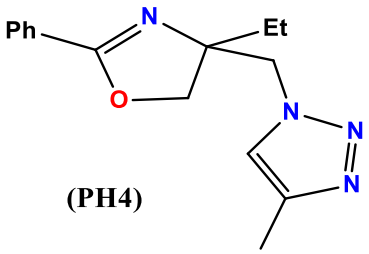


F. El-Hajjaji et al. **[26]** ont été évaluées l'effet inhibiteur des dérivés de pyridine (P1) et d'acide benzoïque (P2) dans un milieu HCl 1M par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), polarisation potentiodynamique et mesure de la perte de poids. Les deux dérivés ont montré une bonne efficacité d'inhibition qui dépend de la concentration d'inhibiteur. Ils sont classés comme des inhibiteurs de type mixte. Le dérivé d'acide benzoïque (P2) a montré une efficacité supérieure à celle de P1, ce qui pourrait être attribué au groupe carboxyle situé en position para du groupe amino. Cela induit une résonance électronique directe entre les deux groupes, l'amino et le carboxyle. En conséquence, une densité électronique plus élevée sur le groupe carboxyle et une liaison plus forte à la surface du métal se sont produites.

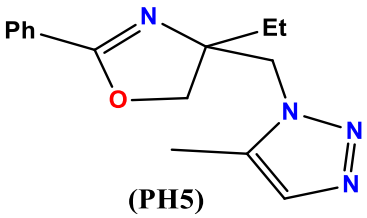


H. Rahmani et al. **[27]** ont été évoluée l'effet inhibiteur des nouveaux isomères des dérivés du triazole, à savoir le 1 - [(4-éthyl-2-phényl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl) méthyl] -4-phényl-1H- 1,2,3-triazole (Ph4) et 1 - [(4-éthyl-2-phényl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-yl) méthyl] -5-phényl-1H-1,2,3-triazole (Ph5) sur la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1 M à l'aide de la perte de poids, de la polarisation électrochimique et de la spectroscopie d'impédance.

Le composé Ph4 était le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration pour atteindre 95% à 10^{-3} M. Le changement du phényle de substitution de la position 5 (Ph5) à la position 4 (Ph4) dans le noyau triazole a augmenté l'effet inhibiteur des composés triazolés.

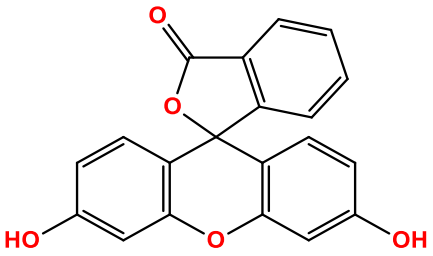


(PH4)



(PH5)

Dans le même contexte N. Arrousse et al **[28]** ont étudiés l'effet inhibiteur de la Fluorescéine (FLUO) sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M, ils ont utilisé des mesures de différence d'absorbance, des techniques de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats indiquent que la fluorescéine est un excellent inhibiteur contre la corrosion. Le comportement d'adsorption de cet inhibiteur a été bien modélisé par différents modèles d'isothermes (Al Awady, Flory-Huggins, Temkin). La partie théorique a été réalisée par DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p). Les résultats obtenus avec les données expérimentales sont en bonne corrélation avec les résultats théoriques.



FLUO

II.3. Etude bibliographie des dérivés d'aniline, d'imidazopyridine et d'indanone

Les inhibiteurs de corrosion que nous avons testés dans cette étude étaient des composés organiques hétérocycliques pour trois séries distinctes à base d'anilines, d'indanones et d'imidazopyridines. Ci-dessous nous avons évoqué les différents domaines d'application, ainsi que leurs évolutions dans le domaine de la corrosion.

- **Pour les dérivés d'indanone**

Les dérivés d'indanone présentent un intérêt particulier, d'une part, leurs différents modes de synthèse et leurs propriétés biologiques et thérapeutiques intéressantes. Ces dernières années, les dérivés de 1-indanone et leurs analogues structuraux ont été largement utilisés en médecine, en agriculture et dans la synthèse de produits naturels **[29, 30].**

En outre, les indanes structurellement apparentés ont également montré une activité biologique et ont été examinés par Ahmed en 2016 **[31].**Des études approfondies sur la bioactivité des dérivés de la 1-indanone ouvrent de plus en plus la possibilité d'applications

comme agents antiviraux et antibactériens **[32],**médicaments anticancéreux **[33],**médicaments utilisés dans le traitement de la maladie d'Alzheimer **[34],** médicaments cardiovasculaires, insecticides, fongicides, herbicides et non nucléosidiques, médicaments de faible poids moléculaire pour le traitement de l'hépatite C, qui inhibent la réplication du VHC **[35]**. Certains des dérivés de la 1-indanone pourraient constituer un nouvel espoir, en tant que futurs médicaments, pour les patients atteints de la maladie d'Alzheimer et de Parkinson, et ceux infectés par le virus de l'hépatite C.

Par ailleurs, ces dérivés ont connu un développement important dans le domaine du traitement des médicaments des maladies graves.

Dans ce contexte, nous trouvons intéressant de tester ces dérivés comme des inhibiteurs de corrosion dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire. Cette étude n'ayant pas fait l'objet de travaux antérieurs dans la littérature et aussi dans notre laboratoire, représente par conséquent, une première contribution à la compréhension de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'indanone.

- **Pour les dérivés d'aniline**

Les utilisations industrielles de l'aniline sont nombreuses. Il permet la synthèse de produits pharmaceutiques, tels que l'acétanilide, analgésique, ou l'atoxyl utilisé dans le traitement de la maladie du sommeil et de la syphilis, ou d'intermédiaires comme la phénylhydrazine.

Les dérivés d'aniline sont des inhibiteurs organiques, le mécanisme de son action et la nature de couches protectrices formées a fait l'objet de plusieurs recherches. D'après la littérature ces composés peuvent être utilisés comme de très bons inhibiteurs de la corrosion dans des différents milieux (H_2SO_4, HCl et H_3PO_4). Ces composes contient l'azote en tant que centres actifs, ayant des paires d'électrons uniques en plus de la présence de doubles liaisons conjuguées dans les cycles aromatiques par lesquels ils peuvent s'adsorber sur la surface métallique et inhiber la corrosion.

La littérature montre que l'effet d'inhibition de l'aniline **[36],** anilines P-substitués et anilines N-substitués **[37]** est attribué à l'interaction des électrons π du cycle aromatique avec les orbitales « d » non saturées du fer. Donahue et al. **[38]**, ont étudié l'influence de l'aniline sur le comportement électrochimique du fer dans H_2SO_4. On a observé que l'aniline inhibe la corrosion du fer, tout en ralentissant les processus anodique et cathodique.

- **Pour les dérivés d'imidazopyridine**

Les dérivés d'imidazopyridine, en particulier les imidazo [4,5-b] pyridines sont une classe de composés biologiquement actifs, ils sont notamment utilisés comme agents antibactériens, antivirus, anti-inflammatoire, et antitumoraux. Ils ont également trouvé une utilité comme herbicides et fongicides. Ces dérivéssont constitués de deux cycles imidazole et pyridine, ils ont plusieurs sites réactifs, qui sont les azotes de l'imidazole et de la pyridine ainsi que les positions ortho, méta et para du cycle pyridine. Les sites réactifs peuvent provoquer des réactions de substitution nucléophile, électrophile, nitration, halogénation, alkylation, et les composés organiques ainsi obtenu sont largement utilisés dans différents domaines.

La littérature montre les performances de ces dérivés en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans divers milieux acides, on retrouve :

E. Echihbi et al. **[39],** ont été évaluésl'effet inhibiteur de deux dérivés d'imidazopyridine, à savoir le 6-nitroso-2-phénylimidazo [1,2-a] pyridine-3-carbaldéhyde (C1) et le (2-phénylimidazo [1,2-a] pyridin-3-yl) méthanol (C2) pour l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), par polarisation potentiodynamique et par calculs quantiques.

Références Bibliographiques

[1] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, et al, ‘’Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions’’: A review, J. Mol. Liq. 256 **(2018)**565–573.

[2] Société Francophone de Biomatériaux Dentaires B. GROSGOGEAT, P. COLON : La Corrosion ; **2009-2010.**

[3] C. Ben Mouhoun, ‘’Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d’Oxyde de Cérium (PPy/CeO_2) Application à la protection du Fer contre la corrosion’’, thèse de doctorat, Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou **(2015).**

[4] Lacroix, ‘’Mécanismes de corrosion localisée de l’alliage d’aluminium 2024 apport de la microscoie à force atomique(AFM) couplée au mode kelvin(KFM) et des alliages modèles’’, thèse de doctorat, Université de Toulouse, **(2008).**

[5] Boukhatem Asma. Aouf Rabiaa, ‘’contribution à l’étude des propriétés anti-oxydatives et de l’efficacité anticorrosive sur l’acier API 5L X52 d’une prodigiosine d’une souche de serratia marcescens’’, mémoire de master, Hassiba Ben Bouali de Chlef, Algérie **(2016).**

[6] FathimaSabirneeza, S. Subhashini, ‘’Corrosioninhibition, adsorptionandthermodynamic properties of poly (vinyl alcoholcysteine) in molar HCl’’, Arab. J. Chem. 10 **(2017)** S3358– S3366.

[7] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 **(1965)** 79-80.

[8] C. Verma, L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, et al, ‘’2, 4-Diamino-5-(phenylthio) -5H-chromeno [2, 3-b] pyridine-3-carbonitriles as green and effective corrosion inhibitors: gravimetric, electrochemical, surface morphology and theoretical studies’’. RSC Adv. 6 **(2016)** 53933–53948.

[9] F. Bentiss ‘’hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes’’, thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille **(2006).**

[10] M. FAUSTIN, ‘’Etude de l’effet des alcaloïdes sur la corrosion de l’acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées)’’, Thèse Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Guyane **(2013).**

[11] Singh AK, Quraish MA ‘’Investigation of the effect of disulfiram on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution’’. Corros Sci 53 **(2011)** 1288–1297.

[12] M.R. Vinutha, T.V. Venkatesha, ‘’Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media’’: Port. Electrochimica Acta, 34 **(2016)**157–184.

[13] M. Lebrini.’’Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l’acier en milieu acide’’, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, **(2005).**

[14] C. Montella, J P. Diard, et al, ‘’Etude de la cinétique électrochimique, Extrait d’exercices de cinétique électrochimique’’, première partie : Régime stationnaire, Edition Hermann, Grenoble, France **(2000).**

[15] H. Hamani, ‘’Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff’’, Thèse doctorat, universiteferhat Abbas – Setif-1, **(2015).**

[16] L, Sail., ’’Etude de la performance d’inhibiteurs de corrosion à base dephosphate pour les constructions en béton armé’’, thèse de doctorat, Tlemcen, Algérie, **(2013).**

[17] M. Elayyachy, M. Elkodadi, A. Aouniti, et al,'' New bipyrazole derivatives as corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid solutions''. Mater. Chem. Phys. 93 **(2005)** 281-285.

[18] P. Morales-Gil, G. Negron-Silva, M. Romero-Romo, et al, 'Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H_2SO_4 aqueous solution using heterocyclic organic molecules''. Electrochim Acta 49 **(2004)** 4733-4741.

[19] N. M. EL Basiony, Amr. Elgendy, H. Nady, et al,'' Adsorption characteristics and inhibition effect of two Schiff base compounds on corrosion of mild steel in 0.5 M HCl solution: experimental, DFT studies, and Monte Carlo simulation''. RSC Adv. 9 **(2019)**10473- 10485.

[20] Resit Yıldız, Ali Döner, et al,''Experimental studies of 2-pyridinecarbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution''. Corrosion Science , 82 **(2014)**125-132

[21] M. Rbaa, F. Benhiba, I.B. Obot, H. Oudda, et al,'' Novel oxazole and imidazole based on 8-hydroxyquinoline as a corrosion inhibition of mild steel in HCl Solution: insights from Experimental and Computational Studies''. J. Mol. Liq. 276 **(2019)**120-133.

[22] K. Ismaily Alaoui, F. El Hajjaji, M.A. Azaroual, et al, ''Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition performance of pyrazolic derivatives for mild steel in hydrochloric acid medium, correlation between electronic structure and inhibition efficiency'', J. Chem. Pharm. Res., 6 **(2014)** 63–81.

[23] R. Salim, E. Ech-chihbi, H. Oudda, Y. EL Aoufir, et al,''The inhibition effect of imidazopyridine derivatives on C38 steel in hydrochloric acid solution'', Der Pharma Chemica, 8 **(2016)**200-213**.**

[24] E. Ech-chihbi, M.E. Belghiti, R. Salim, et al,''Experimental and computational studies on the inhibition performance of the organic compound "2-phenylimidazo [1, 2-a] pyrimidine-3-carbaldehyde" against the corrosion of carbon steel in 1.0 M HCl solution'', Surfaces and Interfaces, 9 **(2017)** 206-217.

[25] A. Saady, F. El-Hajjaji, M. Taleb, K. Ismaily Alaoui, et al,''Experimental and theoretical tools for corrosion inhibition study of mild steel in aqueous hydrochloric acid solution by new indanones derivative''. Journale of Materials Discovery 12 **(2018)** 30-42.

[26] F. El Hajjaji, F. Abrigach, O. Hamed, et al,''Corrosion resistance of mild steel coated with orgainc material containing pyrazol moiety'', Coatings 8 **(2018)** 330.

[27] H. Rahmani, K. Ismaily Alaoui, K.M. Emran, et al,''Corrosion assessement of mild steel in acid environment using novel triazole derivative as anti-corrosion agent: A combined experimental and quantum chemical study''. Int. J. Electrochem. Sci 14 **(2019).**

[28] N. Arrousse, E. Mabrouk, R. Salim, et al,''Fluorescein as commercial and environmentally friendly inhibitor against corrosion of mild steel in molar hydrochloric acid medium''. J. Materials Today: Proceedings 27 **(2020)**3184-3192.

[29] Nagle, D. G.; Zhou, Y.-D.; Park, P. U.; et al,''A New Indanone from the Marine Cyanobacterium Lyngbya m ajuscula That Inhibits Hypoxia-Induced Activation of the VEGF Promoter in Hep3B Cells'', Journal of natural products, 63 **(2000)**1431–1433.

[30] Yu, H.; Kim, I. J.; Folk, J. E.; Tian, X.; et al,''Synthesis and pharmacological evaluation of 3-(3, 4-dichlorophenyl)-1-indanamine derivatives as nonselective ligands for biogenic amine transporters''. Journal of medicinal chemistry, 47 **(2004)**2624-2634.

Références Bibliographiques

[31] Ahmed, N.'' Synthetic Advances in the Indane Natural Product Scaffolds as Drug Candidates'': A Review. In Studies in Natural Products Chemistry''; Atta-Ur-Rahman, Ed.; Elsevier, 51 **(2016)**1–535.

[32] Finkielsztein, L. A.; Castro, E. F.; Fabian, L. E.; et al,'' New 1-indanone thiosemicarbazone derivatives active against'', Eur. J. Med. Chem, 43 **(2008)**1767–1773.

[33] Fillion, E.; Fishlock, D.; et al''Meldrum's acids as acylating agents in the catalytic intramolecular Friedel– Crafts reaction''. J. Org. Chem. 70 **(2005)**1316–1327.

[34] Petrignet, J.; Roisnel, T.; et al,''Application of the intramolecular isomerisation–aldolisation from allylic alcohols and allylic silyl ethers to the synthesis of indanones and indenones'', Chem. – Eur. J. 13 **(2007)**7374–7384.

[35] Chan, L.; Pereira, O.; Reddy, T. J.; Das, S. K.; et al,'' Discovery of thiophene-2 carboxylic acids as potent inhibitors of HCV NS5B polymerase and HCV subgenomic RNA replication. Part 2: tertiary amides'', J. Bioorg. Med. Chem. Lett. 14 **(2004)**797–800.

[36] H. Luo, Y.C. Guan, K.N. Han,'' corrosion inhibition of a mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions'', Corrosion 54 **(1998)** 721-731.

[37] A.A. Abdel Fattah, R.M. Abdel Gulil, et al''Pitting Corrosion of Iron and Steels--the Effect of Organic Inhibitors ''. Electrochem. 7 **(1991)**18.

[38] M. Abdallah, E.A. Helal, et al,''Aminopyrimidine derivatives as inhibitors for corrosion of 1018 carbon steel in nitric acid solution''. Corrosion Science, 48 **(2006)**1639– 1654.

[39] Elhachmia-Echihbi et al, 'An Investigation into Quantum Chemistry and Experimental Evaluation of Imidazopyridine Derivatives as Corrosion Inhibitors for C-Steel in Acidic Media'', Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 5 **(2019)** 24.

Chapitre II

Méthodes et procédures expérimentales

I. Introduction :

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. La première partie est donc consacrée à la présentation des dispositifs, de touteles techniques électrochimiques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail de thèse, ainsi que le matériel et les produits associés. Egalement une description globale concernant les appareils permettant les analyses de surface (MEB, EDX) que nous avons adopté pour réaliser ce travail. La deuxième partie de ce chapitre était consacrée à la présentation des méthodes de calcul de chimique quantique. Nous présenterons donc l'équation de Schrödinger, les hypothèses et approximations qui permettent sa résolution, ainsi que la théorie de la fonction de densité (DFT) que nous utilisons pour calculer les descripteurs de la chimie quantique.

II. Description du matériel et dispositifs expérimentaux

II.1. Choix des matériaux

Dans le cadre de cette étude, le choix du matériau est basé sur l'acier doux, c'est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries, caractérisé par ses propriétés conductrices et son moindre coût. Il est composé principalement de fer et une teneur en carbone inférieure à 5%. Il peut encore contenir d'autres éléments, mais de tous ces éléments, le carbone à l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. La composition chimique de l'acier doux est indiquée dans le tableau. II. 1.

Tableau. II.1 : Composition chimique en pourcentage massique des différents constituants de l'acier utilisé.

Eléments	Fe	Si	C	Mn	S	P	Al
(%) Massique	99,21	0,38	0,21	0,05	0,05	0,09	0,01

Les teneurs en élément normaux d'élaboration Mn, Si, S, Al, et P sont relativement faibles (< 5 %), donc c'est un acier non allié.

II.2. Préparation des échantillons

Le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dépend fortement de la composition et de l'état initial de la surface exposée au milieu corrosif.

La procédure de préparation retenue pour le traitement de la surface des échantillons d'acier doux avant l'immersion dans le milieu corrosif est la suivante :

- **Polissage mécanique** : la préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante de 200 à 1200. Ainsi que cettedémarche consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, et les impuretés.
- **Rinçage (1) :** cette opération s'effectue avec de l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique,
- **Rinçage (2)** : cette procédure de rérinçage s'effectué avec l'acétone, c'est un dégraissage chimique afin d'élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile.
- **Rinçage (3) :** un deuxième rinçage à l'eau distillée a été fait, pour éliminer les traces de l'acétone.

La dernière procédure c'est le séchage à l'air pulsé afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

II.3. Milieu électrolytique

La solution corrosive que nous avons choisie est une solution d'acide chlorhydrique molaire, elle est préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37 %) de densité 1,19 en utilisant de l'eau distillée.

L'acide chlorhydrique est l'un des agents largement utilisés dans l'industrie notamment pour le nettoyage des grandes installations, le détartrage, la stimulation des puits du pétrole brut, et aussi dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Or, cet acide constitue un environnement très agressif vis-à-vis des matériaux ce qui engendre une charge financière élevé pour l'industrie.

III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

III.1. Introduction

La reproductibilité et la fiabilité des résultats dans les études de corrosion sont difficiles à obtenir facilement. Nous avons donc réalisé une étude préliminaire afin de définir les conditions expérimentales qui nous permettant d'atteindre au mieux ces objectifs de reproductibilité et de fiabilité. Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont très nombreuses, les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide chlorhydrique sont : la gravimétrie, les techniques de polarisation potentiodynamique, et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.2. Méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique, appelée aussi mesure de perte de masse est une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique, c'est une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et facile à manipuler et ne nécessite qu'un appareillage simple, son utilisation reste limitée à cause de sa reproductibilité qui n'est pas toujours appréciable.

Cette méthode consiste à exposer des échantillons de surface ''**S**''à un milieu corrosif maintenu à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai **[1, 2].**

La vitesse de corrosion est déterminée par la relation.II.1 **:** $V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t}$ (II. 1)

Avec :

- **Δm** : La perte de masse en (mg), **S** : La surface exposée en (cm^2),
- **t** : Le temps d'exposition dans la solution en (h),
- $\mathbf{V_{corr}}$: La vitesse de corrosion exprimée en ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$).

III.3. Techniques électrochimiques pour l'étude de la corrosion

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes différents : les méthodes stationnaires et les méthodes dites non stationnaires transitoires, ces méthodes permettent d'accéder aux vitesses de réaction et aux valeurs des paramètres physiques qui décrivent l'état du système (capacité double couche, résistance de transfert, capacité de film).

III.3.1. Dispositif éxpérimental

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage opte à contrôler et à mesurer les potentiels et /ou les courants électriques à travers une interface électrochimique. Deux type de dispositif expérimental sont utilisés dans ce présent travail, ils sont constitués essentiellement : d'un potentiostat, trois électrodes, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

Nous avons utilisé deux types de potentiostat : Versa STAT 4, piloté par un micro-ordinateur équipé par le logiciel d'analyse Versa studio, et Tacussel- Radiomètre PGZ 100, contrôlé par un logiciel d'analyse Volta Master 4. Les potentiostats utilisés sont portés par une cellule électrochimique à trois électrodes :

• **Electrode de travail (ET) :** c'est l'électrode de mesure et sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée, de section $1cm^2$.

• **Contre électrode (CE) :** appelé aussi électrode auxiliaire est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule électrochimique et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution, c'est une électrode en platine.

• **Electrode de référence (ER) :** il existe plusieurs type d'électrode de référence, et là plus utilisé c'est l'électrode au calomel saturé en raison de sa robuste, cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Dans ce travail nous avons utilisé deux types de l'électrode de référence :

• L'électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl): c'est une électrode de deuxiéme espèce, elle est constituée d'un corps en verre contenant un fil d'argent, recouvert en partie d'un film AgCl et plongeant dans une solution de KCl 3M.

• L'électrode de référence au calomel saturée ($Hg\,(l)\,/Hg_2Cl_2(s)\,/KCl(s)$): c'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

Le schéma de dispositif éxpérimental pour les mesures électrochimiques à trois électrodes utilisées est représenté dans la figure.II.1 :

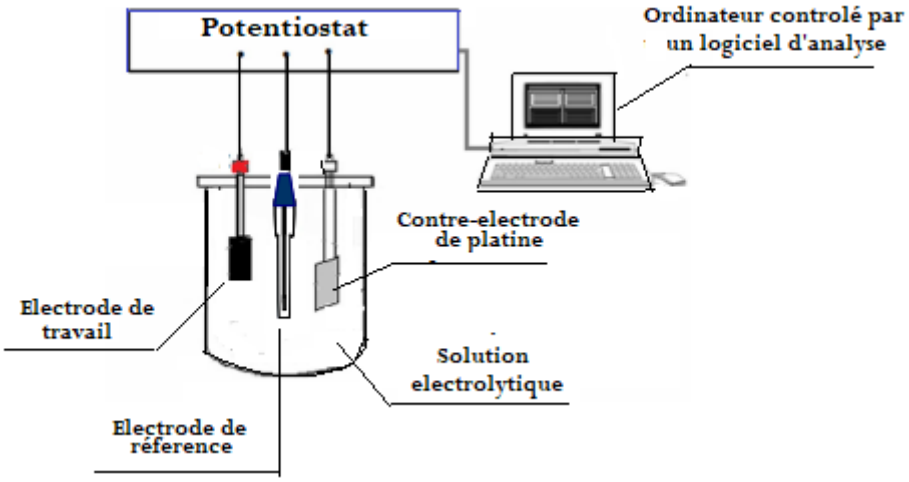


Figure. II.1 : Schéma du dispositif expérimental à 3 électrodes utilisé lors des mesures électrochimiques.

L'électrode de travail doit être placée à proximité de l'électrode de référence pour minimiser la chute ohmique. Dans notre cas, la résistance électrolytique est faible ce qui affaiblie cette chute de potentiel.

III.3.2. Conditions opératoire d'enregistrement les paramétres électrochimiques

Le potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Par la suite, nous mesurons le courant stationnaire qui s'établit, après un certain temps, dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire.

Dans ce travail, le potentiel de l'électrode de travail atteint sa stabilité après une attente de 30 min, les mesures peuvent alors être effectuées.

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage de $(1\ \mathrm{mV\ s^{-1}})$ de $-800\ \mathrm{mV}$ à $-200\ \mathrm{mV/ECS}$ et de $-700\ \mathrm{mV}$ à $-200\ \mathrm{mV/(Ag/AgCl)}$, nous recourons a travaillé par une vitesse de balayage faible afin d'assurer un régime quasi-stationnaire, qui nous permet d'obtenir une fiabilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

Les spectres d'impédance seront réalisés avec les paramètres caractéristiques optimisés suivante : Un potentiel de perturbation est de $(\pm 10\ \mathrm{mV})$ autour du potentiel d'abandon (quasi-équilibre), un balayage en fréquence de$100\ \mathrm{KHz}$ à $100\ \mathrm{mHz}$, au potentiel d'abandon.

III.3.3. Techniques stationnaires

III.3.3.1. Mesure de potentiel de corrosion (potentiel libre)

Le potentiel en circuit ouvert (noté : OCP) c'est une technique qui consiste à suivre le potentiel, d'une électrode, en fonction du temps par rapport à un potentiel de référence dans un électrolyte choisi. Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation.). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est supposé constant en fonction du temps. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{Corr} mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

III.3.3.2. Courbe de polarisation (I.E) : Droites de Tafel

III.3.3.2.1. Principe de la méthode

Les courbes de polarisations ou courbes courant-tension sont généralement obtenues en faisant varier de façon linéaire le potentiel E(t) appliqué à l'électrode de travail, en partant du potentiel d'équilibre jusqu'à une borne anodique ou cathodique de potentiel tout en enregistrant les valeurs du courant I(t) correspondant.

Cette méthode permet de déterminer la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion et la nature de l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique à l'électrode. Elle permet aussi de déterminer la valeur de la densité de courant de corrosion par l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion **[3].**

III.3.3.2.2. Courbes de polarisation

Le but de la cinétique électrochimique est d'interpréter, par l'étude des courbes courant-tension d'électrode, le mécanisme du processus de la réaction électrochimique. Lorsqu'un métal est immergé dans un électrolyte, il se dissous et se charge électriquement par création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Après un temps suffisamment lent un état stationnaire s'établit et l'électrode prend par rapport à la solution un potentiel de corrosion repéré par rapport à une électrode de référence. La densité de courant totale i est nulle. Cela ne signifie pas qu'il ne se passe rien, mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique soit :

$$i_a = -i_C = i_0 \quad \text{ou} \quad i_T = -i_C + i_a = 0 \qquad \text{(II.2)}$$

Avec i_0 : c'est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre.

A-La surtension électrochimique

Lorsque l'on porte l'électrode au potentiel E, à l'aide d'un générateur de courant extérieur et d'une contre électrode, l'état stationnaire sera modifié. L'écart entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre de l'électrode est la surtension η (ou polarisation) :

$$\eta = E - E_{éq} \qquad \text{(II.3)}$$

Tel que : E : le potentiel d'électrode à $i \neq 0$

$E_{éq}$: Le potentiel de corrosion avec $i_T = 0$

- Si $\eta > 0$ (ou $E > E_{éq}$) l'électrode est le siège d'une réaction anodique ($i<0$).
- Si $\eta < 0$ (ou $E < E_{éq}$) dans ce cas, l'électrode est le siège d'une réaction de réduction ($i>0$).

Ainsi à une surtension négative correspond le passage d'un courant cathodique.

Dans le cas d'un système mixte, la surtension η exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode polarisée et son potentiel de corrosion :

$$\eta = E - E_{corr} \qquad \text{(II.4)}$$

Avec :

E_{corr}: Potentiel de corrosion à i = 0.

- Si η est positive signifie la présence d'un courant globale anodique,
- Si η est négative présence d'un courant global cathodique **[4].**

La courbe de polarisation de l'interface métal/solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique, qui se compose de plusieurs réactions élémentaires : Le transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte, le transport de matière de ces espèces redox au sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode, adsorption des espèces sur l'électrode, etc.

B - La cinétique de transfert de charge

Ce processus est vérifié lorsque la réaction interfaciale n'entraine pas de modifications importantes de la concentration de l'espèce électroactive dans l'électrolyte. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer. II.5 :

$$i = i_a + i_C = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \right\} \qquad \text{(II. 5)}$$

Avec : i_a et i_C sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,

F : la constante de Faraday avec F = 96500 $C.mol^{-1}$,

R : la constante des gaz parfaits, **T** : la température absolue, en (K),

n : le nombre d'électrons transférés, **α** : le coefficient de transfert de charge,

$\boldsymbol{\beta_a}$ et $\boldsymbol{\beta_c}$: ce sont les pentes de Tafel anodique et cathodique en (V).

- Lorsque η est suffisamment grand on peut négliger le second terme :

Cas d'une surtension anodique : $i = i_a = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{2.303}{\beta_a}\eta_a\right) \right\}$ (II.6)

Cas d'une surtension cathodique : $i = i_c = -i_0 \left\{ \exp\left(-\frac{2.303}{\beta_c}\eta_c\right) \right\}$ (II.7)

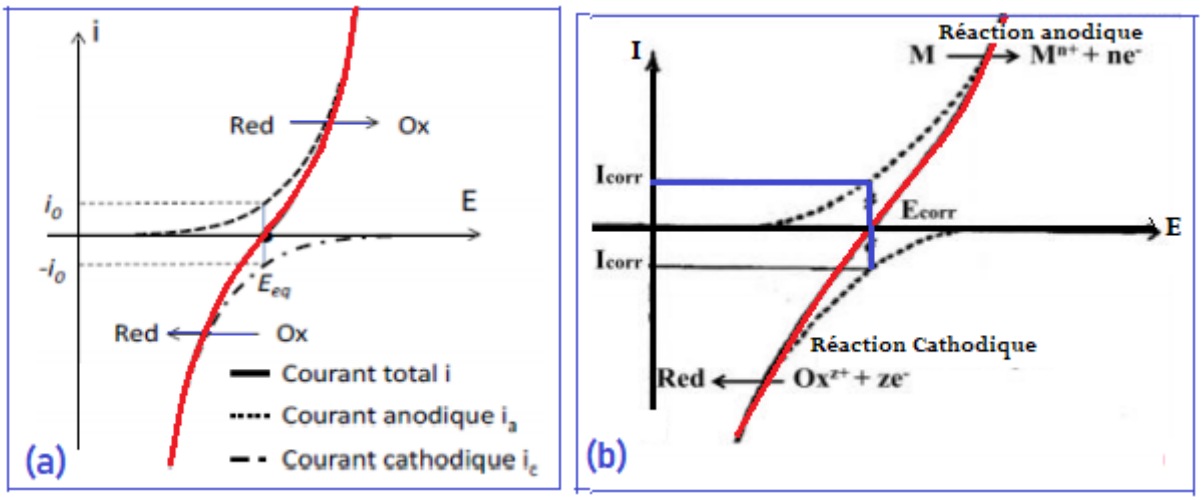


Figure. II .2 : Courbes de polarisation linéaires d'un système a) réversible b) irréversible.

Aux grandes surtensions (η > 100 mV) l'un des termes de l'équation de Butler-Volmer sera négligeable, ceci est illustré par la figure. II.3. L'équation devient alors linéaire entre la surtension et le logarithme de la densité de courant et elle est connue sous le nom de loi de Tafel $\log i = a + \frac{\eta}{b}$ (II. 8)

La représentation en log i = f(E) est couramment utilisée et permet la détermination des droites de Tafel anodique et cathodique, β_a et β_c , qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{(II.9)} \qquad \text{et} \qquad b_C = -\frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha)\, nF} \quad \text{(II.10)}$$

C- Détermination de i_{corr} graphiquement

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel de corrosion (E_{corr}) (figure. II.3), fournit la densité de courant d'échange i_0 (ou de corrosion, i_{corr}). Cependant, on peut aussi déduire le courant de corrosion en considérant uniquement la droite de Tafel cathodique puisqu'une polarisation cathodique ne corrode pas d'échantillon **[5].**

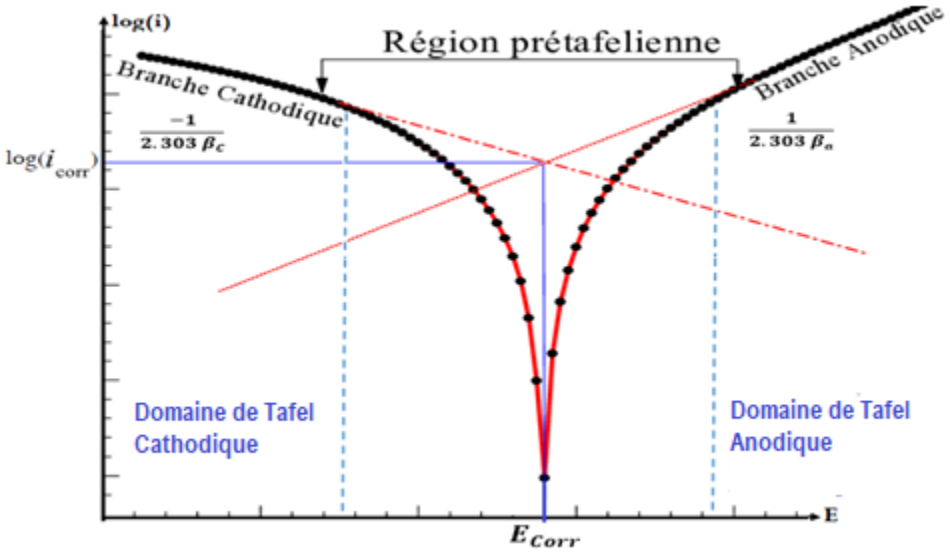


Figure.II.3 : Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques.

III.3.3.3. Méthode de résistance de polarisation linéaire

Principe de la méthode

Le principe de mesure consiste à caractériser à l'aide de courbe intensité/ potentiel pour de faible surtensions anodique et cathodique une résistance appelé résistance de polarisation qui est proportionnelle au courant de corrosion.

Les principaux avantages de cette mesure sont sa rapidité, sa facilité de mise en œuvre et les faibles surtensions requises pour la réalisation de la mesure (faible perturbation du système). Cette mesure est l'une des plus répandue en particulier sur site et permet également d'obtenir des informations sur la cinétique de corrosion (contrairement à la mesure de potentiel libre).

La résistance de polarisation représente l'aptitude d'un acier à empêcher le passage du courant dans un milieu donné, plus l'acier est résistant à la corrosion plus la résistance de polarisation est élevée.

Determination de la résistance de polarisation (Rp)

Cette méthode consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation Rp à I=0 . Elle est définie par la formule de Stern et Geary **[6,7]** :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_P = \frac{\beta_a\,\beta_c}{2.303 \times (\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} = \frac{K'}{i_{corr}} \qquad (II.11)$$

Le tracé de la droite qui relie le potentiel mesuré E en fonction de la densité de courant i pour une valeur de E comprise entre (∓ 25 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr}, permet de déterminer la valeur de la résistance de polarisation(R_P). Ce qui permet ensuite d'estimer la valeur de i_{corr}.

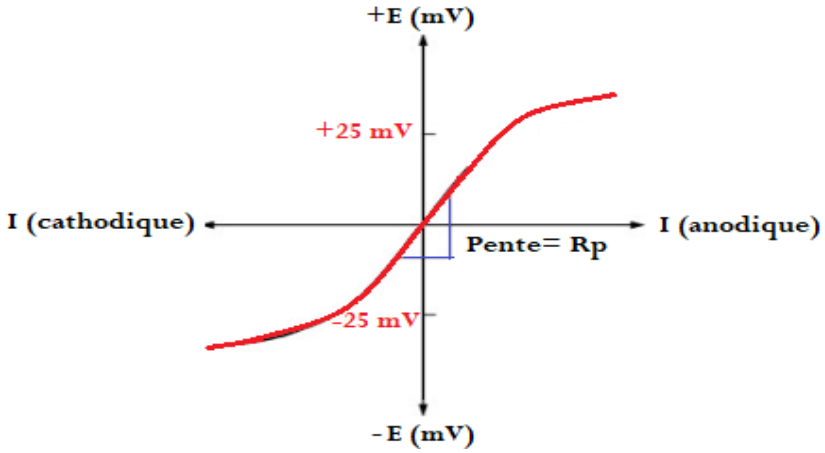


Figure. II. 4 : Détermination de la résistance de polarisation

III.3.3.4. Les inconvénients des techniques stationnaires

Les techniques stationnaires ont plusieurs limitations parmi elles :

- Ils ne donnent pas d'informations précises sur les processus qui ont lieudans l'interface.
- Ils ne permettent pas de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.
- Ils sont difficiles à appliquer dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes de réaction. De plus, certains d'entre eux provoquent la destruction de l'échantillon. Par conséquent, ces techniques présentent l'inconvénient de négliger certains composants caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les phases élémentaires d'un processus complexe.
- Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

III.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal /solution (transfert de charge, diffusion, adsorption.).

III.3.4.1. Principe de fonctionnement

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal, de pulsation ω = 2πf (f étant la fréquence) et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée à l'électrode de travail, puis mesurer la réponse en courant également sinusoïdal du système en fonction de la fréquence. Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

La figure.II.5 illustre le potentiel de perturbation imposé et la réponse en courant mesurée.

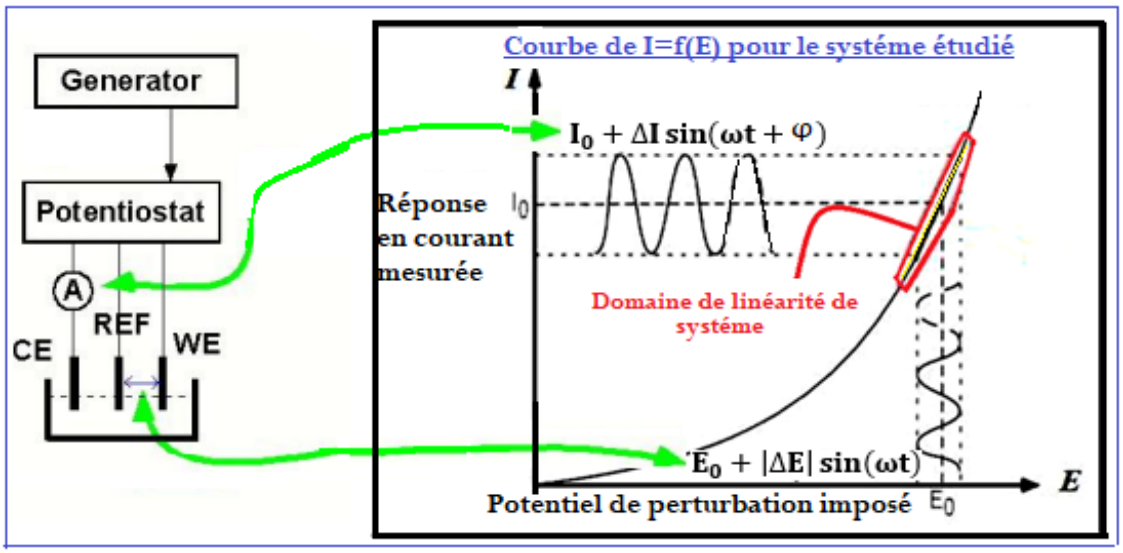


Figure. II.5 : Schéma d'un système électrochimique non-linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant **[8].**

Le signal perturbateur c'est le signal d'entrée de potentiel s'écrit sous la forme suivante **:**

- Lesignal d'entrée : $E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$ (II. 12)

Tel que :
- E_0 : potentiel de perturbation impose en (mV),
- $|\Delta E|$: l'amplitude maximale de la perturbation en (mV),
- ω : La pulsation en (rad/s) avec $\omega = 2\pi f$,
- Ғ : la fréquence de perturbation en Hz.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue et qui se trouve surimpose au courant continu de polarisation, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI dépendant des éléments électriques présents dans le système est donne par l'équation. II.13 :

- Le signal de sortie : $I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$ (II. 13)

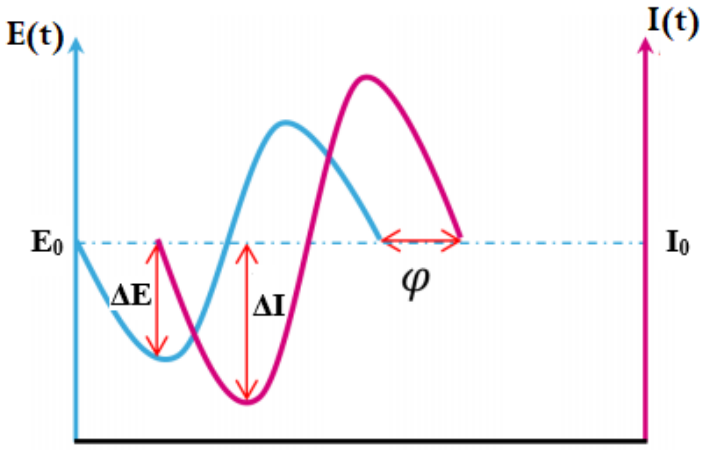


Figure.II.6 : Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et le signal de sortie en courant.

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation $\Delta E(\omega)$ (signal d'entrée) et la réponse associée $\Delta I(\omega)$ (signal de sortie) par la relation.II.14 :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)}{I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 * \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \qquad (II.14)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z(\omega)|$ et sa phase φ, il peut être écrit sous la forme de l'équation.II.15:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 * (\cos\varphi + j \sin\varphi) \qquad (II.15)$$

En reportant sur un graphique la partie imaginaire en fonction de la partie réelle, il est possible d'illustré le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist.

En déduire que : $Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega)$ (II.16) avec : $j = \sqrt{-1}$

Où : $\mathbf{Z_{Im}}$: C'est la partie imaginaire de Z ; $\mathbf{Z_{Re}}$: C'est la partie réelle de Z.

Finalement, cette mesure, valable pour une seule fréquence, va alors être répétée sur toute une gamme fréquentielle afin de pouvoir avoir une image complète du système électrochimique étudié. Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. L'ensemble des points obtenus constitue ainsi le diagramme d'impédance électrochimique. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique

(ou constante de temps). Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les uns des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

III.3.4.2. Représentation graphique de l'impédance

La représentation en coordonnées cartésiennes des diagrammes d'impédance électrochimique existe sous fomes de deux modes, dans le plan complexe de Nyquist et dans le plan de Bode traduisant le comportement fréquentiel d'un système :

•**La représentation de Nyquist :** consiste à porter sur un repère orthonormé l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}(\omega)$en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{Re}(\omega)$pour les différentes fréquences.

•**La représentation de Bode :** comprend deux graphiques où sont portés le logarithme du module Z et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires.

La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist (figure.II.7).

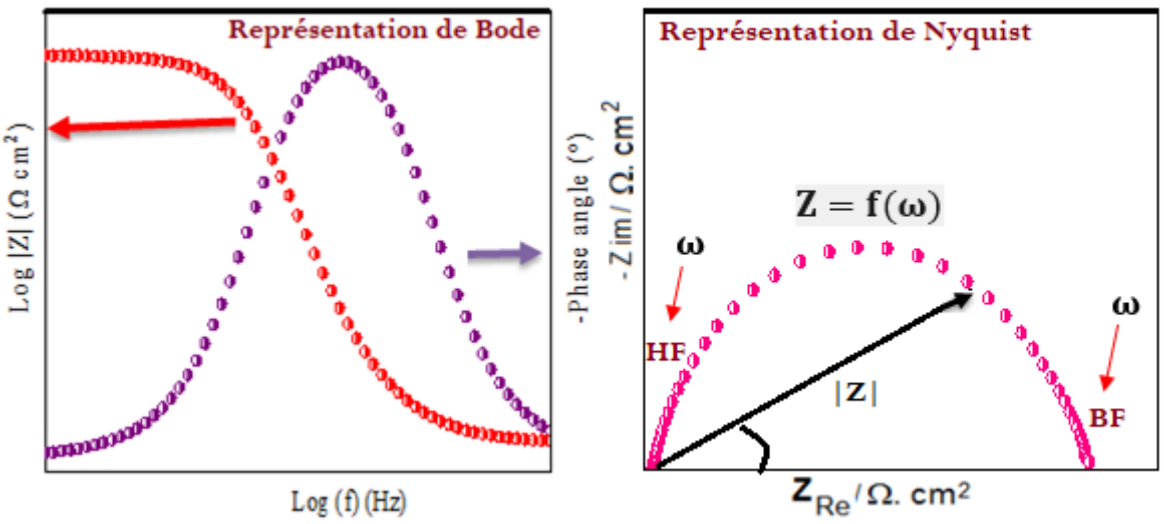


Figure.II.7 : Représentation des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist et de Bode avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un courant électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe équivalente.

III.3.4.3. Modélisation par des circuits électriques équivalents (CEE)

L'étude électrochimique par impédance nécessitera toujours d'associer le spectre observé avec un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement du système. Cette partie vise à présenter les détails des différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

- **Transfert de charge :**

La plupart des modèles qui définissent l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique $\mathbf{I_F}$ et le courant de charge de la double couche $\mathbf{I_C}$ peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système : $I = I_F + I_C$ (II. 17)

L'interface peut être représentée, dans le cas des perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et peut être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles comme illustré sur la figure II.8 :

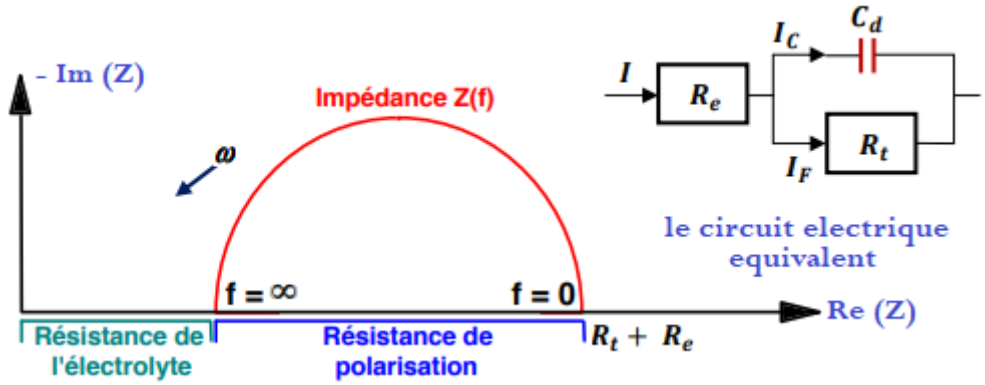


Figure. II.8 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique, et le circuit de Randles.

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée $C_d$décrite par le modèle de Gouy-Chapman-Stern). La résistance de transfert de charges $R_t$est quant à elle traversée par le courant Faradique. En absence de toute autre réaction que celle du transfert électronique, R_t

est identifiée comme la résistance de transfert de charge qui peut être assimilée à la résistance de polarisation Rp.

•Hétérogénéités de surface :

Dans certains cas, la modélisation par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode **[9].** Ce phénomène revient de plusieurs facteurs, soit à cause des impuretés, soit par la formation de produit de corrosion. Les sites de réaction ne sont pas alors uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (figure II.9) **[10].** La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPEqui est représentée par la valeur n) **[11].**

- Si **n** est proche de 0, la CPE représente une résistance,
- Si **n** est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance,

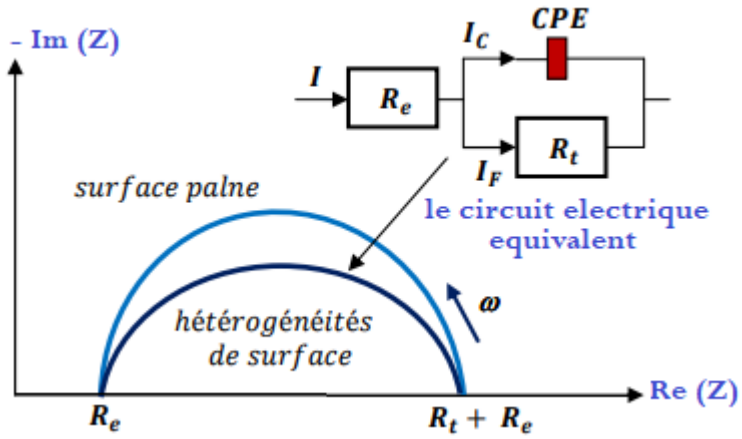


Figure. II.9 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

III.3.4.4. Les avantages et les inconvenients de la technique SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est une technique très utilisée pour l'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte, c'est une methode non destructive. La force de cette technique par rapport aux techniques électrochimique en courant continu est de différencier les phénoménes réactionnels par leur temps de relaxation , et seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences.

✓ Les avantages de la technique SIE:

- Caractériser les systèmes complexes sans les perturber.
- Obtenir plusieurs informations sur un vaste domaine fréquentiel.
- Exploiter, dans la mesure du possible, théoriquement la réponse du système grace aux équations de transfert.
- Exploiter l'analogie électrique pour interpréter les résultats d'impédance par l'intermédiaire de circuits électrique équivalent.
- Permet d'obtenir des informations sur les réactions électrochimiques, sur les propriétés diélectriques des interfaces et sur les processus de transport.

✓ Les inconvenients de la technique SIE :

- L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/ solution.
- Un circuit électrique équivalent idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système.

III.4. Techniques d'analyses de surface

III.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon.

Pour caractériser la composition chimique de la surface d'échantiloon ou bien des composés étudiés, on utilise la technique de la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX), basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

Les morphologies des surfaces dans notre étude sont faites en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB effectuée à l'aide d'un appareil de type Quanta 200 à filament de tungstène de la compagnie FEI, et l'analyse du rayonnement X est effectuée par un spectromètre à dispersion d'énergie EDX avec une tension d'accélération de 20 Kv.

III.4.2. La spectroscopie d'absorption ultra-violet visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolette visible est une méthode d'analyse à la fois quantitative et qualitative **[12]**. Il est fondamentalement basé sur l'étude des interactions entre la matière et le rayonnement électromagnétique.

Une molécule absorbera une radiation de fréquence**υ** s'il existe des transitions nécessitant une énergie tel que : $\Delta E = h\vartheta = \frac{hC}{\lambda}$ (II.18)

Avec : •**h** : constante de Plank, •**υ** : Fréquence, •**λ** : Longueur d'onde

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation.II.19 :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon LC \qquad (II.19)$$

Où **ε** est le coefficient d'extinction molaire, **L** est la longueur de la cuve, **C** : est la concentration du substrat et **I** et **I_0** sont respectivement l'intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant.

Le spectre UV-Visible est le tracé de l'absorbance A en fonction de λ (nm). Ainsi que la bande d'absorption caractérisée par sa position λ_{max} (nm) et son coefficient d'absorption molaire ε_{max} (L mol^{-1} cm^{-1}).

Dans le cadre de ce travail, les spectres d'absorption en présence et en l'absence des inhibiteurs étudiés après immersion de l'acier doux pendant 24 heures à la température de 303K, sont enregistrés à l'aide du spectrophotomètre JASCO UV-VIS-NIR (Jasco ModelV670) à double faisceau **[13]**.

IV. Méthodologie quantique

Les techniques expérimentales ne permettent pas d'explorer le mécanisme d'inhibition réel à l'interface de la solution métallique. Pour cela, nous avons orienté vers l'approche théorique, qui permet de fournir une explication concernant les performances des inhibiteurs au niveau atomique et moléculaire **[14, 15]**.Cependant, ils ont également découvert que, parmi les nombreuses techniques théoriques disponibles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation par la dynamique moléculaire (SDM) sont les plus authentiques afin d'établir la relation entre les propriétés moléculaires des inhibiteurs, et leurs efficacités d'inhibitioncorrespondantes. Par la suite nous décrirons brièvement quelques méthodes de la

chimie quantique les plus utilisée dans ce type d'étude où la corrélation est introduite de façon explicite, bien qu'approchée, donc nous avons d'écrire l'équation de Schrödinger et la façon dont elle permet de résoudre de manière approchée.

Les composés étudiés dans le cadre de nos travaux comportant plusieurs atomes, la méthode choisie doit être capable de traiter des systèmes de taille importante avec précision. De plus, il sera nécessaire non seulement d'accéder aux calcule des paramètres quantiques directement, mais également de pouvoir optimiser sa géométrie par la méthode choisit afin d'obtenir la molécule le plus stable. Nous avons adopté pour tous les résultats la méthode DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d, p) implémentée dans le code Gaussian W09.

IV.1. L'inhibition de la corrosion par les méthodes quantiques

Les travaux de l'inhibition de la corrosion par les méthodes de la chimie quantique connu un développement important, afin de chercher la corrélation entre les efficacités inhibitrices et les descripteurs quantiques. Nous présentons quelques travaux récentsde la méthode DFT avec les fonctionnelles hybrides B3LYP et la base 6-31G (d, p) dans le domaine de la corrosion.

•Obi-Egbedi et Obot **[16]**, ont étudiés l'effet inhibiteur de l'alloxazine en milieu acide sulfurique, ils ont effectué des études expérimental et théoriques au niveau de la méthode DFT avec la base 6-31G/(d, p), ils ont trouvé une bon concordance d'une part, d'autre partils ont calculé les paramètres structuraux de la molécule inhibitrice à l'état gazeuse, en présence de solvant et pour la molécule protonée, ils ont constaté que la réactivité des molécules protonée présente une bonne concordance avec les résultats expérimentaux et une meilleur approche par rapport à l'état neutre en phase aqueuse.

•Mousavi et al. **[17]** ont fait une investigation théorique de l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'imidazole et leurs sept dérivées. Ils ont calculé par la DFT l'énergie de l'interaction des molécules inhibitrices étudiés sur la surface d'un alliage de fer via le model de cluster. Ils ont constaté que l'adsorption de l'imidazole et ces dérivées sur la surface du fer se fait perpendiculairement.

IV.2. Généralités sur la modélisation moléculaire

IV.2.1. Equation de schrödinger

En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques et aussi les fonctions descriptives de la réactivité telles que les charges atomiques ne peuvent être résolue de manière exacte. Afin d'effectuer des résolutions numériques complexes et d'obtenir des

résultats dans un temps raisonnable, un certains nombres d'approximations s'imposent pour remédier à cet obstacle, et parmi ces approximations nous avons trouvé l'approximation de Born-Oppenheimer qui est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps **[18]** tel que : $\hat{H}\Psi = E\Psi$ (II.20)

Avec :

- $\hat{\mathbf{H}}$: l'Hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie Edu système considéré,
- **Ψ** : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient toute les informations du système moléculaire étudié,
- **E** : l'énergie total du système.

Dans le cas d'un système chimique comportant N noyaux et M électrons, l'Hamiltonien global non-relativiste du système peut s'écrire plus précisément selon l'équation.II.21 :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \qquad (II.21)$$

Avec $\hat{T}_n$ et $\hat{T}_e$sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique de N noyaux de masse M_n, et de M électrons de masse m_e s'expriment tout deux sous la forme de somme de contributions individuelles, exprimés en unités S.I selon les équations.II.22-23:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{K=1}^{N}\frac{\nabla^2 \vec{R}_K}{M_n} \qquad (II.22)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{M}\frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} \qquad (II.23)$$

$\hat{V}_{e-e}$, $\hat{V}_{n-n}$ correspondent respectivement à l'énergie coulombienne répulsive électron-électron, avec r_{ij}la distance entre électron i et électron j, et l'énergie coulombienne répulsive noyau-noyau, R_{kl}la distance entre le noyau K et le noyau L, exprimés en unités S.I selon les équations.II.24-25 :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{M}\sum_{j>i}^{M}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (II.24)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{K=1}^{N}\sum_{L>K}^{N}\frac{Z_K Z_L\, e^2}{R_{KL}} \qquad (II.25)$$

Correspond à l'énergie coulombienne attractive noyau-électron, R_{iK} la distance de l'électron i au noyau k, exprimé en unités S. I selon l'équation.II.26 :

$$\widehat{V}_{n-e} = \frac{-1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{K=1}^{N}\sum_{i=1}^{M}\frac{Z_K\, e^2}{R_{iK}} \qquad (II.26)$$

Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la constante de Plank en (J.s), M_e la masse du noyau N, m_e la masse d'un électron et e est la charge élémentaire en C, $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ la permittivité du vide en J.m.C^{-2}, Z_k, Z_L les numéros atomiques des noyaux K et L.

Par ailleurs, on utilisera les notations des termes en unités atomiques pour la commodité des représentations des équations. Dans ce système d'unités ; $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$ et $4\pi\varepsilon_0 = 1$ l'expression de l'Hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$\hat{H}_T = -\sum_{i=1}^{M}\frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{2} - \sum_{K=1}^{N}\sum_{i=1}^{M}\frac{Z_K}{R_{iK}} + \sum_{i=1}^{M}\sum_{j>i}^{M}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{K=1}^{N}\frac{\nabla^2 \vec{R}_K}{2M_n} + \sum_{K=1}^{N}\sum_{L>K}^{N}\frac{Z_K\, Z_L}{R_{KL}} \qquad (II.27)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. La résolution mathématique demeure impossible pour les systèmes polyélectroniques. Il convient donc d'utiliser des approximations pour pouvoir résoudre cette équation de manière approchée. Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation qui porte leurs noms.

IV.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Born-Oppenheimer **[19]** ont proposé que l'on puisse découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, la masse du noyau est environ mille fois plus importante que celle de l'électron et on peut donc, en première approximation, proposer que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer revient donc à considérer que les électrons vont se mouvoir dans un champ électrique crée par des noyaux fixes. Dans cette approximation la fonction d'onde totale du système, solution de l'équation de Schrödinger peut être écrite comme le produit de deux fonctions :

$$\Psi(R,r) = \Psi_{el}(r,R)\,\Psi_{nucl}(R) \qquad (II.28)$$

Ψnuc (R): Est la fonction d'onde nucléaire, Ψel (r, R) est la fonction d'onde électronique, r et R sont les positions des électrons et des noyaux respectivement.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\Psi_R(\vec{r})$, on fait apparaitre un nouvel opérateur Hamiltonien $\widehat{\mathbf{H}_e}$ appelé hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^{M}\frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{2} - \sum_{K=1}^{N}\sum_{i=1}^{M}\frac{Z_K}{R_{iK}} + \sum_{i=1}^{M}\sum_{j>i}^{M}\frac{1}{r_{ij}} + \left(\left\{\sum_{K=1}^{N}\sum_{L>K}^{N}\frac{Z_K\, Z_L}{R_{KL}}\right\}\right) = C^{ste} \qquad (II.29)$$

IV.4. Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique

Plusieurs de méthodes théoriques basées sur les principes de la mécanique quantique sont employées actuellement pour étudier la réactivité chimique. Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO), ainsi que la méthode DFT conceptuelle afin de comprendre la réactivité du système moléculaire.

IV.4.1. Théorie des orbitales moléculaires frontières

L'objectif principale de la théorie des orbitales moléculaires est la compréhension de la réactivité chimique, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité qu'a une molécule de se transformer ou de réagir avec d'autres molécules ainsi que :

•**L'orbitale HOMO :** c'est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron. Il traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.

•**L'orbitale LUMO :** c'est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Il traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels. De plus se sont les orbitaux principaux qui participent à la stabilité chimique.

•**Le gap énergétique (GapΔE) :**c'est l'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, déterminant la réactivité et la stabilité des structures, en effet les basses valeurs de ce descripteur montrent une bonne efficacité inhibitrice, il est calculé par la formule.II.30 **[20] :**

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \qquad (II.30)$$

•**L'énergie totale** d'une molécule isolée dans son état fondamental est calculée pour la conformation dont la géométrie est la plus stable et dont l'énergie est minimale.

IV.4.2. Les Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

Les méthodes de chimie quantique, et plus particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont de plus en plus utilisées pour décrire les propriétés moléculaires, comprendre le mécanisme d'action et prédire l'efficacité des inhibiteurs de corrosion.

L'application de cette méthode pour l'étude des inhibiteurs de corrosion organiques fait l'objet du travail exposé dans la présente étude, alors il y a deux catégories qui sont traité :

• **La première catégorie** : ce sont les descripteurs chimiquesqui vont nous permettre de déterminer la réactivité des inhibiteurs étudiés afin de s'adsorber à la surface, aussi il permet d'expliquer le fort pouvoir d'une molécule par rapport à une autre, alors les decripteurs chimiques qui nous avons déterminé dans la présente étude sont : le moment dipolaire (μ), l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), la dureté (η), la mollesse globale (σ) et l'électronégativité (χ) tel que :

•**Le potentiel d'ionisation :** c'est l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. Le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, il est calculé par la formule.II.31: $$I = -E_{HOMO} \quad (II.31)$$

•**L'affinité électronique :** c'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. L'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe, elle est calculée par la formule.II.32: $$A = -E_{LUMO} \quad (II.32)$$

•**Dureté et mollesse :** La dureté est notée η c'est l'inverse de la mollesse notée σ. Généralement, une molécule « dure » aura tendance à avoir une polarisabilité plus faible et une électronégativité plus forte et inversement pour une molécule dite « molle » **[21] :**

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (II.33)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (II.34)$$

•**L'électronégativité :** c'est une grandeur qui traduit la capacité d'une molécule à attirer les électrons. C'est l'écart entre l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A, L'électronégativité absolue χ de la molécule d'inhibiteur est donnée par la relation. II.35:

$$\chi = \frac{(PI + AE)}{2} \quad (II.35)$$

•**Moment dipolaire (μ) :** cet indice mesure la polarité pour les molécules diatomiques, qui est lié à la distribution des électrons dans une structure moléculaire **[22, 24].** Il y a un manque d'accord dans la littérature concernant la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice. En effet, certains travaux rapportent qu'un faible moment dipolaire traduit une meilleure interaction molécule/surface alors que d'autres affirment l'inverse **[25,26].**

•**Nombre d'électrons transférés (ΔN) :** indique la tendance de la molécule à donner des électrons au métal. Les valeurs de ΔN sont corrélées avec l'efficacité inhibitrice résultante du transfert d'électrons. Une diminution dans le nombre d'électrons transférés ΔN indique une réduction du pouvoir donneur d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique. Selon Lukovit et al **[27]**, ce descripteur peut être exprimée par l'Eq.II.36 :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \qquad (II.36)$$

Ou : χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur.

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN) , une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} = 4{,}82\ eV$ et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ ont été utilisées.

•**La deuxième catégorie** : ce sont les descripteurs de la sélectivité qui permettent de déterminer les indices de Fukui afin de précisé les sites les plus probable à l'attaque électrophile, ou nucléophile.

IV.4.3. Les descripteurs locaux de réactivités

Les descripteurs locaux de réactivités de la DFT ont été largement utilisés pour prédire les sites moléculaires les plus réactifs vis-à-vis d'une attaque électrophile**,** nucléophile**,** ou radicalaire.

Il semble admis que le site moléculaire ayant la plus grande fonction f_k^+ ou f_k^- doit être celui le plus susceptible de réagir avec les électrophiles ou les nucléophiles.

Les indices de Fukui peuvent être calculés à partir des populations issues d'une analyse de la population naturelle (NPA) des systèmes étudiés **[28]** par les équations.II.37-39 :

Pour l'attaque nucléophyle : $f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$ (II.37)

Pour l'attaque électrophyle : $f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$ (II.38)

Pour l'attaque radicalaire : $f_k^0 = \frac{1}{2}\left(q_k(N+1) - q_k(N-1)\right)$ (II.39)

Avec :

- $q_k(N)$: Population de l'espèce neutre,
- $q_k(N+1)$: Population de l'espèce anionique,
- $q_k(N-1)$: Population de l'espèce cationique.

V. Modélisation QSAR

La modélisation QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) constitue actuellement un outil fiable et performant dans le domaine de la corrosion. C'est une méthode qui tente à identifier une relation quantitative entre l'activité mesurée expérimentalement et des descripteurs théoriques lies à la structure moléculaire. L'activité mesurée c'est l'efficacité inhibitrice calculés par les techniques expérimentales, et les descripteurs théoriques sont calculés à l'aide d'outils de chimie quantique, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le jeu de base 6-31G (d, p).

L'activité anticorrosion a été discutée dans la littérature par plusieurs méthodes et de nombreux auteurs ont essayé de construire des modèles QSAR afin de corréler l'activité anticorrosion des composés organiques (inhibiteurs de corrosion) avec des descripteurs physico-chimiques calculés **[29, 30]**.

Dans ce contexte, l'objectif est d'élaborer des modèles QSAR fiables, en respectant toutes les étapes d'une étude QSAR pour expliquer et prédire l'activité anticorrosion d'une série constituée de 16 observations des dérivés d'indanone en utilisant des descripteurs cibles et pertinents. Une méthode d'analyse des données est nécessaire pour élaborer un modèle QSAR. Il existe plusieurs méthodes pour construire un modèle, et dans ce contexte nous avons utilisé :

- **Modèle de régression linéaire multiple (MLR).**
- **Modèle de la régression polynomiale multiple (MPR)**

Tous les calculs de la régression linéaire et non linéaire ont été effectués par la méthode de moindres carrées moyennant le programme XLSTAT (version 2015).

VI. Simulation par la dynamique moléculaire

Les propriétés électroniques seules ne sont pas suffisantes pour prédire la performance en protection d'un composé étudié malgré leurs succès dans l'exploration du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Par conséquent, il est impératif de procéder à une modélisation rigoureuse de l'interaction directe de l'inhibiteur avec l'acier. Récemment, les simulations par la dynamique moléculaire sont devenues très importantes dans les études d'inhibition de la corrosion. Cette méthode de simulation est fréquemment utilisée pour déterminer le mode et la configuration d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal d'une part, et d'autre part pour mieux comprendre l'interaction et l'adsorption d'une molécule inhibitrice à la surface du substrat, par le calculde l'énergies d'adsorption et d'interaction entre les inhibiteurs et le fer.

Références Bibliographiques

[1] A. Y. Musa, A. A. Khadom, et al ''Kinetic behavior of mild steel corrosion inhibition by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-trizole-3-thiol''. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 41 **(2010)** 126–128.

[2] S. Chitra, K. Parameswari, C. Sivakami, et al,''Sulpha Schiff Bases as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1M Sulphuric Acid''. Chem. Eng. Res. Bull 14 **(2010)** 1–6.

[3] D. Belaziz, Y. Kandri Rodi, F. Ouazzani Chahdi, et al, ''Allyl-1H-1, 3-benzimidazol-2(3H) –one''. Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online, 68 **(2012)**3212.

[4] D. Gamra et A. Hadjadja, ''Mémoire de Licence « Mesure des paramètres cinétiques sur une droite de Tafel lors de la corrosion de l'acier X52 dans un milieu acide sulfurique »''. **(2009).**

[5] S. Mirhashemihaghi, Nanometre-thick,''alumina coatings deposited by ALD on metals : à comparative electrochemical and surface analysis study of corrosion properties, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie''**, (2015).**

[6] M. Stern, A.L. Geary, '' Electrochemical Polarisation: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves''. J. Electrochem. Soc., 104**(1957)**56–63.

[7] M. Stern, '' the mecanism of Passivating- Type Inhibitors''. J. Electrochem. Soc., 105 **(1958)**638–647.

[8] Mingsong Wang, ''the Royal Society of Chemistry: CrystEngComm'', 15 **(2013)**754.

[9]H. Hamani , T. Douadi , M. Al-Noaimi ,et al ''Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid ''.Corros. Sci. 88 **(2014)** 234-245.

[10]M. Hegazy, A. Badawi, et al, ''Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy) ethyl)-N. N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling''. Corros. Sci. 69 **(2013)** 110–122.

[11] X. Li. S. Deng H. Fu. ''Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H_2SO_4 solutions. Corrosion Science. 53 **(2011)** 302-309.

[12]Y. Kerroum, S. Skal, A. Guenbour, et al,'' Effect of fluoride on corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in polluted phosphoric acid''. Journal of Molecular Liquids 265 **(2018)** 390–397.

[13] Manual of JASCO UV-VIS-NIR V-670 Optical Spectrophotometer, Spectroscopic Instruments Ltd., Japan **(1993).**

[14] Xia, S., Qiu, M., Yu, L., et al, "Molecular dynamics and density function theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance, Corros. Sci. 50 **(2008)** 2012–2029.

[15] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Soltani, et al,'' Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 50 **(2008)** 2172–2181.

[16] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi,'' Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H_2SO_4''. Corros. Sci. 53 **(2011)**263–275.

Références Bibliographiques

[17] M. Mousavi, M. Mohammad alizadeh, et al'' Theoretical investigation of corrosion inhibition effect of imidazole and its derivatives on mild steel using cluster model''. Corros. Sci. 53 **(2011)**3086–3091.

[18] E. Schrodinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem. I and II". Annalen der Physik, 79 **(1926)**361-376.

[19] M. Born, R. Oppenheimer, " Zur quantentheorie der molekeln". Ann. Phys., 389 **(1927)**457– 484.

[20] B. Obot, N.O. Obi-Egbedi,'' Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium''. Corrosion Science. 52 **(2010)**.

[21] K. Ramya, R. Mohan, et al, '' Adsorption and electrochemical studies on the synergistic interaction of alkyl benzimadazoles and ethylene thiourea pair on mild steel in hydrochloric acid''. Inst. Chemical 45 **(2014)** 3021-3032.

[22] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, et al,''Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl) -1,3,4- oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water''. Corros. Sci. 80 **(2014)** 442–452.

[23] N.O. Eddy, B.I. Ita, ''QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl''. J. Mol. Model. 17 **(2011)** 359–376.

[24] E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, et al, ''Corrosion inhibitors Part II: quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives''. Electrochim. Acta 51 **(2006)**3957–3968.

[25] I. B. Obot, D. D. Macdonald, et al, "Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors: Part 1: An overview". Corros. Sci. 99 **(2015)**1–30.

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

[27] I. Lukovits. E. Kalman, et al, ''Corrosion Inhibitors. Correlation between Electronic Structure and Efficiency''. Corrosion. 57 **(2001)** 3-5.

[28] F. El-Hajjaji, M.E. Belghiti, B. Hammouti, et al, ''Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-mercaptobenzimidazole (surfactant) on a carbon steel surface in an acidic medium: Experimental and Monte Carlo simulations''. Port. Electrochim. Acta 36 **(2018)**197–212.

[29] M. O. Abdulazeez, A. K. Oyebamiji, et al,''DFT and QSAR study of corrosion inhibition on 3, 5-DI-substitude pyrazole derivatives with heteroatom on position one''. Lebanese Science Journal, 17 (**2016**) 217-232.

[30] El H. El Assiri, M. Driouch, Z. Bensouda, et al,'' Quantum chemical and QSPR studies of bis-benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors by using electronic and lipophilic descriptors''. Desalination and Water Treatment 111 **(2018)**208–225.

Chapitre III

Etude de l'effet inhibiteur des dérivés d'aniline (M1, M2 et M3) lutte contre la corrosion d'un acier doux : Approche expérimentale et théorique (DFT)

I. Introduction

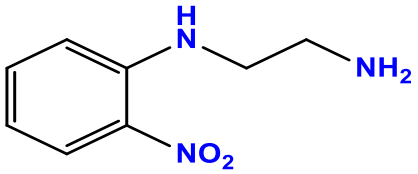
Ce chapitre consiste à évaluer le pouvoir inhibiteur de nouveaux composés, ce sont les dérivés d'anilines à savoir : N-(2-nitrophényl) éthylène diamine (**M1**), N-(2-nitrophényle) propylène diamine **(M2**), et N-(1-Benzyl-1H-1, 2,3-triazol-4-yl) -N'-(2-nitrophenyle) propylène diamine**(M3)** contre la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire. Nous envisageons également à travers cette étude qui apporte une explication approfondie au mécanisme d'inhibition. Pour répondre à ces objectifs, nous nous somme orientés vers l'exploitation conjointe des techniques électrochimiques stationnaire et transitoire et de l'approche quantique.

Dans ce contexte, les composés organiques héterocycliques utilisés à base d'aniline sont synthétisés par l'équipe du professeur MUSTAPHA ALLALI au laboratoire de chimie organique de l'école Normale Supérieure de Lyon France selon les procédures décrites dans la littérature **[1-6],** les propriétés de ces dérivés sont regroupées dans le tableau.III.1 :

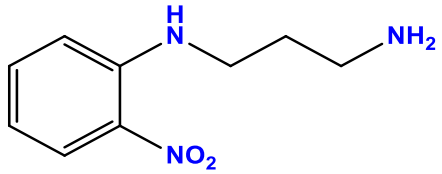
Tableau. III.1 : Propriétés des dérivés d'aniline (M1, M2 et M3)

Inhibiteurs	Formule chimique	Masse Molaire (g /mol)	Etat physique
M1	$C_8H_{11}N_3O_2$	181,19	Sous forme de gel marron
M2	$C_9H_{13}N_3O_2$	195,21	
M3	$C_{18}H_{20}N_6O_2$	352,39	

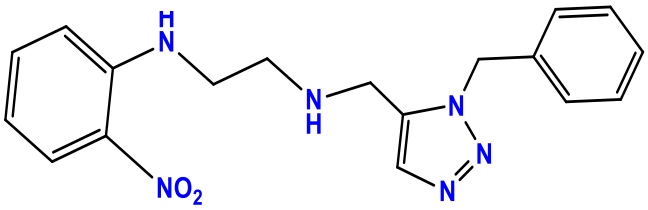
Les structures moléculaires des dérivés d'aniline apparaissent illustrées dans la figure.III.1 :



***N*-(2-nitrophényl) éthylène diamine (M1)**



***N*-(2-nitrophényl) propylène diamine (M2)**



N-(1-Benzyl-1H-1, 2,3-triazol-4-yl) -N'-(2-nitrophenyl) propylène diamine (M3)

Figure.III.1 : Structures moléculaires des trois dérivés d'aniline M1, M2 et M3.

Partie.1 : II. Effet du pouvoir inhibiteur des dérivés d'aniline sur l'acier doux en milieu acide chlorhydrique molaire.

II.1. Effet de concentration des dérivés d'aniline

La présence d'un inhibiteur en milieu corrosif peut ralentir la vitesse de corrosion du matériau en agissant sur l'interface métal /solution par formation d'une couche protectrice à la surface métallique **[7].** L'adhérence, l'épaisseur et l'effet protecteur de cette couche dépendent de la nature du milieu agressif, ainsi que celle de l'inhibiteur. Afin d'estimer l'efficacité inhibitrice des anilines sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide, nous l'avons testé à différentes concentrations.

II.1.1. Méthode gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice des dérivés d'aniline sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M par gravimétrie est menée à différentes concentrations à 303K pendant un temps d'immersion de 6 heures.

Le tableau. III.2 résume les résultats de l'étude gravimétrique : les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), l'efficacité inhibitrice (EI%) et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations des inhibiteurs étudiés.

Tableau. III.2 : Paramètres caractéristiques des propriétés inhibitrices de corrosion établissent en milieu HCl 1M, en présence et en absence des molécules étudiées à 303 K.

Milieu	$Conc.$ (M)	V_{corr} mg.cm^{-2}h^{-1}	Efficacité inhibitrice EI (%)	Taux de recouvrement θ
HCl	1	0,482	—	—
M1	10^{-3}	0,024	**95**	0,950
	10^{-4}	0,038	92	0,921
	10^{-5}	0,049	90	0,898
	10^{-6}	0,068	86	0,859
M2	10^{-3}	0,018	**96**	0,962
	10^{-4}	0,031	93	0,935
	10^{-5}	0,039	92	0,919
	10^{-6}	0,060	87	0,875
M3	10^{-3}	0,013	**97**	0,973
	10^{-4}	0,028	94	0,942
	10^{-5}	0,035	93	0,927
	10^{-6}	0,057	88	0,882

L'examen des données du tableau.III.2 montre clairement que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs étudiés. Ce comportement peut être dû au blocage des sites actifs à la surface de l'acier doux avec des molécules inhibitrices qui réduisent l'attaque de la solution corrosive sur la surface métallique. Egalement nous avons remarqué que les efficacités inhibitrices dépassent 86% pour M1, 87% pour M2 et 88% pour M3 à la concentration de 10^{-6} M.

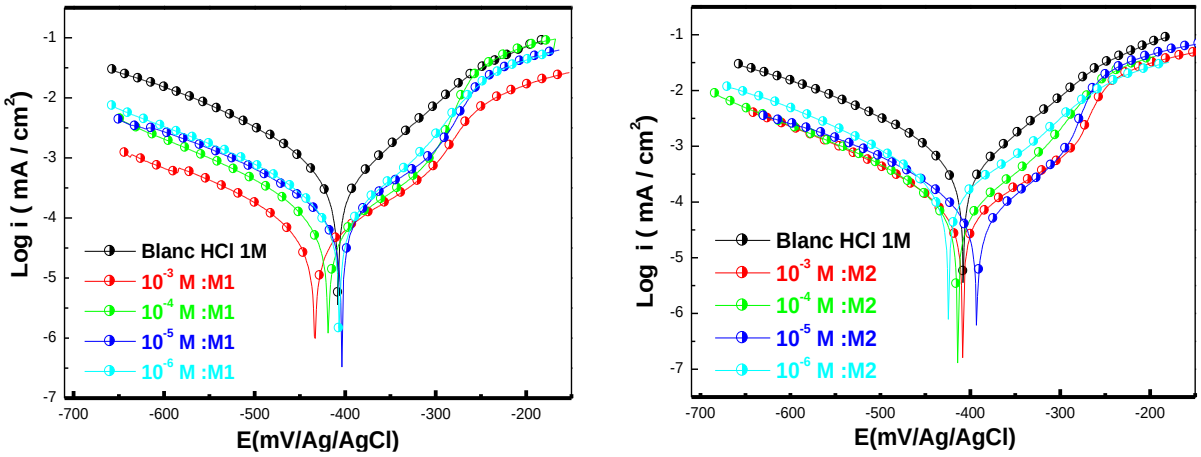
L'efficacité inhibitrice du composé M3 dépasse 97% à 10^{-3} M qui s'avère le meilleur inhibiteur. Ces résultats peuvent être liés à la présence des hétéroatomes (O et N), et des cycles aromatiques tels que : le triazole, le phényle, le nitrophenyl et le propylène diamine, qui fournissent leurs paires électroniques au métal en présence des sites actifs à la surface d'acier, formant ainsi une couche protectrice contre la corrosion.

La méthode gravimétrique reste une méthode incomplète, ne permet pas d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans les processus qui se déroulent à l'interface métal/ solution. Ainsi, nous procédons aux techniques électrochimiques.

II.1.2. Détermination du pouvoir protecteur optimal des anilines par la méthode électrochimique stationnaire.

II.1.2.1. Paramètres électrochimiques issus de la méthode de Tafel

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances sur la cinétique des réactions anodiques et cathodiques. La figure.III.2 représente les courbes de polarisation avec et sans addition des dérivés d'aniline (M1, M2 et M3) dans la solution de HCl 1M à différentes concentrations.



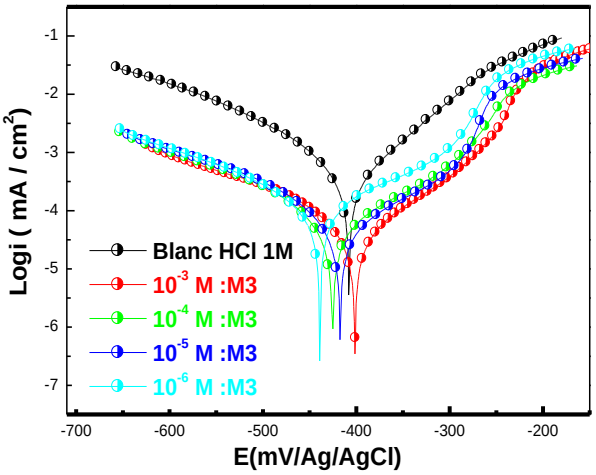


Figure.III.2 : Courbe de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des dérivés d'aniline.

En premier lieu, nous constatons à partir de la figure.III.2 que les deux réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout des dérivés d'aniline étudiés. En effet, une diminution importante des densités de courant partielles anodiques et cathodiques a été enregistrée. Cette diminution est proportionnelle à la teneur en inhibiteur introduite et une valeur limite de la densité de courant de corrosion a été obtenue à la concentration 10^{-3} M pour les trois dérivés étudiés. Notons également que la diminution de la densité de courant dans la branche cathodique est comparable à celle dans la branche anodique, ce qui indique qu'autant de sites cathodiques et anodiques sont recouvertes par les inhibiteurs étudiés.

Daprés la littérature la réaction de réduction cathodique passe par deux étapes successives **[8] :**

- La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :

$$\mathbf{H^{+}_{ads} + e^{-} \rightarrow H_{ads}}$$

- La seconde étape pourrait être :
  - Soit purement chimique : $\mathbf{H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2}$ (Réaction de Tafel)
  - Soit électrochimique : $\mathbf{H_{ads} + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_2}$ (Réaction d'Heyrovski)

Dans notre cas, les courbes de polarisation présentent une large gamme de linéarité dans le domaine cathodique indiquant que la loi de Tafel est bien vérifiée dans ce domaine, et que la réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure **[10- 13].** De plus nous constatons que les droites de Tafel cathodiques sont parallèles, ce qui amène que la réaction de réduction d'hydrogène à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition des anilines étudiés **[9].**

Notons également que la diminution de la densité de courant dans la branche cathodique est comparable à celle dans la branche anodique, ce qui indique que les inhibiteurs étudiés couvrent autant de sites cathodiques que de sites anodiques. Un déplacement minime de l'ordre de 15 mV vers le domaine cathodique a été enregistré en présence des inhibiteurs étudiés confirmant ainsi leurs caractères mixtes. En effet, selon la littérature, un inhibiteur est considéré du type anodique ou cathodique si le déplacement d'Ecorr est supérieur à ±85 mV par rapport à E_{corr} en solution non inhibée **[14 -16].** Un comportement similaire de certains dérivés d'anilines en milieux HCl et H_2SO_4 se trouve confirmé par Donahue et al **[17].**

En outre, dans la partie anodique des courbes de polarisation, nous constatons pour des potentiels supérieurs à –300 mV/ (Ag/AgCl), la densité du courant croit rapidement, ce comportement est géneralement liée à la désorption des molécules inhibitrices à cause d'une forte polarisation de l'électrode de travail **[18,19].**

Le pouvoir inhibiteur des composés étudiés peut être calculé par la relation.III.1, et le taux de recouvrement a été déterminé par la relation.III.2 :

$$\eta_{Tafel}(\%) = \frac{icorr' - icorr}{icorr} * 100 \qquad \text{(III.1)}$$

$$\theta = \frac{\eta_{Tafel(\%)}}{100} \qquad \text{(III. 2)}$$

$i_{corr'}$ et i_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées dans la solution en l'absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

Les valeurs liées à la densité de courant de corrosion (µA cm^{-2}), le potentiel de corrosion (mV / (Ag/AgCl), les pentes de Tafel cathodique (mV/dec), le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice (%) pour différentes concentrations des composés M1, M2 et M3 dans le milieu HCl 1M sont rassemblées dans le tableau. III.3.

Tableau. III.3 : Paramètres électrochimiques évalués par la méthode de Tafel à partir des branches cathodiques des courbes i-E pour l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs M1, M2 et M3.

Milieu	$Conc.$ (M)	$-E_{corr}$ $mV/(Ag/AgCl)$	i_{corr} µA cm^{-2}	$-\beta_c$ mV dec^{-1}	η_{icorr} (%)	Θ
HCl	1	408	816	150	—	—
M1	10^{-3}	433	105	200	**87**	0,871
	10^{-4}	419	133	156	84	0,837
	10^{-5}	403	163	158	80	0,800
	10^{-6}	425	274	140	66	0,664
M2	10^{-3}	409	101	141	**88**	0,876
	10^{-4}	414	125	146	85	0,847
	10^{-5}	393	129	153	84	0,842
	10^{-6}	406	206	158	75	0,747
M3	10^{-3}	401	086	196	**89**	0,894
	10^{-4}	425	110	181	86	0,865
	10^{-5}	418	119	186	85	0,854
	10^{-6}	439	148	180	82	0,818

Les paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau.III.3 montrent que l'addition des inhibiteurs au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant de corrosion, au fur et à mesure que la concentration des inhibiteurs augmente , cette diminution affecte les deux réactions anodiques et cathodiques qui ont diminué en présence des inhibiteurs, ce qui indique que la dissolution anodique de l'acier doux et la réduction cathodique des ions hydrogène ont été bien inhibées, et par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique a été réduite en raison de la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier doux.

De plus nous constatons que l'efficacité inhibitrice croit avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 87% pour M1, 88% pour M2 et 89% pour M3 à la concentration de 10^{-3}M, ce qui montre que ces trois composés agissent en tant qu'inhibiteurs efficaces sur la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M.

L'inhibiteur M3 présente une activité inhibitrice plus élevée par rapport aux inhibiteurs M1 et M2. Ces résultats sont cohérents avec la structure moléculaire des dérivés d'aniline, en raison de la présence de plusieurs sites actifs qui permettent l'adsorbent sur le métal.

Le caractère mixte du comportement des dérivés étudiés décrit précédemment est confirmé par le léger déplacement du potentiel de corrosion qui varie cathodiquement et anodiquement respectivement dans la gamme de (4,5 – 25,16 mV) pour M1 ; (0,71 – 15,3 mV) pour M2 et (6,91 – 31,39 mV) pour M3 par rapport au milieu corrosive.

Les valeurs de la pente cathodique (β_c) de Tafel restent pratiquement inchangées, ce qui indique que la présence de ces composés dans la solution ne modifie pas le mécanisme du processus de dissolution du métal.

Au bout du compte cette méthode ne permet pas d'interpréter les phénomènes à l'interface électrochimique, nous nous orientons alors aux techniques transitoires.

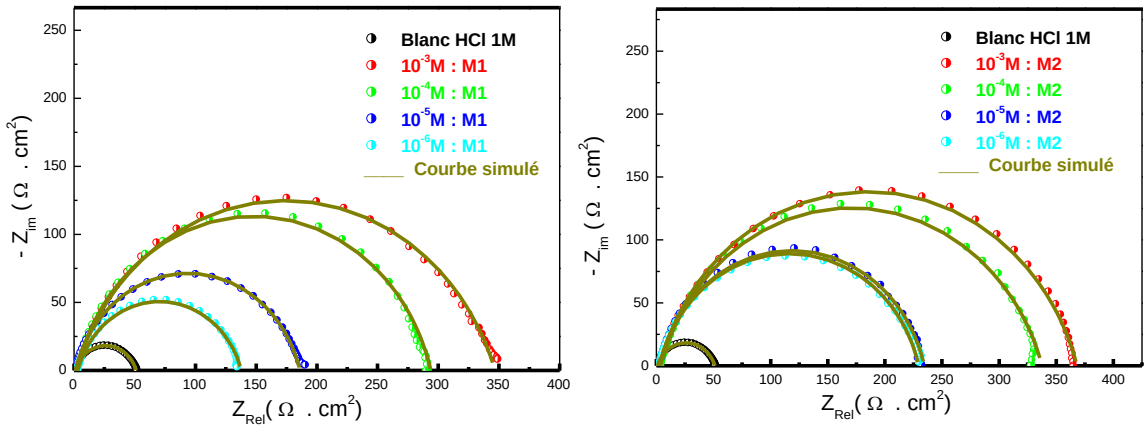
II.1.2.2. Contrôle de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par les dérivés d'aniline par des méthodes transitoires

II.1.2.2.1. Protocole expérimental

Nous faisons recours aux mesures d'impédance électrochimiques dans le but de tirer des informations sur le mécanisme de l'interaction entre la surface de l'électrode et les composés étudiés (transfert de charge, adsorption……). Nous avons choisi comme paramètres de mesure : un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV, une faible amplitude afin de ne pas perturbe les propriétés des électrodes, un balayage en fréquence de 100 KHz à 100 mHz, au potentiel d'abandon et avec 10 points par décade.

II.1.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes de Nyquist de l'impédance mesurée sont présentés dans la figure. III.3 avec un ajustement de l'impédance obtenu avec un circuit équivalent simple en présence des inhibiteurs M1 et M2, et un circuit complexe pour l'inhibiteur M3.



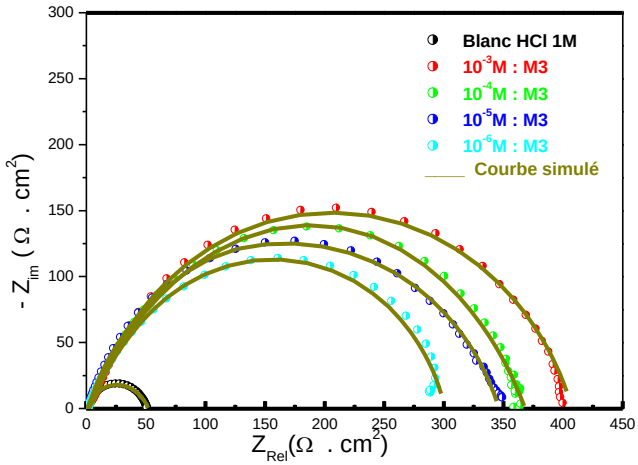


Figure.III.3 : Diagrammes d'impédance de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans du HCl 1M contenant des inhibiteurs M1, M2 et M3 à différentes concentrations.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, ce qui nous permet de voir un déphasage par rapport à l'axe des réels, ce dernièr découle à l'hétérogénéité du système électrochimique. Plusieurs études stipulent que cette hétérogénéité résultante soit de la formation de produits de corrosion, ou bien des impuretés, ou à des variations d'épaisseur ou de la composition d'une couche forméeà la surface de l'électrode **[20, 21]**. En effetla présence d'une seule boucle capacitive indique que la corrosion de l'acier est contrôlée par un seul processus de transfert de charge **[22]**, et que la présence des inhibiteurs n'altère pas le mécanisme de dissolution de l'acier dans HCl 1M. En revanche, l'introduction progressive des inhibiteurs étudiés dans la solution agressive a provoqué d'une part l'augmentation de la taille des boucles capacitives, et d'autre part le déplacement de l'impédance vers des valeurs de plus en plus basses en fréquence. Ceci nous amène à déduire une augmentation de la résistance de polarisation caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence d'unecouche protectrice.

L'analyse des paramètres électrochimiques, qui sont ajustés à l'aide des logiciels de simulation telle que : Z-View et EC-lab Express, permet de discuter les propriétés de l'interface électrode/électrolyte.

La résistance de transfert de charge(R_{tc}) est calculée à partir de la différence d'impédance entre basses et hautes fréquences dans le cas de HCl 1M seul et en présence des différentes concentrations en M1 et M2, tandis que cette différence représente la résistance de polarisation avec $R_p = R_{tc}+R_f$ en présence des différentes concentrations en inhibiteur M3.

Par la suite nous avons accédé aux temps de relaxation et aux pseudo-capacités (C_{dc} et C_f) par les expressions.III-3,4 **[23, 24] :**

$$C_{dc} = (Q_{dc} \times {R_{tc}}^{1-n_{dc}})^{1/n_{dc}} \quad : \quad \tau_{dc} = C_{dc} \times R_{ct} \qquad \text{(III.3)}$$

$$C_f = (Q_f \times {R_f}^{1-n_f})^{1/n_f} \quad : \quad \tau_f = C_f \times R_f \qquad \text{(III.4)}$$

A noter également que le taux d'inhibition a été estimé en utilisant les deux équations III.5-6 :

- Soit à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) par l'Eq.III.5 :

$$\eta_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_{tc/inh} - R_{tc}}{R_{tc/inh}}\right) \times 100 \qquad \text{(III.5)}$$

Avec :

R_{tc} : La résistance de transfert de charge sans inhibiteurs.

$R_{tc/inh}$: La résistance de transfert de charge avec inhibiteurs.

- Soit à partir de la résistance de polarisation (R_p) par l'Eq.III.6 :

$$\eta_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_{p/inh} - R_p}{R_{p/inh}}\right) \times 100 \qquad \text{(III.6)}$$

Avec :

$R_{p/inh}$: La résistance de polarisation avec inhibiteur.

R_p : La résistance de polarisation sans inhibite

Tableau.III.4 : Paramètres électrochimique de l'acier doux dans HCl 1 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations des composés étudiés (M1, M2 et M3) à 303 K.

Milieu	Conc (M)	R_S Ω.cm^2	CPE_1		R_f Ω.cm^2	C_f µF cm^{-2}	τ_f (s)	CPE_2		R_{tc} Ω.cm^2	C_{dc} µF cm^{-2}	-S	φ	χ^2	τ_{dc}(s)	R_p Ω.cm^2	η_{RP} (%)	θ
			Q_f Ω^{-1} S^n cm^2	n_f				Q_{dc} Ω^{-1} S^n cm^2	n_{dc}									
HCl	1	1,02	—	—	—	—	—	301,5	0,80	050,3	109,0	0,38	55	0,012	0,005	050,3	—	—
M1	10^{-3}	1,39	—	—	—	—	—	157,6	0,81	345,2	075,4	0,52	65	0,007	0,026	345,2	**85**	**0,854**
	10^{-4}	2,54	—	—	—	—	—	160,8	0,82	291,3	082,1	0,46	66	0,005	0,024	291,3	83	0,827
	10^{-5}	1,98	—	—	—	—	—	179,4	0,84	184,7	093,7	0,48	64	0,008	0,017	184,7	74	0,727
	10^{-6}	3,18	—	—	—	—	—	182,3	0,87	134,7	104,7	0,38	59	0,002	0,014	134,7	63	0,626
M2	10^{-3}	2,91	—	—	—	—	—	122,6	0,83	365,1	064,8	0,45	65	0,004	0,023	365,1	**86**	**0,862**
	10^{-4}	3,78	—	—	—	—	—	180,9	0,82	333,7	097,7	0,43	64	0,003	0,032	333,7	85	0,849
	10^{-5}	2,93	—	—	—	—	—	187,1	0,85	231,5	107,5	0,42	65	0,003	0,025	231,5	78	0,782
	10^{-6}	3,02	—	—	—	—	—	190,1	0,85	226,5	109,1	0,38	65	0,002	0,025	226,5	78	0,778
M3	10^{-3}	2,33	018,5	0,94	87,5	12,69	0,001	138,1	0,81	375,0	060,5	0,48	61	0,005	0,023	405,3	**88**	**0,875**
	10^{-4}	2,28	129,0	0,74	84,2	26,33	0,002	190,3	0,88	281,7	090,3	0,47	61	0,004	0,025	365,9	86	0,862
	10^{-5}	2,14	157,5	0,76	79,7	38,63	0,003	193,4	0,85	277,0	106,2	0,52	65	0,003	0,030	356,7	86	0,858
	10^{-6}	1,38	192,9	0,78	73,7	58,54	0,004	243,6	0,87	276,3	108,7	0,50	62	0,004	0,030	345,3	85	0,854

Les résultats obtenus rassemblées dans le tableau III.4, indiquent que l'addition des inhibiteurs augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}), et ceci résulte de la formation d'une couche protectrice due au recouvrement important de la surface métallique par des liaisons fortes des molécules inhibitrices **[25]**. En revanche, les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dc}) en présence des inhibiteurs diminuent par rapport à celle de la solution non inhibée, et ceci peut-être attribuée à la diminution de la constante diélectrique en raison du déplacement des molécules d'eau présente dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique, formant ainsi une couche protectrice qui diminue le nombre des sites actifs de corrosion **[26],** et/ou à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt organique due à l'adsorption des molécules inhibitrices d'après la relation d'Helmholtz.III.7 **[27, 28]** :

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon o \varepsilon}{e} S \qquad \text{(III.7)}$$

Avec : **e :** l'épaisseur de la double couche protectrice formée par l'espèce inhibitrice,
S : la surface active de l'électrode, **ε_0 :** la permittivité du vide ($8{,}85.10^{-14}$ F.cm^{-2}),
ε : la constante diélectrique du milieu.

Egalement nous constatons que l'efficacité inhibitrice (η%) croit avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, celle-ci atteignant 85% ; 86% et 88% à 10^{-3}M pour M1, M2 et M3 respectivement. Ces résultats confirment de nouveau que les composés testés sont efficaces pour lutter contre la corrosion de l'acier dans la solution d'acide, grâce aux interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes (N, O), les électrons des cycles aromatiques et les orbitales vacantes d du fer **[29- 31].**

Lors de la simulation, une valeur de facteur d'erreur χ^2 est calculée, plus elle est faible, plus la simulation est meilleure. En l'occurrence, les valeurs de facteur d'erreur (χ^2) sont comprises entre 2.10^{-3} et 7.10^{-3} en présence d'inhibiteurs, et 0,012 pour la solution non inhibée, ces résultats confirment la validation des modèles des circuits équivalents sélectionnés pour décrire les systèmes étudiés.

De plus nous remarquons que les temps de relaxation (τ_{dc},τ_f) calculés sont presque constants ce qui témoigne encore la validité des modèles choisis (figure.III.6). Egalement nous pouvons constater que les valeurs du paramètre (CPE) (n) se situent entre 0,7 et 0,9 ; leur déviation par rapport à la valeur d'une parfaite capacitance (n=1) pourrait être due à la rugosité et l'inhomogénéité de la surface de l'électrode.

Après avoir examiné le pouvoir anticorrosif des dérivés d'aniline par la méthode gravimétrique, et les techniques électrochimiques, nous pouvons conclure que les trois méthodes se corrèlent bien, nous illustrons par la suite les résultats obtenus à la figure.III.4 :

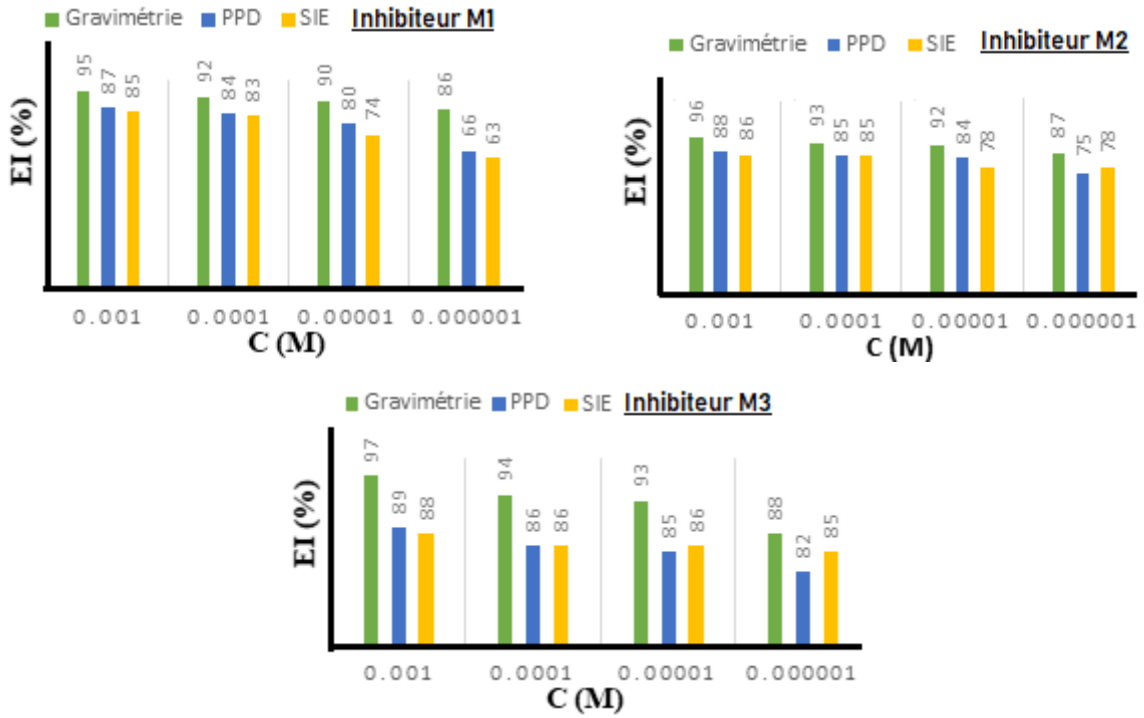


Figure.III.4 : Variation de l'efficacité inhibitrice des composés M1, M2 et M3 obtenus par les trois méthodes en fonction de la concentration en inhibiteurs.

II.1.2.2.3. Modèle proposé à l'interface électrochimique

L'interprétation des mesures d'impédances doit s'appuyer sur des modèles réactionnels. Dans plusieurs cas, l'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit électrique équivalent. Un circuit équivalent ne remplace pas un modèle physique, mais son utilisation présente un outil physique qui permet souvent de mieux visualiser le comportement électrique d'une interface, donc un schéma d'un CEE illustre les différents phénomènes pouvant intervenir lors de l'immersion du métal dans l'électrolyte. Par la suite nous avons essayé de chercher un circuit électrochimique permettant de modéliser le comportement de l'acier doux en présence et en absence des différentes concentrations en inhibiteurs étudiés dans le milieu HCl 1M, ces circuits s'adaptent bien avec les données obtenues par les mesures d'impédances électrochimiques :

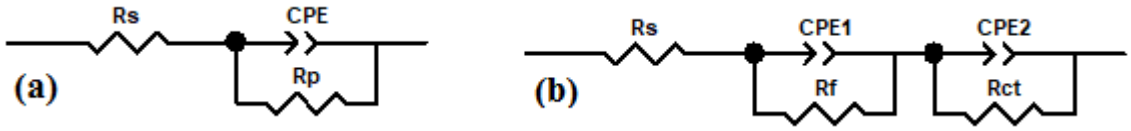


Figure.III.5 : Circuits électriques équivalents proposés pour modéliser le comportement de l'acier doux en présence et en absence des différentes concentrations en inhibiteurs étudiés.

Pour les deux circuits illustrés dans la figure.III.5, la capacité est classiquement remplacée par un élément de phase constante (CPE) **[32],** afin de prendre en compte les imperfections de la surface. De plus la présence de plusieurs résistances et 2CPE permet d'obtenir un bon ajustement.

Dans notre cas les inhibiteurs M1 et M2 sont bien modélisés par le circuit de Randles modifié (**a**), un excellent ajustement a été obtenu, alors que les résultats expérimentaux de l'inhibiteur M3 sont simulés par le circuit **(b**). Des travaux similaires ont été traités par plusieurs auteurs utilisant deux constantes de temps pour la modélisation de la surface de l'acier dans HCl 1M **[33, 34].** Alors la constante de temps située à hautes fréquences (CPE_1) pourrait être attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du métal, tandis que celle à basses fréquences (CPE_2) pourrait être corrélée au processus de transfert de charges **[35, 36].**

II.1.2.2.4. Les diagrammes de Nyquist dans le plan de Bode

Afin de visualiser tous les phénomènes qui se produisent dans toute la gamme de fréquences, il serait très pratique de dessiner les diagrammes de Bode, deux représentations ont été illustrées : le module d'impédance ($\text{Log}|Z|$) en fonction de Log (f) et la phase (φ) en fonction de Log (f). Nous représentons les diagrammes de Bode de l'acier sans et avec addition de dérivés étudiés à différentes concentrations dans la figure.III.6.

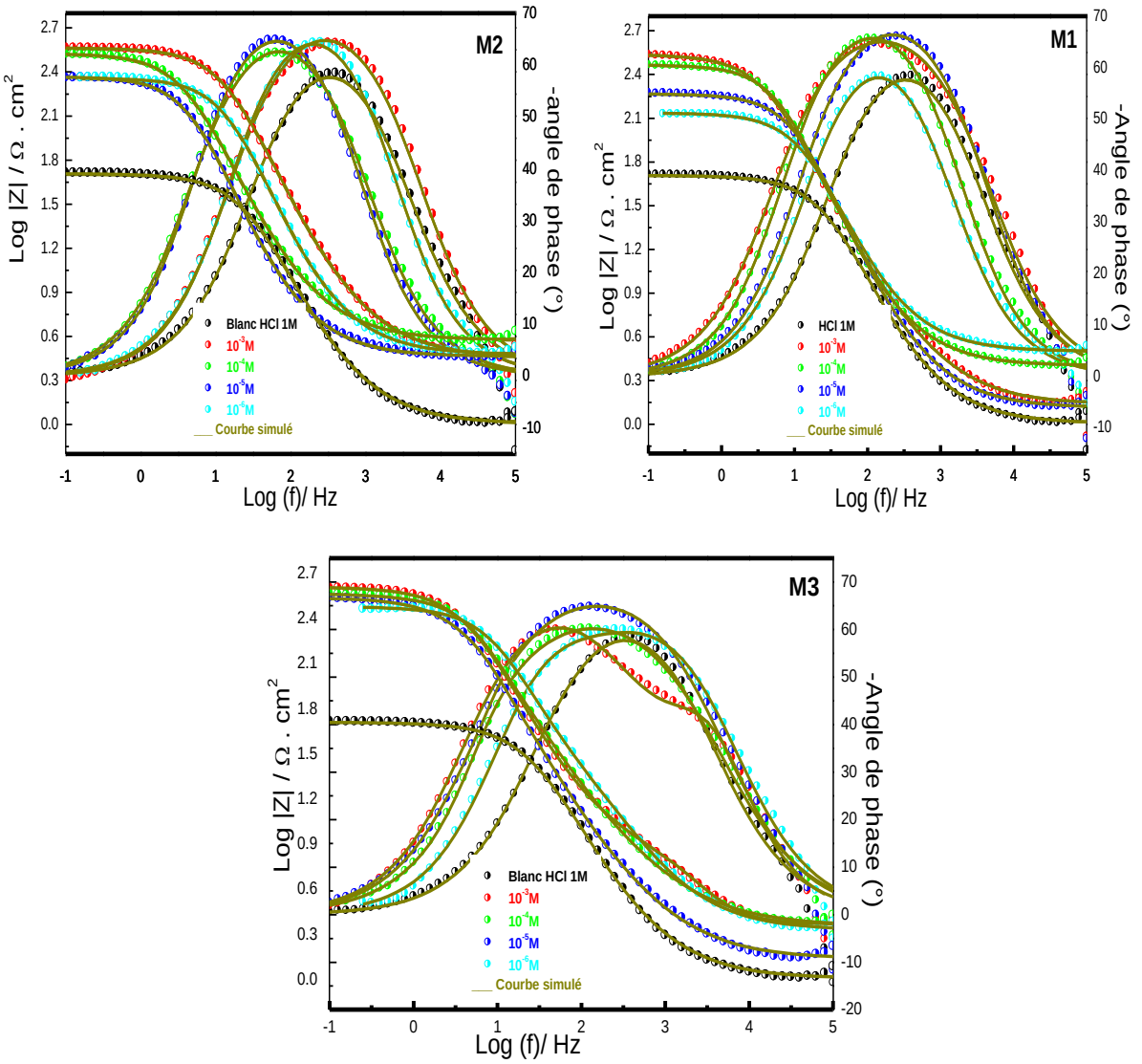


Figure.III.6: Diagrammes de Bode obtenus pour l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des dérivés d'aniline.

Le diagramme de Bode présenté dans la figure.III.6 est caractérisé par la présence d'une seule constante de temps et d'un seul maximum dans les fréquences intermédiaires pour les inhibiteurs M1 et M2, cela est détecté pour toutes les concentrations testées, ce qui justifie le choix du circuit simple (circuit de Randles modifié) qui se caractérise par une seule constante de temps, ce qui prouve que la corrosion dans une solution d'HCl 1M pour l'acier doux était principalement contrôlé par un processus de transfert de charges ($R_p = R_{tc}$) **[37]**.

En revanche, la représentation de Bode pour l'inhibiteur M3, permet de distinguer deux constantes de temps, celles-ci sont difficilement discernables pour les concentrations de 10^{-4} à 10^{-6}M, mais clairement distinguées pour la concentration de 10^{-3}M, alors la phase dans ce cas présente un élargissement bien séparé, cet élargissement est associé selon nombreux auteurs

[35, 36], à l'apparition d'un deuxième phénomène de relaxation ou la constante de temps est généralement attribué à la présence d'un processus à la surface du métal, ce qui confirme la formation d'une couche barrière (film) directement liée à plusieurs sites donneur d'électrons ce qui augmente la performence de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface d'acier.

Les diagrammes de Bode présentent trois régions distinctes de fréquence en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés, et chaque gamme de fréquence se caractérise par des phénomènes liés à l'interface électrochimique :

•Dans la région de haute fréquence (de 4 à 100 KHz) : le log |Z| et l'angle de phase φ tendent à être très faible, c'est une réponse de caractère résistant, de plus les valeurs de module d'impédance |Z| pour toutes les concentrations, montrent qu'il n'y a pas de différence notable, ce qui nous donne une résistance de solution (Rs) quasi similaire.

•Dans la région des moyennes fréquences (de 3 Hz à 4 KHz) : nous avons déterminé la pente (-S), et l'angle de phase (φ) pour les trois inhibiteurs étudiés. Dans nos investigations, la valeur moyenne de la pente et de l'angle de phase pour toutes les concentrationségale à 0,50 et -65° respectivement, on constate que ces paramètres loin de 1 et -90° (le cas de condensateur idéal) , résultant d'un condensateur non idéal **[38,39],** correspondant à la capacité de l'interface acier doux/solution (en absence ou en présence des dérivés d'aniline), ce comportement est à nouveau attribué à l'inhomogénéité de la surface .

En outre nous relevons que les valeurs des angles de phase détectées (tableau.III.4) en présence des inhibiteurs étudiés sont plus éleves à celle du blanc, ceci découle à l'adsorption des inhibiteurs à la surface métallique.

•Dans la région des basses fréquences (de 0,1 à 3 Hz) : le module d'impédance |Z| est à nouveau pratiquement indépendant de la fréquence, et accompagné d'une diminution de l'angle de phase (φ→0).

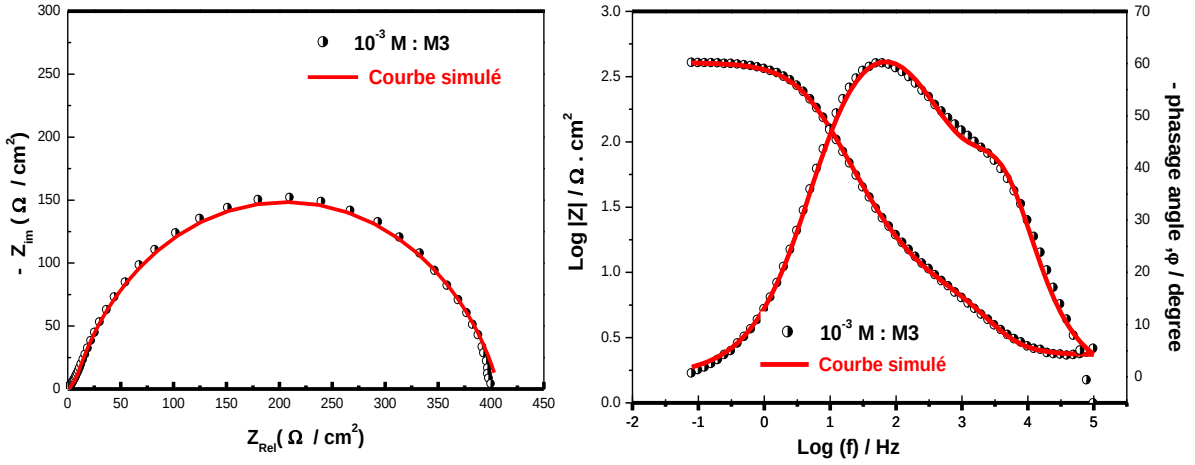


Figure. III.7: Spectres d'impédance expérimentale et ajustés dans le plan de Nyquist et de Bode relatif à l'acier en milieu HCl 1M en présence de l'inhibiteur M3 à 10^{-3} M.

Nous pouvons remarquer que le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist empêche les phénomènes mis en jeu à l'interface dans le domaine de haute fréquence, alors que le diagramme de Bode montre parfaitement l'existence de deux phénomènes de relaxation dans le domaine de fréquence exploitée, ce qui révéle une bonne corrélation entre les données expérimentales et simulées par l'intermédiaire du circuit $(R_S + CPE_1/R_f + CPE_2/R_{tc})$ adopté auparavant.

II.1.2.3. Comparaison de l'action inhibitrice des trois anilines en milieu HCl

La vitesse de corrosion, la résistance de polarisation, la capacité de double couche et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des dérivés d'aniline (M1, M2 et M3) sont données dans les figures.III.8-11.

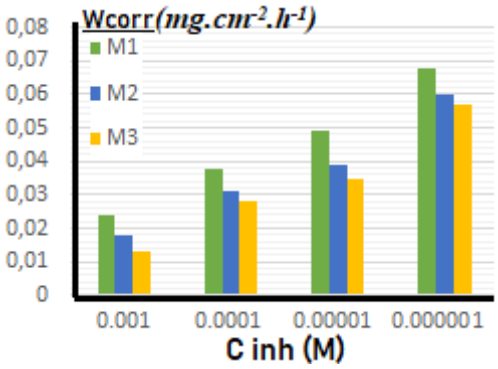


Figure III. 8 : Evolution de W_{corr} de M1, M2 et M3 en fonction de la concentration.

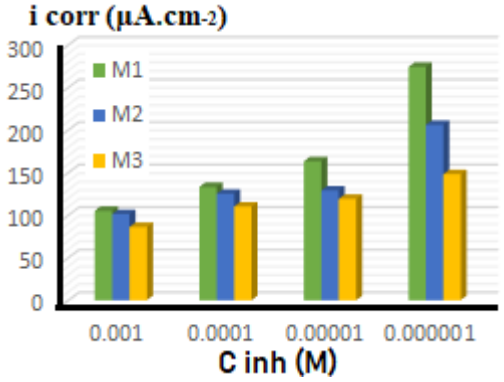


Figure III.9 : Evolution de i_{corr} de M1, M2 et M3 en fonction de la concentration.

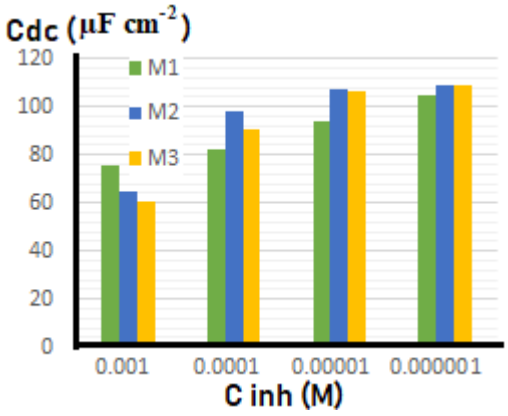


Figure III. 10 : Evolution de C_{dc} de M1, M2 et M3 en fonction de la concentration.

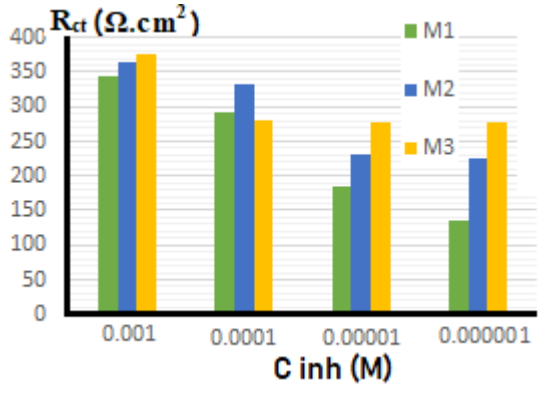


Figure III. 11: Evolution de R_{tc} de M1, M2 et M3 en fonction de la concentration.

L'analyse de ces figures montre que les inhibiteurs étudiés sont efficaces et agissent en tant qu'inhibiteurs mixtes vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M. La vitesse de corrosion, la capacité de la double couche électrique diminuent et la résistance de transfert de charge augmente en fonction de la concentration de chacun des trois inhibiteurs, il faut donc noter que les résultats trouvés dans nos travaux sont fortement confirmés.

Le taux d'inhibition de la corrosion déterminé par les techniques électrochimiques estsuivi l'ordre : M3 > M2 > M1.

II.2. Effet de la température sur les dérivés d'aniline

Lors de décapages et de détartrages à haute température, les inhibiteurs utilisés doivent avoir une certaine stabilité qui leur permettra de protéger les surfaces métalliques face aux attaques acides. L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études. Il a été prouvé qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leur pouvoir inhibiteur. Afin de déterminer l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des dérivés d'aniline, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur l'acier en milieu HCl 1M en absence et en présence des anilines. Les échantillons de l'acier ont été exposés au milieu corrosif pour une durée de 2h à différentes températures (303- 333K) à l'aide d'un bain thermostat pour maintenir la température à la valeur désirée. Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (n%) sont regroupés dans le tableau. III.5.

Tableau.III.5 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations des trois inhibiteurs étudiés.

Milieu	Conc. (M)	303 K		313 K		323 K		333 K	
		V_{corr}	n%	V_{corr}	n%	V_{corr}	n%	V_{corr}	n%
HCl	1	1,690	—	1,969	—	2,834	—	4,077	—
M1	10^{-3}	0,202	**88**	0,281	**86**	0,494	**82**	1,110	**73**
	10^{-4}	0,508	70	0,599	69	1,014	64	1,611	60
	10^{-5}	0,538	68	0,638	67	1,063	62	1,704	58
	10^{-6}	0,615	63	0,728	63	1,311	53	2,025	50
M2	10^{-3}	0,118	**93**	0,130	**93**	0,356	**87**	0,606	**85**
	10^{-4}	0,177	89	0,233	88	0,536	81	0,833	79
	10^{-5}	0,285	83	0,471	76	0,911	68	1,141	72
	10^{-6}	0,512	70	0,665	66	1,012	64	1,578	61
M3	10^{-3}	0,098	**94**	0,128	**93**	0,299	**89**	0,520	**87**
	10^{-4}	0,166	90	0,199	90	0,489	83	0,782	81
	10^{-5}	0,281	83	0,381	80	0,769	73	1,132	72

	10^{-6}	0,393	76	0,495	75	0,964	70	1,485	63

Nous constatons que pour chaque température, la présence des inhibiteurs provoque une inhibition de la corrosion de l'acier. En effet lorsque la température de l'électrolyte augmente, la vitesse de corrosion augmente, et par conséquent l'efficacité inhibitrice diminue, ce comportement montre que la température modifie l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, résultant de la diminution du pouvoir inhibiteur des molécules inhibitrices **[40].** Ce comportement a été expliqué par Ammar et al **[41].** Ces auteurs démontrent que le processus de désorption résultant des interactions physiques du type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur. Pareillement, Popova a étudié l'effet de la température sur les dérivés du benzimidazole **[42].** Il conclut que la diminution du pouvoir protecteur avec la température dépend du déplacement de l'équilibre d'adsorption / désorption.

II.3. Paramètres thermodynamiques d'activation

L'influence de la température sur le phénomène de corrosion est de grande importance. De manière générale, le taux de corrosion et la température sont directement proportionnels. En utilisant l'équation d'Arrhenius et d'état de transition, les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation apparente (E_a), l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) sont déterminés selon les relations.III.8-9 **[43, 44]** :

- Equation d'Arrhenius: $$V_{corr} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (III.8)$$
- Equation d'état de transition: $$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (III.9)$$

Avec :

A : la constante d'Arrhenius, **R** : la constante des gaz parfaits,

Nous avons ainsi procédé au tracé de la variation du $Ln(V_{corr})$ de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition des dérivés d'aniline à différentes concentrations, en fonction de l'inverse de la température (1000/T). Les droites d'Arrhenius obtenus avec et sans addition des composés étudiés sont illustrées sur la figure.III.12.

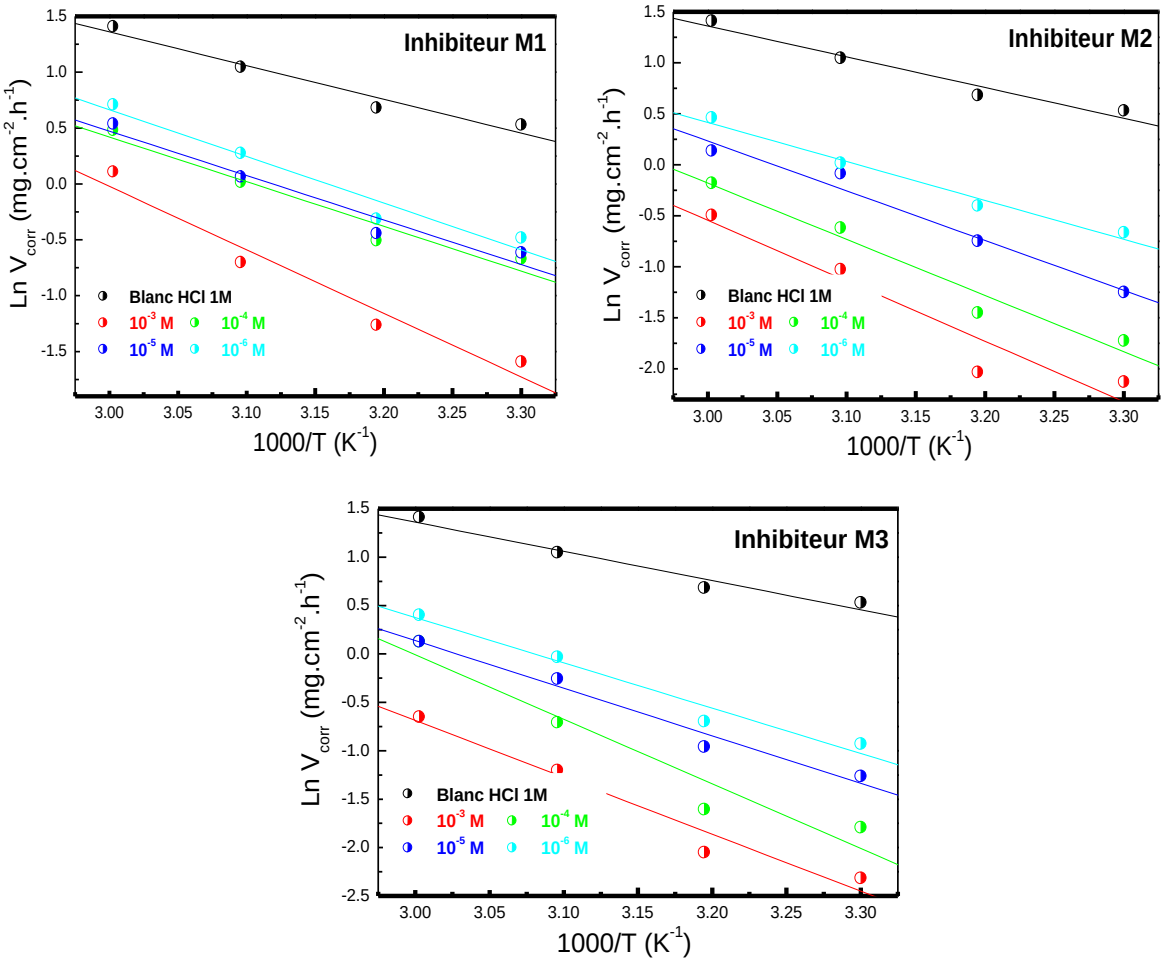
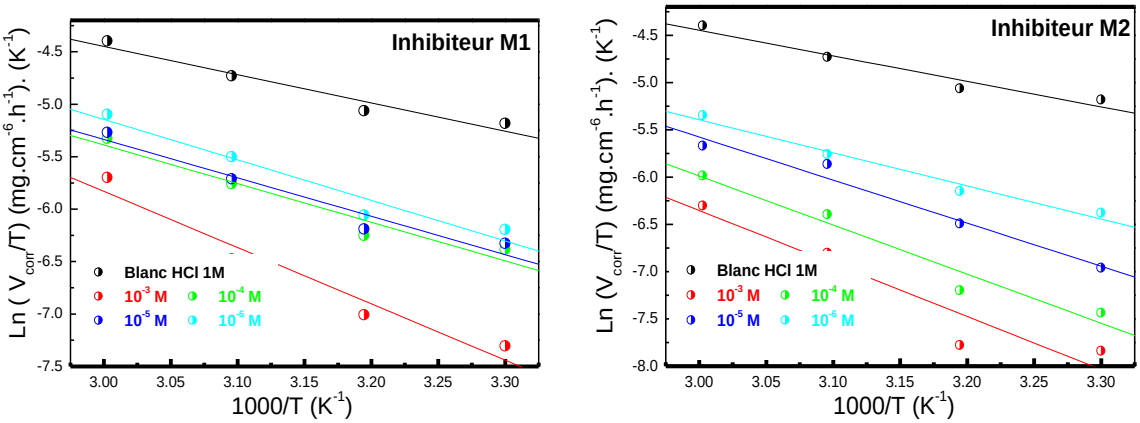


Figure.III.12 : Droites d'Arrhenius de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs étudiés.

Nous avons tracé par la suite la variation de Ln (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température (1000/T) pour l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition des dérivés étudiés à différentes concentrations, ainsi que les droites d'Arrhenius obtenus sont illustrées dans la figure.III.13.



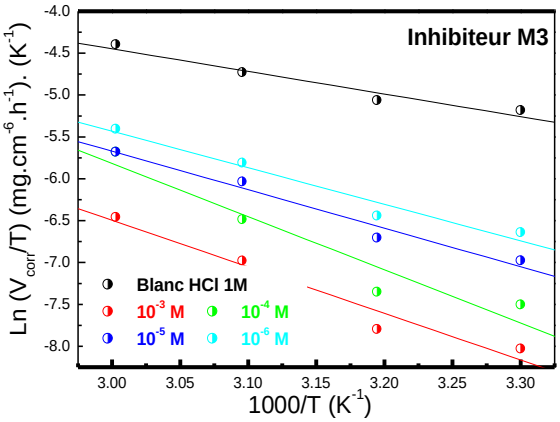


Figure. III.13 : Variation de Ln (V_{corr}/T) en fonction de 1000/T à différentes concentrations en inhibiteurs M1, M2 et M3.

Tableau. III.6 : Paramètres thermodynamiques d'activation de dissolution de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations des composés étudiés.

Milieu	Conc. (M)	E_a KJ mol^{-1}	Facteur A mg cm^{-2} h^{-1}	ΔH_a kJ mol^{-1}	ΔS_a J mol^{-1} k^{-1}	E_a -ΔH_a kJ mol^{-1}
HCl	1	25,09	2,34	22,45	-167,33	2,64
M1	10^{-3}	47,27	2,83	44,63	-112,30	2,64
	10^{-4}	33,25	2,52	30,61	-150,67	2,64
	10^{-5}	33,10	2,52	30,46	-150,70	2,64
	10^{-6}	34,77	2,58	32,13	-144,09	2,64
M2	10^{-3}	49,28	2,85	46,64	-110,61	2,64
	10^{-4}	45,79	2,79	43,15	-118,03	2,64
	10^{-5}	40,54	2,70	37,90	-130,37	2,64
	10^{-6}	31,76	2,47	29,12	-155,19	2,64
M3	10^{-3}	48,88	2,83	46,24	-113,01	2,64
	10^{-4}	55,50	2,99	52,86	-087,48	2,64
	10^{-5}	40,88	2,70	38,24	-130,15	2,64
	10^{-6}	38,93	2,67	36,29	-134,01	2,64

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence et en absence des inhibiteurs, permet de connaître le type de l'adsorption. Selon Radovici **[45]**, si l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est supérieure à celle en son absence, ce dernier s'adsorbe sur la surface métallique en formant des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaison est sensible à la température, et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température est élevée. Dans notre cas les valeurs de l'énergie d'activation sont supérieures en présence des composés étudiés qu'en leur absence, ce qui suggère la formation des liaisons faible du type physique, donc la formation des interactions

électrostatiques. Toutefois, le procédé d'adsorption ne peut pas être considéré comme purement physique, qui est la première étape d'adsorption **[46].** La compétition de l'adsorption des inhibiteurs et l'élimination des molécules d'eau de la surface nécessitent aussi peu d'énergie d'activation.

Egalement on constate que les valeurs de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) sont positives, ce qui confirme le processus de dissolution endothermique. Les valeurs négatives de l'entropie d'activation (ΔS_a) en absence et en présence des composés étudiés, signifient que les molécules activées étaient dans un état d'ordre supérieur à celui du stade initial **[47],** et reflètent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe active **[48, 49].**

A noter également que les valeurs des deux grandeurs ΔH_a et ΔS_a en présence des dérivés d'aniline augmentent par rapport à la valeur du blanc, ce qui signifie que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion augmente. Finalement on remarque que la relation entre l'énergie (Ea) et l'enthalpie (ΔH_a) d'activation en présence et en absence des composés étudiés a montré une valeur constante selon l'équation .III.10 :

$$Ea - \Delta Ha = RT = 2{,}64\ KJ.mol^{-1} \qquad (III.10)$$

II.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

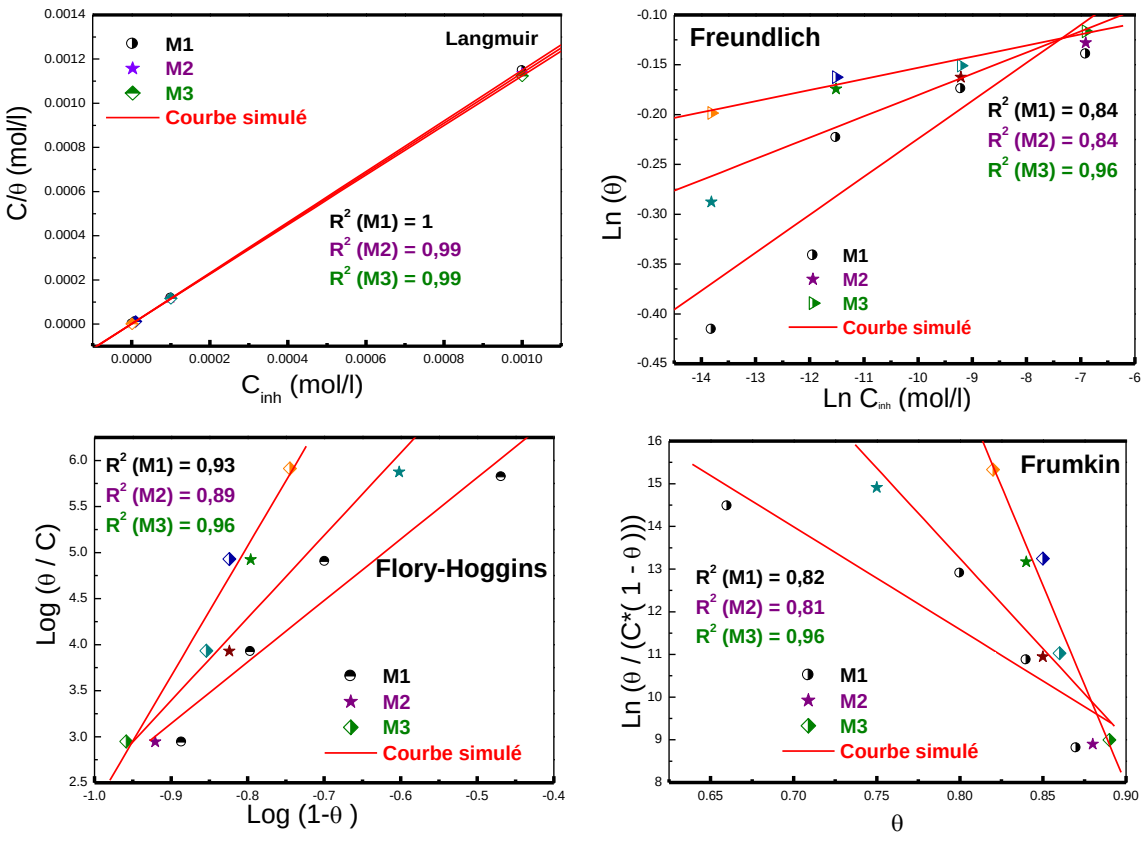
Afin de confirmer l'hypothèse que l'action de dérivé d'aniline est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relever des courbes de polarisation, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption, les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été déterminées **[50],** sachant que les valeurs d'efficacité inhibitrice utilisées, sont celles déduites par la méthode de Tafel (tableau.III.3). Différentes isothermes ont été testés : {Langmuir, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, Frumkin et El-Awady} **[51],** les équations linéaires correspondent à chaque isotherme **[52- 54]** sont regroupées dans le tableau.III.7 :

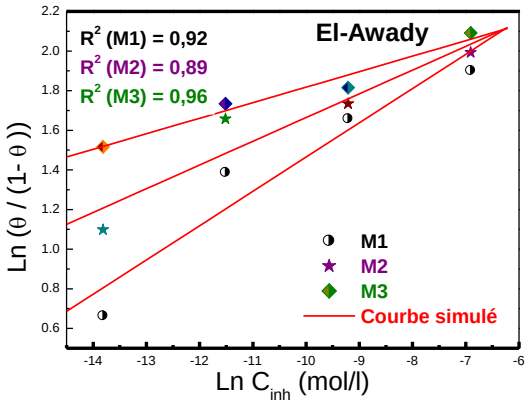
Tableau.III.7 : Différentes formes linéaires des isothermes d'adsorption et leurs courbes Convenables les plus couramment utilisées.

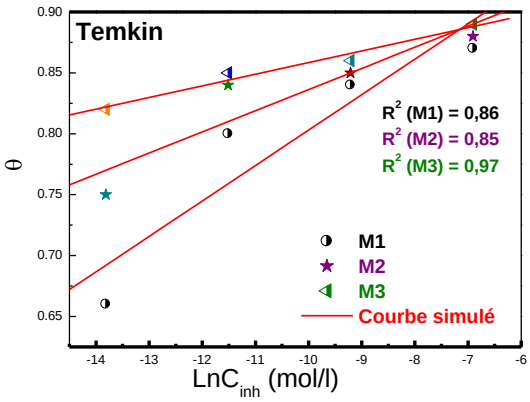
Les isothermes	Formes linéarisées	Les Courbes
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$	$\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$
Freundlich	$Ln\theta = LnK_{ads} + zLnC_{inh}$	$Ln\Theta = f(LnC_{inh})$
Temkin	$\theta = -\frac{1}{2a} LnK_{ads} - \frac{1}{2a} LnC_{inh}$	$\Theta = f(LnC_{inh})$
Flory-Huggins	$Log(\frac{\Theta}{C_{inh}}) = LogK_{ads} + x.Log(1-\Theta)$	$log(\frac{\Theta}{C_{inh}}) = f(log(1-\Theta))$
Frumkin	$Ln\left[C_{inh}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\right] = -LnK_{ads} + 2d\theta$	$Ln\left(\frac{\Theta}{C_{inh} * (1-\Theta)}\right) = f(\Theta)$
El-Awady	$Ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = LnK + yLnC_{inh}$ Avec $K_{ads} = K^{1/y}$	$Ln(\frac{\theta}{1-\theta}) = f(LnC_{inh})$

Les représentations graphiques des différentes isothermes d'adsorptiontestées pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M pour les trois inhibiteurs M1, M2 et M3 à 303 K sont illustrées dans la figure.III.14 :

Figure. III.14 : Représentation graphique des différentes isothermes d'adsorption testée pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M pour les dérivés étudiés à 303 K.







Le coefficient de corrélation (R^2), la pente correspondant à chaque isotherme, et la constante d'adsorption (Kads) ont été déterminés pour étudier le processus de corrosion des composés M1, M2 et M3 sur l'acier doux, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau. III.8.

Tableau.III.8 : Valeurs du coefficient de corrélation, de la constante d'adsorption, et de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs étudiés.

Isothermes	Inhibiteurs	R^2	Paramètres		K_{ads}	ΔG^0_{ads}(kJ/mol)
Langmuir	M1	1		1,15	$5,54\times10^5$	-43,46
	M2	0,99	**Pente**	1,13	$6,46\times10^5$	-43,75
	M3	0,99		1,12	$6,76\times10^5$	-43,96
Temkin	M1	0,86		-17,24	$2,41\times10^{16}$	———
	M2	0,85	**a**	-28,78	$1,77\times10^{25}$	———
	M3	0,97		-52,35	$2,39\times10^{43}$	———
Flory-Huggins	M1	0,93		06,67	$9,44\times10^3$	-33,20
	M2	0,89	**x**	08,97	$9,52\times10^3$	-33,22
	M3	0,96		14,13	$1,29\times10^7$	-51,40
Frumkin	M1	0,82		-12,03	$4,05\times10^{-14}$	———
	M2	0,81	**d**	-21,14	$3,57\times10^{-21}$	———
	M3	0,96		-46,55	$1,40\times10^{-40}$	———
Freundlich	M1	0,84		0,04	1,169	-10,52
	M2	0,84	**z**	0,02	1,033	-10,20
	M3	0,98		0,01	0,959	-10,02
El-Awady	M1	0,92	$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{y}}$	05,78	$1,04\times10^8$	**-56,66**
	M2	0,89		08,35	$2,38\times10^{10}$	**-70,36**
	M3	0,96		12,76	$2,62\times10^{14}$	**-93,82**

D'après les représentations graphiques des différentes isothermes étudiés, on trouve que le meilleur ajustement a été obtenu pour l'isotherme de Langmuir, avec un coefficient de corrélation (R^2) proche de l'unité, tandis que la pente de la droite obtenue pour cette modèle montre une légère déviation par rapport à l'unité, ceci peut être dû à l'existence des interactions entre les molécules adsorbées et la surface métallique qui ne sont pas pris en

compte dans le modèle de Langmuir, donc nous avons été obligés de chercher d'autres modèles d'isothermes du processus d'adsorption.

L'analyse des autres isothermes, nous pouvons constater que le modéle d'El-Awady seul semble fournir la meilleure description du comportement d'adsorption des dérivés étudiés. En effet ce modèle ayant des valeurs de K_{ads} les plus élevées par rapport au modèle de Flory-Huggins.

Par la suite nous procédons au calcule de la constante d'adsorption K_{ads} afinde déterminerl'énergie libre d'adsorption (ΔG^0_{ads}) pour chaque inhibiteur, en utilisant l'équation.III.17 de Van-t-hoff : $\Delta G^0_{ads} = -RT \times \ln(55{,}5 \times K_{ads})$ (III.17)

- R : la constante des gaz parfaits en (J $mol^{-1}K^{-1}$).
- 55,5 : la valeur de la concentration de l'eau en solution (mol. L^{-1}).

L'analyse des résultats obtenus montre que les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} indiquent la forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier ainsi que la spontanéité du processus d'adsorption. En revanche, les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues à partir de modèle d'El-Awady sont autour de -56 KJ/mol, -70 KJ/mol et -93 KJ/ mol à 303K pour M1, M2 et M3 respectivement. Tels résultats montrent que ces inhibiteurssont fortement chimisorbés sur la surface de l'acier en misant en évidence l'échange d'électrons entre les hétéroatomes et le fer **[55].** Le composé M3 est plus fortement adsorbé par rapport à M1 et M2, il possède la plus basse valeur de ΔG^0_{ads}.

Partie.2 : III. Corrélation entre les indices quantiques et l'efficacité inhibitrices des molécules étudiées

III.1. Le modèle utilisé

Partant des résultats de l'étude expérimentale de dérivés d'aniline réalisée par les techniques électrochimiques, nous avons jugé utile et fort intéressant de mener une étude théorique, dans l'esprit d'établir une relation entre sa structure et son efficacité inhibitrice, et de ressortir les descripteurs qui décrivent au mieux son caractère inhibiteur de la corrosion. A cette fin, notre choix s'est portés sur la DFT (B3LYP) en utilisant la base $6-31G\,(d,p)$ implémentée dans le code Gaussian 09W**[56]**.

Nous avons présenté les résultats de l'étude théorique, qui nous a permis de dégager un nombre de paramètres structuraux et électroniques du système étudié, tels que l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et le moment dipolaire (μ). Ces paramètres ont été ensuite utilisés pour estimer les valeurs de paramètres comme le gap énergétique (ΔE),

l'affinité électronique (AE), le potentiel d'ionisation (PI), la dureté (η), l'électronégativité (χ) et le nombre d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome métallique **[57].**

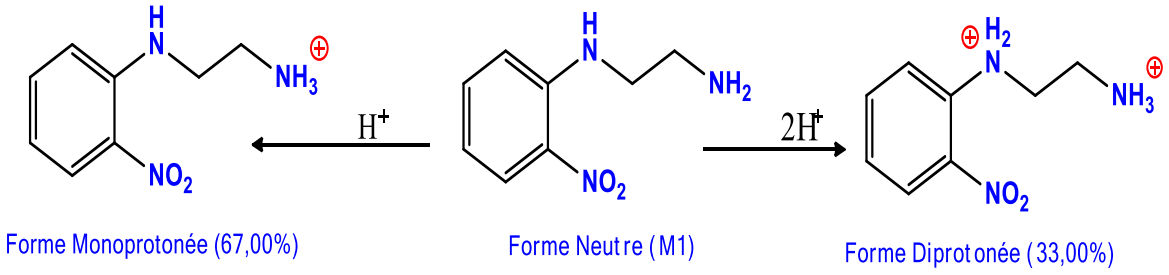
III.2. Résultats et Discussions

III.2.1. Protonation des dérivés d'aniline en milieu acide

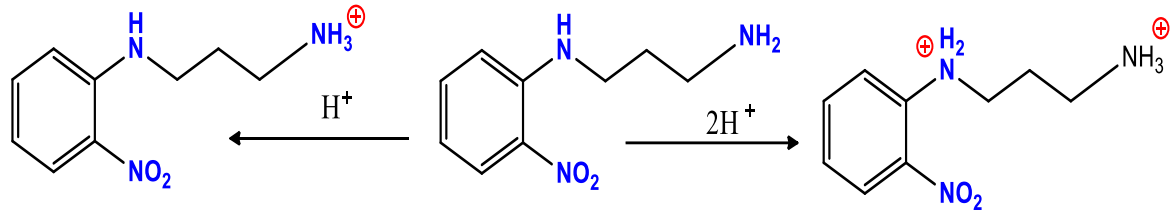
Les dérivés d'aniline peuvent susceptible de subir une protonation dans le milieu acide, alors nous avons exploré l'effet de la protonation sur les descripteurs globaux de la réactivité et locaux de la sélectivité en vue de bien élucider le mécanisme d'action des inhibiteurs étudiés.

Afin de déterminer la réactivité de la forme protonée dans le milieu d'étude, nous avons déterminé à l'aide de logiciel de Marvinsckitch **[58],** le pourcentage de distribution des espèces étudiées en fonction du PH. L'analyse des résultats obtenus nous permettant de constater que la protonation est ciblée toujours les atomes d'azote des groupes : {Nitrophényle, éthylène diamine, propylène diamine et triazole} pour les trois composés étudiés (M1, M2 et M3), donc l'azote c'est le seul site actif pour la fixation du proton H^+ avec une valeur de PH=0. Les résultats de pourcentage de la distribution estimés à l'aide de ce logiciel sont illustrés dans la figure. III.15.

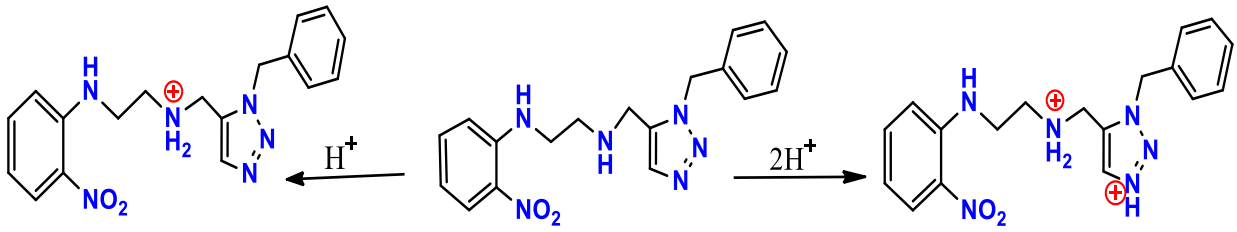
Figure. III. 15 : Différentes formes protonées des inhibiteurs étudiés et leurs pourcentages de distribution à PH = 0 estimés par le logiciel de Marvinsketch.



Dans le cas de la molécule M1 : la forme monoprotonée est préférentiellement obtenue, car l'amine primaire lie au nitrophényl présente la mésomérie qui minimise la protonation de l'amine. D'autre part le doublet de l'azote de la forme diprotonée est conjugué avec le système d'électrons π du groupe nitrophényl donc c'est le moins disponible.



Dans ce cas on a l'allongement de la chaine, tel que l'éthylène diamine dans M1, se remplace parun propylène diamine dans M2, on constate que la forme diprotonée est majoritaire, soumis à une protonation totale de 95,84% dans le milieu d'étude.



Dans le cas de la molécule M3, plusieurs formes protonées sont possibles, avec des pourcentages de distribution à PH=0 différents. Dans ce contexte, nous trouvons intéressant par les formes monoprotonée et diprotonée, ces dernières présentent un pourcentage de distribution les plus élevés dans le milieu acide par rapport aux autres formes qui sont minoritaires dans le même milieu.

L'analyse des résultats obtenus au moyen du logiciel de Marvinsketch, nous donnons une estimation sur la prédominance des formes majoritaires dans le milieu acide, alors nous avons calculé par la suite les paramètres chimiques quantiques qui fournissent des explications importantes sur la réactivité de la molécule afin de vérifier les estimations citées précédemment.

III.2.2. Analyse énergétique des formes neutres et protonées des dérivés d'aniline

Les géométries de toutes les composées étudiées ont été déterminées en optimisant toutes les variables géométriques au niveau de la théorie $B3LYP/6-31G\,(d,p)$ dans les deux phases gazeuses et aqueusessans contrainte de symétrie. L'absence de fréquences imaginaires dans les spectres vibratoires prouve que les structures optimisées correspondent à l'énergie minimale pour chaque dérivé de l'aniline. Pour approcher plus aux conditions expérimentales,

nous avons également entrepris le calcul théorique des formes protonées envisageables en phase aqueuse.

Les géométries optimisées des molécules M1, M2 et M3 pour la forme neutre sont représentées sur la figure.III.16.

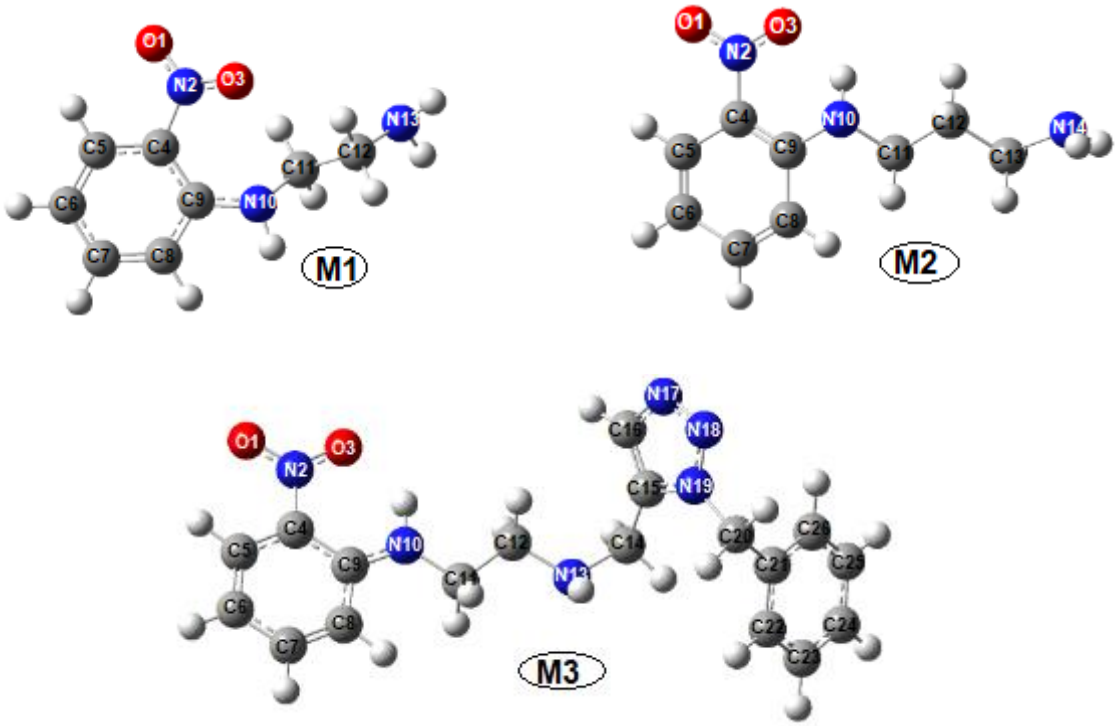


Figure.III.16 : Géométries optimisées des dérivés d'anilines calculées au niveau de la base $B3LYP\ /\ 6-31G\ (d,p)$ en phase gazeuse.

Le tableau. III.9 représente l'énergie totale des composés étudiés à l'état neutre et protoné en phase gazeuse (G) et Aqueuse (A).

Tableau.III.9 : Énergies totales en (u.a) des inhibiteurs étudiés sous leurs différentes formes neutres et protonées en phase gazeuse et en solution.

Forme Neutre	Phase	Energie totale (u.a)	Forme protonée	Phase	Energie totale (u.a)
M1	G	-626,078	$M1-H^+$	Aqueuse	-626,552
	A	**-626,092**	$M1-H_2^{2+}$		**-626,984**
M2	G	-665,412	$M2-H^+$		-665,885
	A	**-665,424**	$M2-H_2^{2+}$		**-666,311**
M3	G	-1176,809	$M3-H^+$		-1177,279
	A	**-1176,830**	$M3-H_2^{2+}$		**-1177,710**

La comparaison de l'énergie totale obtenuepour les formes protonées et a celle de la forme neutre calculée en phase aqueuse, nous permettant de déduire que la forme diprotonée est plus

stable que la forme neutre pour les trois inhibiteurs étudiés. De plus l'énergie totale de la forme diprotonée pour M2 présente une concordance satisfaisante avec les résultats estimés par le logiciel de Marvinsketch. Par contre il y a une contradiction dans le cas des composés M1 et M3 concernant l'estimation de logiciel et l'énergie totale de la forme stable. Egalement nous avons remarqué que les valeurs de l'énergie totale des molécules étudiées en phase aqueuse à l'état neutre sont inférieures à celles obtenues en phase gazeuse, ceci montre que l'effet du solvant minimise les énergies pour chaque conformation et rend la molécule plus stable.

III.2.3. Analyse structurale des dérivés d'aniline pour la forme neutre

Les valeurs des paramètres pertinents de la géométrie optimisée au niveau DFT / B3LYP/6-31G (d, p) des composés étudiés sont reportées sur le tableau.III.10.

Tableau.III.10 : Valeurs des angles dièdres des trois dérivés d'aniline par le jeu de la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) à l'état neutre pour les deux phases.

Angles dièdres	**Phase**	**M1**	**M 2**	**M3**
$[O_1N_2C_4C_9]$	G	163,91°	179,68°	179,55°
	A	164,20°	179,84°	179,84°
$[O_3N_2C_4C_5]$	G	155,81°	179,78°	179,55°
	A	155,70°	179,85°	179,79°
$[C_9N_{10}C_{11}C_{12}]$	G	143,99°	178,87°	177,14°
	A	146,90°	179,11°	178,34°
$[N_{10}C_{11}C_{12}C_{13}/N_{13}]$	G	174,25°	178,60°	179,75°
	A	176,29°	179,59°	179,47°
$[C_{11}C_{12}C_{13}C_{14}/N_{14}]$	G	——	177,97°	171,96°
	A	——	179,09°	171,66°
$[C_{14}C_{15}C_{16}N_{17}]$	G	——	——	177,85°
	A	——	——	178,08°
$[C_{14}C_{15}N_{19}N_{18}]$	G	——	——	178,25°
	A	——	——	178,36°
$[C_{20}C_{21}C_{26}C_{25}]$	G	——	——	178,50°
	A	——	——	178,43°
$[C_{20}C_{21}C_{22}C_{23}]$	G	——	——	178,28°
	A	——	——	178,19°

On remarquer que les valeurs des angles dièdres $[O_1N_2C_4C_9]$ et $[O_3N_2C_4C_5]$ de M1 sont de l'ordre de 163,91° et 155,81° respectivement. Ainsi que, l'angle dièdre $[O_1N_2C_4C_9]$ pour les deux composés M3 et M2 sont respectivement 179,55° et 179,68° voisins de 180,00°. Aussi la valeur de l'angle dièdre $[O_3N_2C_4C_5]$ pour les mêmes inhibiteurs sont respectivement 179,55°

et 179, 78°.Ce résultat montre que le groupe $–NO_2$ peut contribuer à la délocalisation électronique dans les deux inhibiteurs M2 et M3 mieux que dans l'inhibiteur M1.

On remarque également que les valeurs des angles dièdres $[C_9N_{10}C_{11}C_{12}]$ et $[N_{10}C_{11}C_{12}C_{13}/N_{13}]$ de la molécule M1 sont de l'ordre de 143,99° et de 174,25° respectivement. Cela montre la non-planéité de la molécule M1.

Les valeurs des angles dièdres $[C_9N_{10}C_{11}C_{12}]$, $[N_{10}C_{11}C_{12}C_{13}]$ et $[C_{11}C_{12}C_{13}N_{14}]$ de la molécule M2 sont de l'ordre de 178,87° ; 178,60° et 177,97°, respectivement montre la planéité. Prouve une délocalisation des électrons π dans l'éthylène diamine de cette molécule.

Les valeurs des angles dièdres $[C_9N_{10}C_{11}C_{12}]$, $[N_{10}C_{11}C_{12}N_{13}]$ et $[C_{11}C_{12}N_{13}C_{14}]$ de la molécule M3 sont de l'ordre de 177,14° ; 179,75° et 171,96° respectivement. Aussi, les valeurs des angles dièdres $[C_{14}C_{15}N_{19}N_{18}]$ et $[C_{20}C_{21}C_{22}C_{23}]$ de la même molécule sont de l'ordre de 178,25° et 178,28° respectivement. Ce résultat montre que les fragments benzène et triazol peut être participé à la délocalisation électronique dans la molécule M3.

Tableau.III.11 : Longueurs des liaisons les plus pertinents des inhibiteurs M1, M2 et M3 calculé au niveau de la méthode DFT/6-31G (d, p) à l'état neutre.

Longueurs des liaisons	**Phase**	**M1**	**M2**	**M 3**
O_1N_2	G	1,23 Å	1,23 Å	1,23 Å
	A	1,24 Å	1,24 Å	1,24 Å
N_2O_3	G	1,23 Å	1,25 Å	1,25 Å
	A	1,24 Å	1,25 Å	1,25 Å
N_2C_4	G	1,46 Å	1,45 Å	1,45 Å
	A	1,45 Å	1,43 Å	1,43 Å
C_9N_{10}	G	1,38 Å	1,36 Å	1,36 Å
	A	1,38 Å	1,35 Å	1,35 Å
$N_{10}C_{11}$	G	1,47 Å	1,45 Å	1,45 Å
	A	1,47 Å	1,46 Å	1,45 Å
$C_{11}C_{12}$	G	1,53 Å	1,53 Å	1,53 Å
	A	1,53 Å	1,53 Å	1,53 Å
$C_{12}N_{13}/C_{13}$	G	1,46 Å	1,53 Å	1,46 Å
	A	1,47 Å	1,53 Å	1,46 Å
$N_{13}C_{14}/C_{13}N_{14}$	G	—	1,46 Å	1,47 Å
	A	—	1,47 Å	1,47 Å
$C_{14}C_{15}$	G	—	—	1,41 Å
	A	—	—	1,51 Å
$N_{19}C_{20}$	G	—	—	1,46 Å
	A	—	—	1,47 Å
$C_{20}C_{21}$	G	—	—	1,52 Å
	A	—	—	1,52 Å

On remarque également que la valeur de la longueur moyenne de la liaison NO dans les substitutions NO_2 de tous les inhibiteurs sont de l'ordre de (1,23 à 1,25Å) en phase gazeuse,

ce qui est nettement similaire que la valeur normale de cette liaison double dans la littérature (1,19Å <NO<1,24 Å), cela peut indiquer l'existence d'une forte délocalisation d'électrons π dans le groupe de dioxyde d'azote de toutes les molécules. Aussi on constate que les valeurs moyennes de la liaison C_9= N_{10} de M3 et de M2 est de l'ordre de 1,23Å sont plus courte que celle de M1 C_9= N_{10}=1,38Å dans la phase gazeuse. De tels résultats favorisent le transfert des électrons intramoléculaire dans M3 et M2 mieux que dans M1. On constate à partir des résultats de calcul des paramètres géométriques qu'on peut noter qu'il n'y a pas de différence entre la phase gazeuse et la phase aqueuse dans les valeurs des paramètres géométrique. Sur la base de ces résultats, nous avons entrepris de calculer les paramètres structuraux des géométries des différents états de protonation à partir des géométries optimisées les plus stables de l'état neutre en phase gazeuse.

III.2.4. Analyse structurale des dérivés d'aniline à l'état protonée

Nous avons déterminé les paramètres structuraux des géométries optimisées des molécules étudiés (M1, M2 et M3) pour les différentes formes protonées en phase aqueuse, afin de déduire l'influence de la protonation sur les paramètres structuraux, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau.III.12.

Tableau.III.12 : Valeurs des angles dièdres et les longueurs de liaisons des trois inhibiteurs par la méthode DFT, en phase aqueuse à l'état protoné.

Angles dièdres (°) pour les formes Protonées						
	$M1-H^+$	$M1-H_2^{2+}$	$M2-H^+$	$M2-H_2^{2+}$	$M3-H^+$	$M3-H_2^{2+}$
$[O_1N_2C_4C_9]$	-160,87°	176,78°	179,98°	176,15°	178,99°	178,55°
$[O_3N_2C_4C_5]$	-153,02°	175,30°	-179,97°	174,44°	178,92°	178,25°
$[C_9N_{10}C_{11}C_{12}]$	062,00°	-177,17°	-178,65°	178,80°	173,15°	168,93°
$[N_{10}C_{11}C_{12}C_{13}/N_{13}]$	-179,93°	-178,70°	-179,10°	179,02°	179,86°	-179,01°
$[C_{11}C_{12}C_{13}C_{14}/N_{14}]$	——	——	-177,82°	177,97°	175,20°	-178,63°
$[C_{14}C_{15}C_{16}N_{17}]$	——	——	——	——	-178,49°	-178,25°
$[C_{14}C_{15}N_{19}N_{18}]$	——	——	——	——	178,42°	178,18°
$[C_{20}C_{21}C_{26}C_{25}]$	——	——	——	——	178,55°	178,48°
$[C_{20}C_{21}C_{22}C_{23}]$	——	——	——	——	-178,32°	-178,07°
Longueurs des liaisons (Å) pour les formes Protonées						
O_1N_2	1,24 Å	1,219 Å	1,24 Å	1,22 Å	1,24 Å	1,23 Å
N_2O_3	1,24 Å	1,247 Å	1,25 Å	1,25 Å	1,25 Å	1,25 Å
N_2C_4	1,45 Å	1,466 Å	1,43 Å	1,48 Å	1,44 Å	1,44 Å
C_9N_{10}	1,39 Å	1,476 Å	1,35 Å	1,47 Å	1,36 Å	1,36 Å
$N_{10}C_{11}$	1,46 Å	1,511 Å	1,45 Å	1,52 Å	1,45 Å	1,45 Å
$C_{11}C_{12}$	1,53 Å	1,529 Å	1,53 Å	1,53 Å	1,53 Å	1,53 Å
$C_{12}N_{13}/C_{13}$	1,50 Å	1,503 Å	1,52 Å	1,53 Å	1,50 Å	1,51 Å
$N_{13}C_{14}/C_{13}N_{14}$	——	——	1,50 Å	1,50 Å	1,53 Å	1,50 Å
$C_{14}C_{15}$	——	——	——	——	1,49 Å	1,49 Å

$N_{19}C_{20}$	——	——	——	——	1,47 Å	1,48 Å
$C_{20}C_{21}$	——	——	——	——	1,52 Å	1,51 Å

D'après la comparaison des paramètres géométriques obtenus à différents états de protonation et à celle de la forme neutrecalculée en phase aqueuse, nous constatons que les longueurs des liaisons et les angles dièdres pour les formes protonées sont presque les mêmes que celles de laforme neutre, sauf pour l'angle dièdre [$C_9N_{10}C_{11}C_{12}$], la diminution est de l'ordre 84,9° dans le cas de la molécule M1 pour la forme monoprotonée en comparaison avec la forme neutre à l'état aqueux, cette diminution peut-être attribuer à la délocalisation des électrons.
Finalement nous observons que la solvatation provoque de petits changements sur l'ensemble des paramètres géométriques.

III.2.5. Les paramètres chimiques quantiques calculés pour les dérivés d'aniline à l'état neutre et protoné

Pour chercher la relation entre la structure électronique des molécules étudiées et ses propriétés d'inhibition de la corrosion, des calculs de DFT ont été effectués. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. III.13.

Tableau.III.13 : Paramètres quantiques de la forme neutre et protonée des dérivés d'aniline, calculés par DFT/B3LYP en utilisant la base 6-31G (d, p).

Les inhibiteurs	Phase	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{Gap} (eV)	μ (D)	PI (eV)	AE (eV)	σ $(eV)^{-1}$	χ (eV)	ΔN	η (eV)	EI(%)
DFT − B3LYP/6 − 31G(d,p) pour les formes Neutre												
M1	G	-5,90	-2,04	3,86	5,38	5,90	2,04	0,52	3,97	0,78	1,93	87
	A	-5,91	-2,34	3,57	7,62	5,91	2,34	0,56	4,12	0,80	1,79	
M2	G	**-5.81**	-2,12	**3,70**	5,73	5,81	2,12	0,54	3,96	0,82	1,85	88
	A	**-5,84**	-2,36	**3,48**	7,77	5,84	2,36	0,57	4,10	0,83	1,74	
M3	G	-5.90	**-2,20**	3,71	**08,21**	5,90	2,20	0,54	**4,05**	0,79	1,85	89
	A	-5.88	**-2,38**	3,48	**11,28**	5,88	2,38	0,57	**4,12**	0,82	1,74	
DFT − B3LYP/6 − 31 G(d,p) pour les formes Protonée												
$M1-H^+$	A	-6,28	-2,50	3,77	20,61	6,27	2,50	0,53	4,39	0,69	1,88	87
$M1-H_2^{2+}$		-8,34	-3,56	4,79	19,47	8,34	3,56	0,17	5,95	0,22	2,39	
$M2-H^+$	A	-8,26	-3,49	4,78	38,49	8,26	3,49	0,42	5,87	0,23	2,39	88
$M2-H_2^{2+}$		-5,96	-2,44	3,52	28,05	5,96	2,44	0,57	4,20	0,79	1,76	
$M3-H^+$	A	**-6,10**	-2,52	3,58	48,50	6,10	2,52	0,56	4,31	0,75	1,79	89
$M3-H_2^{2+}$		-6,14	**-2,60**	3,55	19,14	6,14	2,60	0,56	4,36	0,74	1,77	

Les valeurs élevées d'E_{HOMO} de l'inhibiteur indiquent sa tendance à donner des électrons à un accepteur disposant d'une O.M vide ou vacant, l'augmentation des valeurs d'E_{HOMO} facilite

donc l'adsorption à la surface métallique, en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée. La littérature **[59]** justifiequ'un bon inhibiteur de la corrosion soit souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais celui capable aussi d'accepter les électrons de la surface métallique, plus l'E_{LUMO} est basse, plus l'efficacité inhibitrice est élevée.

En l'occurence le classement de l'E_{HOMO} suit l'ordre: $E_{HOMO}(M2) > E_{HOMO}(M1) > E_{HOMO}(M3)$, la molécule M2 se révélant donc la plus forte capacité à transférer ces électrons vers le substrat par rapport aux autres molécules, mais elle a une capacité moindre à accepter les électrons du substrat, ce résultat n'est pas corrélé aux observations expérimentales puisque c'est le M3 qui s'adsorbe le plus sur la surface du métal et qui présente l'efficacité inhibitrice la plus élevée. Par contre, on constate une grande tendance entre l'énergie LUMO et l'efficacité inhibitrice, alors le classement de cette énergie suit l'ordre : $E_{LUMO}(M3) < E_{LUMO}(M2) < E_{HOMO}(M1)$, donc la molécule M3 présente l'énergie LUMO la plus basse et peut-être plus réactive dans un système où il y aura un transfert d'électrons du substrat vers la molécule, donc c'est la plus probable d'accepter des électrons et formantsdonc des liaisons avec le métal pour une meilleure protection contre la corrosion.

Le gap énergétique ΔE **[60],** est un autre paramètre qui décrit bien la réactivité de la molécule. Dans notre cas les valeurs de gap ΔE des trois molécules calculées à l'état neutre montre que la molécule M2 posséde le Gap énergétique le plus faible donc c'est le plus réactif, ce résultatprésente une discordanceavec les constatations expérimentales, également on constate que les valeurs de ce paramètre pour les trois molécules sont proches, ce qui nous permet d'affirmer que ces inhibiteurs présententune réactivité proche vis-à-vis de la surface. En présence du solvant ce descripteur avoirune diminution donc l'augmentation de la réactivité des inhibiteurs étudiés.

Le moment dipolaire interprète la polarisabilité de nos espèces chimiquesétudiée, une valeur élevée de ce descripteur indique qu'il y a une polarisabilité (réactivité) élevée, c'est-à-dire une forte adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface métallique **[61].** Dans la présente étude, la valeur du moment dipolaire est 8,20D pour l'inhibiteur M3, donc c'est le plus réactif et le plus efficace. Ce résultat concorde avec une bonne efficacité d'inhibition de M3. Ce paramètre a considérablement augmenté lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse, donc la polarisation de la molécule induite par l'interaction molécule-solvant explique cette augmentation.

L'électronégativité (χ) étant un indicateur de la capacité d'un système à attirer les électrons, on constate que l'inhibiteur M3 présente la valeur la plus élevée, pour les deux phases à l'état neutre, donc ce composé avoir un comportement d'acceptation des électrons la plus élevé, ce

qui confirme le résultat obtenu de E_{LUMO}, ce résultat est en accord raisonnable avec l'expérience.

A noter également que les valeurs positive et inférieure à 3,6 de la fraction d'électron ΔN de nos molécules montrent qu'elles sont prêtes à partager leurs électrons selon Lukovit **[62].** Ce comportement de partage des électrons est dû au fait que les dérivés étudiés possèdent des centres actifs, à savoir les atomes d'oxygène et d'azote et le nuage d'électrons des cycles aromatique.

Dans le cas de protonation, les valeurs d'E_{HOMO} sont plus négatives à celle de la forme neutre. Cela indique que les espèces protonées ont une plus grande tendance à donner des électrons, et par conséquent à se fixer fortement sur la surface de l'acier doux. De plus les valeurs de l'écart énergétiquesubissent une légère augmentation pour tous les cas par rapport à l'état neutre, ceci informe que la protonation perturbe le système électronique des molécules étudiés. Egalement les valeurs des moments dipolaires (μ), sont très élevés après la protonation ce qui augmente la capacité d'interagir et d'adsorber sur la surface métallique du fer. Nous constatons également que le moment dipolaire de la forme monoprotonée de la molécule M3 est deux fois plus important que la valeur de moment de la molécule M1 de la même forme de protonation, ce qui explique la réactivité élevée de la molécule M3.

Nos résultats se révèlent que la réactivité des inhibiteurs étudiés dans le cas de protonation est importante par rapport à l'état neutre, mais l'ensemble des résultats montre une discordance entre les résultats expérimentaux et théoriques. Récemment, plusieurs auteurs **[63, 64]** ont été rapportés des résultats similaires. De telle discordance peut être due à la complexité du phénomène d'inhibition de la corrosion.

III.2.6. Distribution de la densité électronique totale et potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour les molécules étudiées à l'état neutre

La répartition de la densité électronique des orbitales frontières peut fournir des informations sur le caractère donneur et accepteur des molécules inhibitrices. Par la suite nous avons traité la surface de potentiel électrique moléculaire (MEP) des composés étudiés, car elle permet de confirmer les résultats obtenus de la distribution électronique des orbitales HOMO et LUMO, et les résultats obtenus se trouvent illustrés dans la figure.III.17.

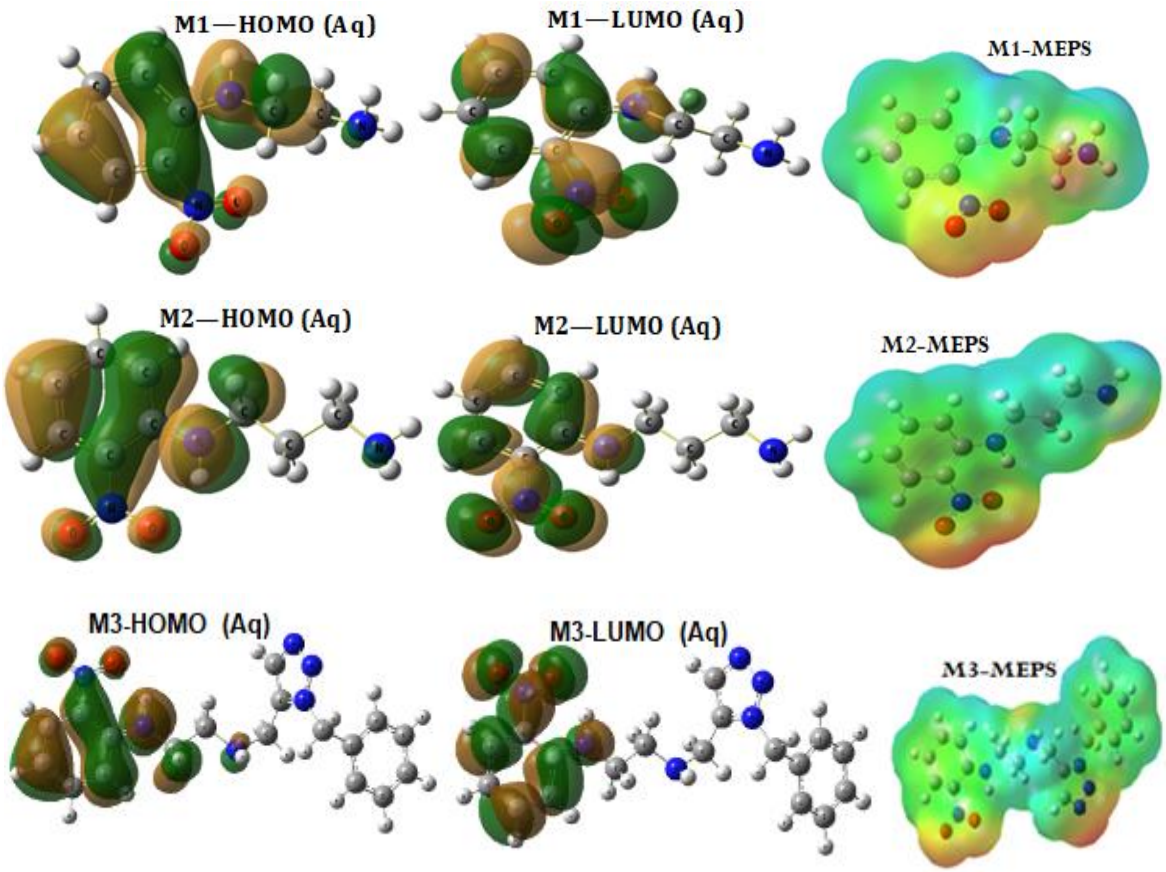


Figure. III.17 : Représentation des orbitales frontières des structures neutres optimisées (DFT/B3LYP/6-31G (d, p)), et la cartographie MEP des molécules étudiées.

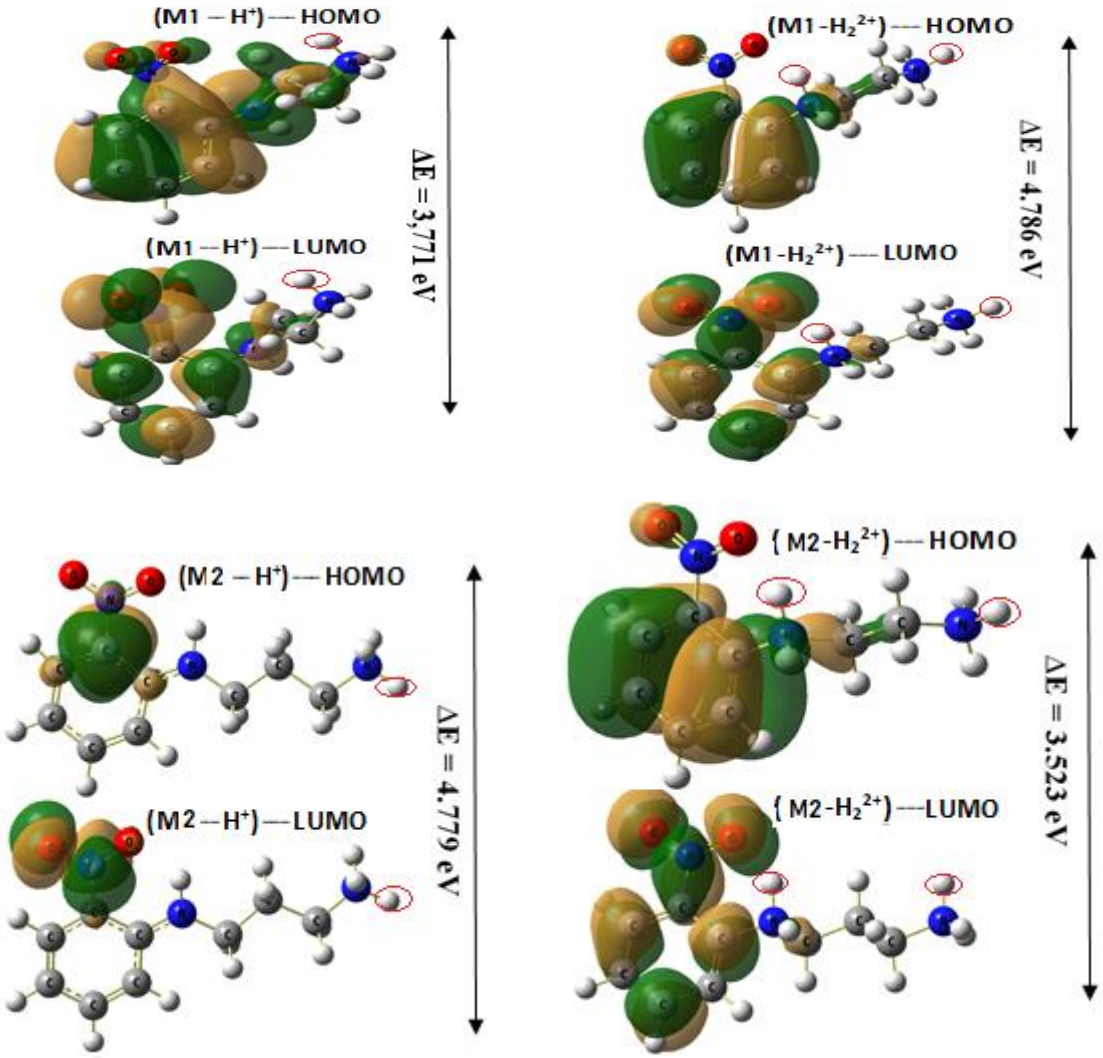
L'analyse des résultats obtenus montre que la densité électronique de la répartition des orbitales HOMO et LUMO a été distribuée relativement sur l'ensemble des molécules M1 et M2, a l'exception de la chaine carbonée, cette distribution est duegrâce à la présence des groupes nitrophényle (-NO_2-Φ), éthylène diamine et propylène diamine et les hétéroatomes (O et N), ces sites sontrichesen électrons , donc ce qui facilite l'acceptation des électrons,par l'orbitale (d) inoccupée de fer pour former des liaisons covalentes.

La distribution électroniquedes orbitales frontières de la molécule M3 présente la même répartition des molécules M1 et M2, donc ces sites se sont les plus appropriés pour l'échange des électrons avec le métal, on remarque également que le groupetriazole et phényle dans M3 ne présententaucune répartition, ce résultat présente une discordance avec les constatations expérimentales. Finalement on constate que les systèmes moléculaires ainsi étudie réagissent en tant que nucléophile et électrophile via le nitrophényle et l'atome d'azote attaché par le groupe nitrophényle.

En ce qui concerne la cartographie MEP, les couleurs rouges et jaunes indiquent les régions négatives relatives à la réactivité électrophile, tandis que la couleur bleue indique les régions positives liées à la réactivité nucléophile **[65].** En l'espèce, les inhibiteurs étudiés disposent plusieurs sites possibles d'attaques électrophiles à savoir le groupe nitrophényle pour les trois inhibiteurs, les deux cycles benzyle et triazole pour l'inhibiteur M3. Tandis que les régions positives sont situés sur la chaine éthylène diamine pour M1 et propylène diamine pour les molécules M2 et M3, donc ce sont des sites qui ont successibles pour l'attaque nucléophile.
Les résultats obtenus confirment les constatations de la répartition des orbitales frontiéres HOMO et LUMO.

III.2.7. La distribution des densités électroniques HOMO et LUMO à l'état protonée

Dans le but de vérifier les résultats obtenus de la distribution des densités électroniques à l'état neutre, nous avons déterminé aussi la distribution des orbitales frontiéres à l'état protonée en phase aqueuse.



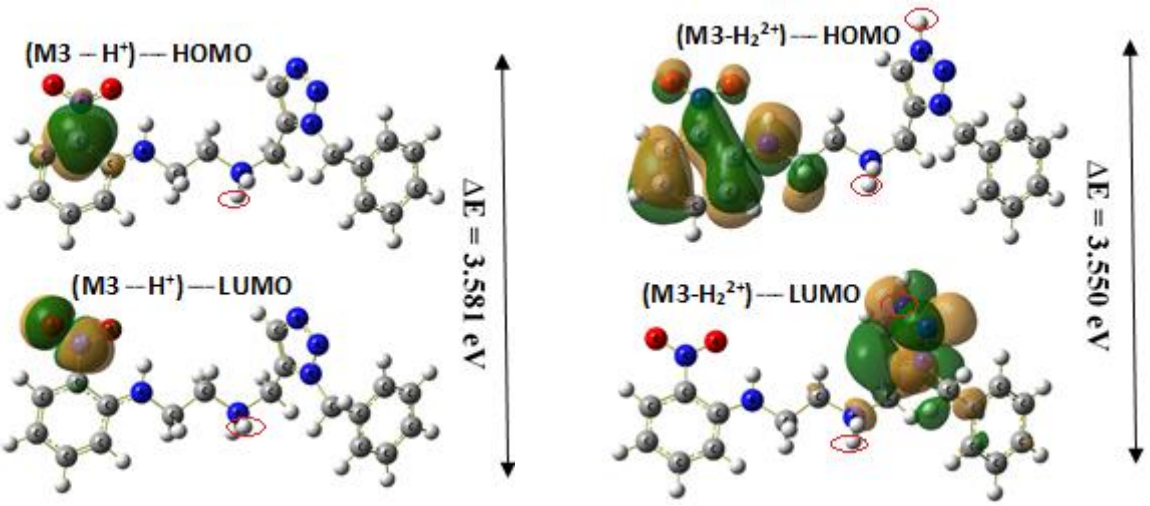


Figure. III. 18 : Répartition de la densité électronique HOMO et LUMO des molécules M1, M2 et M3 à l'état protoné en utilisant DFT/ (B3LYP) /6 − 31G (d, p).

L'analyse des résultats obtenus, nous permettant de constater que les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules protonées provoquent des changements significatifs de la répartition des densités électroniques pour les trois composés étudiés par rapport aux molécules neutres.

En effet, la distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO pour les deux formes de protonation de la molécule M1 est similaire à celle de l'état neutre en phase aqueuse, cetterépartition est distribuée relativement sur l'ensemble de la structure, cela découlede la présence des sites riches en électrons, ce qui facilité ainsi l'interaction avec le métal.

Pour la molécule M2, on constate que la forme diprotonée est la plus réactif par rapport au forme monoprotoné, en effet la distribution est relativement localisée sur la totalité de cette molécule, elle comporte le nitrophényle et le groupe amine. En revanche la forme monoprotonée de la même molécule présente une déficience d'électrons, sauf le groupe nitro ($-NO_2$) qui joue le rôle de donneur et d'accepteur d'électrons.

La répartition de la densité électronique pour la forme monoprotonée de la molécule M3 est similaire à celle de la forme neutre en phase aqueuse, tandis que la répartition de la forme diprotonée pour l'orbital HOMO est localisée sur le groupe nitrophenyl (Φ-NO_2) et le groupe ($-NH-CH_2-$), alors que la répartition de la LUMO est basée principalement sur le triazol et le phényle, ces dernières sont riches par des atomes d'azote et des liaisons π, facilitant ainsi l'adsorption sur la surface métallique.

III.2.8. Réactivité chimique locale pour les dérivés étudiés

III.2.8.1. Pour les molécules à l'état neutre

L'adsorption de la molécule d'inhibiteur sur la surface du métal se fait par l'interaction donneur-accepteur, qui peut être analysée par la réactivité locale, cette dernière donne une indication sur le comportement nucléophile et électrophile de la molécule étudié.

Les données de la littérature **[66]** indiquent que les centres actifs disponibles pour les attaques électrophiles sont des atomes avec une valeur plus élevée de (f^{k-}), tandis que les centres actifs disponibles pour les attaques nucléophiles correspondent à une valeur élevée de (f^{k+}).

En l'espèce, les indices de Fukui calculés des fonctions condensées (f^{k+} et f^{k-}) pour la forme neutre en deux phases des composés étudiés sont illustrés sur la figure.III.19. (Uniquement pour les atomes d'azote, d'oxygène et de carbone les plus pertinents).

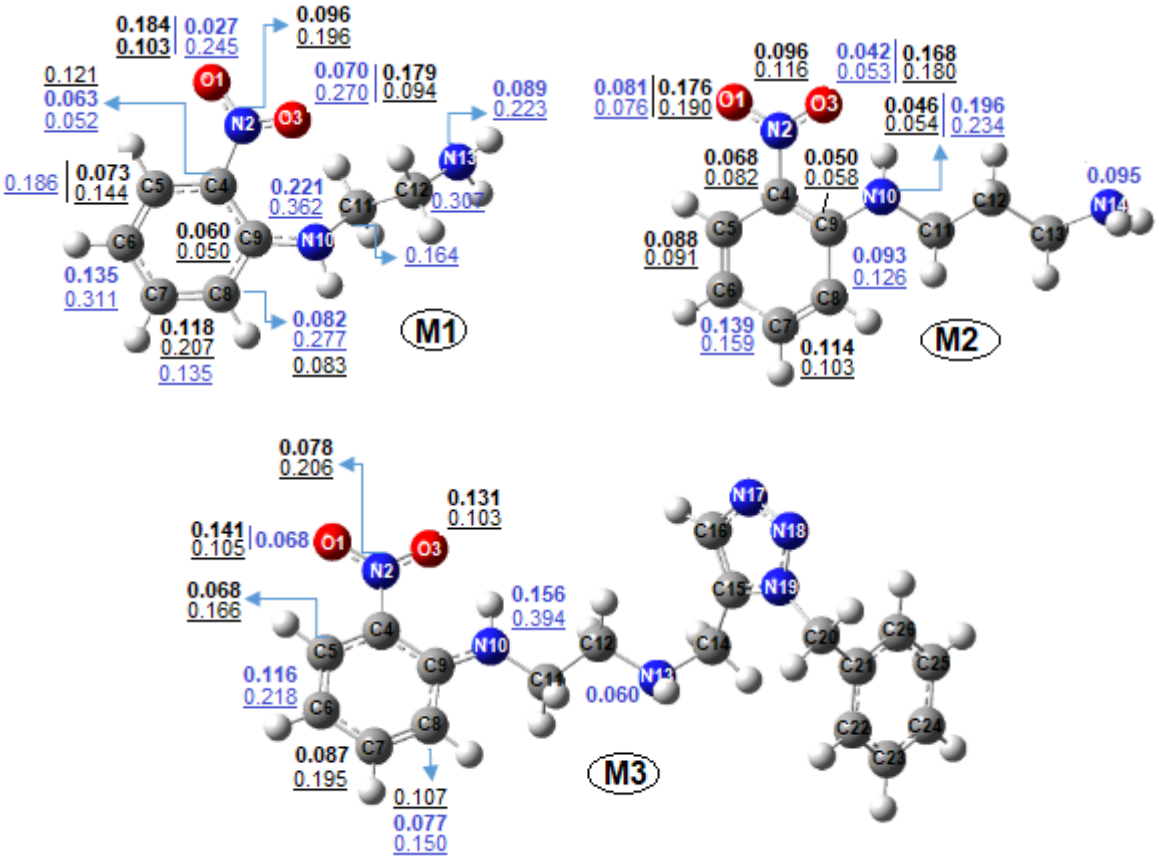


Figure. III. 19 : Valeurs des indices de Fukui des inhibiteurs M1, M2 et M3 à l'état isolé **(gras)** et en solution (soulignée) calculée au niveau DFT (B3LYP) /6-31G (d, p) ; f^{k-} : bleu et f^{k+} : noir.

L'examen des résultats obtenus dans le cas des molécules neutres montre que la molécule M1 contient six centres atomiques peuvent jouer deux rôles vis-à-vis des attaques nucléophiles et

électrophiles, ces sites sont O_1, O_3, C_4, C_5, C_7 et C_8 possédants des valeurs élevées des descripteurs de sélectivité f^{k+}et f^{k-}. On constate également, sept autres sites se sont (N_2 et C_9) présentent des valeurs élevées de f^{k+} indiquant qu'ils peuvent subir des attaques nucléophiles, alors que (N_{13}, C_{12}, N_{10}, C_{11} et C_6) présentent des valeurs élevées de f^{k-} ce qui en fait des sites possibles pour l'attaque électrophile.

Les indices de Fukui pour la molécule M2 présentent une caractéristique similaire pour M1, car la différence entre eux c'est seulement dans la position de la N-alkylation. En effet les deux atomes d'oxygène (O_1 et O_3) et l'atome d'azote (N_{10}) présentent des valeurs élevées de f^{k-} et f^{k+}, ce qui indique que ces hétéroatomes peuvent présenter un comportement de double réactivité vis-à-vis des attaques nucléophiles et électrophiles. Ainsi que les sites N_2, C_4, C_5, C_8 et N_{14} se sont des sites favorables à l'attaque électrophile en raison de leur valeur élevée de f^{k-}, ce qui augmente l'adsorption de cette molécule à la surface du métal. Egalement d'autre site d'attaque (C_6 et C_7) qui sont favorable à l'attaque nucléophile en raison de leur valeur élevée de f^{k+}.

La molécule M3 possède neuf sites d'attaque, deux sites d'oxygène (O_1 et C_8) présentent des valeurs élevées de f^{k+} et f^{k-}indiquant qu'ils peuvent subir des attaques doubles électrophiles et nucléophiles, tandis que les sites (O_3, C_5, N_2, et C_7) présentent des valeurs élevées de f^{k+} donc favorable à l'attaque nucléophile, et les sites (C_6, N_{10} et N_{13}) ce sont des sites favorables à l'attaque électrophiles, ayant des valeurs élevées de f^{k-}. Ce qui implique leur tendance à fournir des électrons afin de former des liaisons de coordination plus stables avec la surface du métal.

Sur la base de ces constatations, nous avons remarqué que les valeurs des indices de Fukui de l'ensemble des atomes sont très élevées, pour les trois composés étudiés. Les atomes d'azotes et d'oxygène sont classiquement considérés comme des sites potentiels vis-à-vis de la surface métallique. A noter également que dans notre cas nous avons trouvé que les valeursdes descripteurs de sélectivités des carbones sontimportanteset qu'ils sont donc susceptibles de participer aux liaisons avec la surface, nous pouvons confirmer que les dérivés d'aniline possèdent plusieurs sites susceptibles de l'attaque électrophile et nucléophile, ce qui indique la grande réactivité en tant qu'inhibiteur contre la corrosion.

Les résultats obtenus concordent avec les analyses des orbitales frontières HOMO et LUMO, puisque les mêmes prédictions ont été faites précédemment.

III.2.8.2. Pour les molécules à l'état protoné

La répartition de la densité HOMO et LUMO est un outil qui permet de prédire les sites d'attaques électrophile et nucléophile. Donc nous essayant de recalculer les descripteurs de sélectivitéspar le même protocole théorique auparavant pour les formes protonées. Nous nous sommes intéressépar les formes présente une distribution des orbitales frontières HOMO et LUMO bien définie.

La figure. III.20 présente les valeurs des indices de Fukui les plus pertinentes des molécules M1, M2 et M3 à l'état protoné.

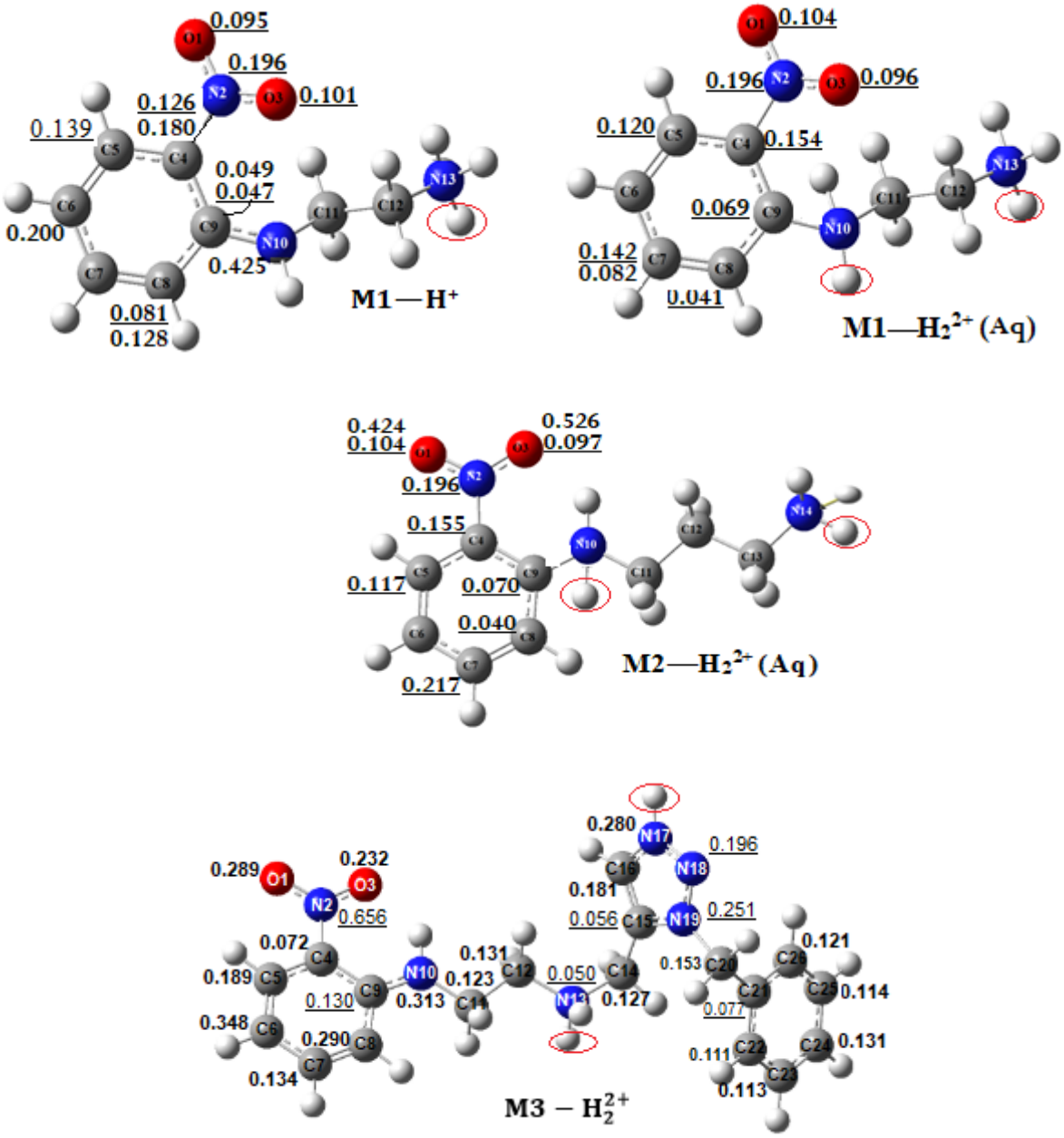


Figure. III .20 : Indices de Fukui de la forme protonée des inhibiteurs étudiés en solution : f^{k-} : **en gras** et f^{k+} : souligné.

Les calculs théoriques menés sur les molécules neutres et protonées montrent que la protonation conduit à des changements significatifs sur les valeurs des indices du Fukui. En effet après la protonation l'atome d'azote (N_{13}) de la molécule M1 des deux formes de protonation, et la forme monoprotonée de M3 et aussi les atomes (N_{10} et N_{14}) de la molécule M2 perdent leur propriété de donneur d'électrons, on dit qu'il y a un engagement de l'atome d'azote par le proton H^+ prévenu de milieu acide formant ainsi une liaison chimique. On constate ègalement que les molécules M1 et M2 possèdent des valeurs élevées des sites de selectivité f^{k+}et f^{k-}, ces sites sont favorables à l'attaque nucléophile et electrophile.

Pour la molécule M3 on constate l'apparition de nouveaux sites d'attaque électrophile et nucléophile se situe sur les atomes de triazole et phényle, ces sites n'existent pas auparavant pour la forme neutre, ce qui montre que la protonation est affectée les indices de Fukui, donc la réactivité augmente dans le milieu acide. A noter également que certains sites situés sur les atomes de nitrophényle et aussi sur les atomes de la chaine propylène diamine perdent leur propriété d'accepter les électrons provenant de la surface métallique, du fait qu'elles possèdent des valeurs de f^{k+} insignifiants (voire annexe), par contre la plupart des sites conservent leur propriété de donneur d'électrons, car ils ont des valeurs élevées de f^{k-}, cela montre que ces centres ne sont pas affectés par la protonation.

Références Bibliographiques

[1] Allali M., Benoist E., Habbadi N., Gressier M., et al,'' Design and synthesis of new ethylenediamine or propylenediamine diacetic acid derivatives for Re(I) organometallic chemistry''. 60 **(2004)**1167-1174.

[2] M. Allali, G. T. Benjelloun, N. Chahboun, Y. Mouacha, et al, ''Synthesis. Characterization and the antibacterial activity of a new [1,2,3] triazole derivative; Journal of material and environmental sciences''. 8 **(2017)**2916-2920.

[3] M. Allali, Y. Mouacha, N. Allali, et al, ''A new route for the synthesis of symmetric and dissymmetric bis-triazol ligands and the catechol oxidase biomimetic catalytic activity of their copper (II) complexes. Journal of material and environmental sciences''. 7 **(2016)**3035-3042.

[4] M. Allali, Y. Ichou, N. Allali, et al, ''Synthesis and full characterization of new symmetric bis-triazol ligand and complexes with divalent Nickel. Copper and Zinc Journal of material and environmental sciences''. 7 **(2016)**2042-2050.

[5] Benkhellat Z., Allali M., Beley M., Wenger E., et al, ''Click synthesis of symmetric bis-triazol lignds and full characterisation of their copper (II) - complexes New'' J. Chem. 38 **(2014)**419-429.

[6] Selmeczi K, Joly J.-P. Allali M, et al,''Evolution of the Coordination-Sphere Symmetry in Copper (II). Nickel (II). And Zinc (II) Complexes with N. N-Double-Armed Diaza-Crown Ethers: Experimental and Theoretical Approaches''. Europe. J. Inorg. Chem. **(2014)** 4934-4945.

[7] M. Abdulwahab, A. Kasim. O. S. I. Fayomi, et al, ''Inhibitive effect of Arachis hypogeae on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution''. J. Mater. Environ. Sci. 3**(2012)** 1177.

[8] A. Benyaich, M. Roch, et al, ''Matériaux et Techniques''. 76 **(1988)** 36.

[9] I. Ahamad. R. Prasad M. et al, ''Thermodynamic. Electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. Corrosion Science. 52 **(2010)** 933-942.

[10] Bedair. M. A. El-Sabbah. M. M. B. Fouda. A. S, et al, "Synthesis. Electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium." Corrosion Science 128 **(2017)** 54-72.

[11] Sığırcık. G., Yildirim. D., et al, "Synthesis and inhibitory effect of N. N'-bis (1- phenylethanol) ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media." Corrosion Science 120 **(2017)** 184-193.

[12] Yıldız. R. "An electrochemical and theoretical evaluation of 4. 6-diamino-2- pyrimidinethiol as à corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions''. Corros.Sci 90 **(2015)** 544-553.

[13] Saha. S. K. Banerjee. P.''Introduction of newly synthesized Schiff base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl medium: an experimental. Density functional theory and molecular dynamics simulation study ». Materials Chemistry Frontiers 2 **(2018)**1674-1691.

[14] A. Ghames. T. Douadi. S. Issaadi. L. Sibous, et al, ''Theoretical and Experimental Studies of Adsorption Characteristics of Newly Synthesized Schiff Bases and their Evaluation as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl''. Int. J. Electrochemical. Sci. 12 **(2017)**4867-4897.

[15] N. Arrousse, E. Mabrouk, R. Salim, K. Ismaily Alaoui, et al,''Fluorescein as commercial and environmentally friendly inhibitor against corrosion of mild steel in molar hydrochloric acid medium''. J. Materials Today: Proceedings 27 **(2020)**3184-3192.

Références Bibliographiques

[16] F. Touhami. A. Aouniti. Y. Abed. B. Hammouti, et al, ‘’Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives’’. Corros. Sci. 42 **(2000)**929–940.

[17] M. Abdallah. E.A. Helal, et al, ‘’Aminopyrimidine derivatives as inhibitors for corrosion of 1018 carbon steel in nitric acid solution’’. Corrosion. Sci. 48 **(2006)** 1639 – 1654.

[18]L. Xianghong, X. Xiaoguang, et al, ‘’Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in HCl solution’’. Corros. Sci. 87 **(2014)** 27–39.

[19] N. Negma, N. Kandile, E. Badr, et al, ‘’Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl’’. Corros. Sci. 65 **(2012)** 94–103.

[20] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi. S. Issaadi, et al, ‘’Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid ‘’.Corros. Sci. 88 **(2014)** 234-245.

[21] M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, et al, ’’Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy) ethyl)-N. N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling’’. Corros. Sci. 69 **(2013)** 110–122.

[22]M. S. Moses. A. U. Saviour, ‘’Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface’’. Journal of Environmental Chemical Engineering. 3 **(2015)** 1812–1826.

[23] G.J. Brug. A.L.G. Van Den Eeden, et al,’’ The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element’’. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 176 **(1984)**275–295.

[24] A. Popova. ‘’Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles’’. Corros. Sci. 49 **(2007)** 2144–2158.

[25] C. Verma, A. Singh, G. Pallikonda, et al, ‘’ Aryl sulfonamidomethylphosphonates as new class of green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical. Surface and quantum chemical investigation ‘’. J. Mol. Liq. 209 **(2015)** 306-319.

[26] H.M. Abd El-Lateef. A.M. Abu-Dief, et al,’’ Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods’’. J. Mol. Struct. 1130 **(2017)**522- 542.

[27] X. Li. S. Deng and H. Fu. ‘’ Inhibition by tetradecylpyridinium bromide of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution’’. Corros. Sci. 53 **(2011)** 1529-1536.

[28] S. Deng. X. Li. ‘’Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosionn of steel in HCl and H_2SO_4 solutions Corros. Sci. 55 **(2012)**407–415.

[29] I. Ahamad. R. Prasad. M. Quraishi. ‘’ Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media Corros. Sci. 52 **(2010)** 1472–1481.

[30] O. Benali. O. Mokhtar. Arab.’’ Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuricacid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Timeand temperature effects treatments’’ J. Chem. 4 **(2011)**443–448.

Références Bibliographiques

[31] D. Özkır. K. Kayakırılmaz. E. Bayol, et al, ‘’the inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: Adsorption. Temperature duration and quantum chemical aspects ‘’. Corros. Sci. 56 **(2012)**143– 152.

[32] X. Li. S. Deng H. Fu. ‘’Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H_2SO_4 solutions. Corrosion Science. 53 **(2011)** 302-309.

[33] P. Preethi Kumari, Prakash Shetty, et al,’’ Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative’’. Arabian Journal of Chemistry 10 **(2017)** 653-663.

[34] Pongsak Lowmunkhong, Dusit Ungthararak, et al,’’ Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution’’. Corrosion Science 52 **(2010)** 30–36.

[35] M.A Ameer, A.M. Fekry,’’ Corrosion inhibition by naturally occurring Hibiscus sabdariffa plant extract on a mild steel alloy in HCl solution’’. Turk. J. Chem., 39 **(2015)**1078–1088.

[36] M.A. Ameer, A.M. Fekry,’’ P. Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound’’. Progress in Organic Coatings 71 **(2011)**343-349.

[37] M. Beniken, M. Driouch, ,et al,’’ Anticorrosion Activity of a Polyacrylamide with High Molecular Weight on C-Steel in Acidic Media : Part 1’’ J. Bio. Tribo-Corros. 4 **(2018)**38.

[38] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin et al,‘’ Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid Corros. Sci.. 52 **(2010)**3367.

[39]M. Beniken, M. Driouch, M. Sfaira, et al,’’Kinetic–Thermodynamic Properties of a Polyacrylamide on Corrosion Inhibition for C-Steel in 1.0 M HCl Medium : Part 2’’.J. Bio. Tribo-Corros 4 **(2018)**34.

[40] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, M. Drissi, M. Taleb, et al, ’’ Towards a Deeper Understanding of the Anticorrosive Properties of Hydrazine Derivatives in Acid Medium: Experimental. DFT and MD Simulation Assessment’’. Metall and Mat Trans A 49 **(2018)**5180-5191.

[41] I.A. Ammar. F.M. El Khorafi,’’Adsorbability of Thiourea on Iron Cathodes’’.Materials and corrosion. 24 **(1973)**702-707.

[42] POPOVA A., SOKOLOVA E., RAICHEVA S., et al,‘’AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives’’. Corrosion Science, 45 **(2003)**33- 58.

[43] O. Ghasemi, I. Danaee, G. R. Rashed, et al,” Inhibition effect of a synthesized N. N′-bis (2-hydroxybenzaldehyde) -1. 3-propandiimine on corrosion of mild steel in HCl”. J. Cent. South Univ. 20 **(2013)**301-311.

[44] A. Ostovari. S.M. Hoseinieh. M. Peikari, et al, “Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone. Gallic acid. A-d-Glucose and Tannic acid)”. Corros. Sci. 51 **(2009)**1935-1949.

[45] O. RADOVICI. ‘’Proc. 7 Th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ann. Univ. Ferrara. Italy’’. **(1990)**330.
[46] S. Deng. X. Li. H. Fu. ‘’ Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution Corros. Sci. 53 **(2011)**822–828.

[47] M. Yadav. R.R. Sinha. T.K. Sarkar, et al, ‘’Application of new isonicotinamides as à corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical. SEM. EDX. AFM and DFT investigations ‘’. J. Mol. Liq. 212**(2015)**686– 698.

[48] M.M. Solomon. S.A. Umoren. ‘’ In-situ preparation. Characterization and anticorrosion property of polypropylene glycol/silver nanoparticles composite for mild steel corrosion in acid solution’’ J. Colloid Interface. Sci. 462 **(2016)**29–41.

[49]S.A. Soliman, M.S. Metwally, S.R. Selim.et al,’’ Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies’’ J. Ind. Eng. Chem. 20 **(2014)**4311–4320.

[50] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel. Et al, ‘’the inhibition action of 3.6-bis (2-methoxyphenyl) -1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media’’. Corrosion Science 42**(2000)** 703-719.

[51] F. Bentiss. « Hétérocycles Pentaatomique : Synthèses Organiques. Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes » Habilitation à diriger des recherches. Université de Lille. France **(2006).**

[52] Langmuir I ‘’the constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids’’ J Am Chem Soc 252 **(1916)**2221–2295.

[53] El-Awady AA. Abd-El-Nabey BA. Et al, ‘’Kinetic-thermodynamic and adsorption isotherms analyses for the inhibition of the acid corrosion of steel by cyclic and open chain amines’’ J. Electrochem Soc 139 **(1992)** 2149–2154.

[54] Ituen E. Akaranta O. James A, et al,’’Green and sustainable local biomaterials for oilfield chemicals: Griffonia simplicifolia extract as steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid. Sust Mater Technol’’ .11 **(2017)** 12–18.

[55] F. El-Hajjaji. B. Zerga. M. Sfaira. M. Taleb. et al, ‘’Comparative Study of Novel N-Substituted Quinoxaline Derivatives towards Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid’’. J. Mater. Environ. Sci. 5 **(2014)** 255-262.

[56] M. J. Frisch. G. W. Trucks. H. B. Schlegel. G. E. Scuseria. M. A. Robb. J. R. Cheeseman. J. A. Montgomery. Jr. T. Vreven. K. N. Kudin. J. C. Burant. J. M. Millam. S. S. Iyengar. J. Tomasi. V. Barone. B. Mennucci. M. Cossi. G. Scalmani. N. Rega. G. A. Petersson. H. Nakatsuji. M. Hada. M. Ehara. K. Toyota. R. Fukuda. J. Hasegawa. M. Ishida.

[57] G. Gece. S. Bilgic. A ‘’theorical study of some hydroxamic acids as corrosion inhibitors for carbon steel’’. Corros. Sci.5 **(2010)** 3304-3308.

[58] MarvinSketch Software. Version: 18.22. ChemAxon Ltd. **(2018)**.

[59] A.M. Al-Sabagh. N.Gh. Kandile. N. M. Nasser, et al,’’Novel surfactants incorporated with 1.3.5-triethanolhexahydro-1.3.5-triazine moiety as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid: Electrochemical and quantum chemical investigations’’. J. Pet. 22 **(2013)** 351-365.

Références Bibliographiques

[60] M. E. Ikp. I. I. Udoh. P. C. Okafor, et al," Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Extracts from Piper guineensis on Mild Steel Corrosion in Acid Media" international journal of electrochemical science''. 7 **(2012)** 12193 – 12206.

[61] S. Zor. M. Saracoglu. F. Kandemirli, et al,'' Inhibition effects of amides on the corrosion of copper in 1M HCl: theoretical and experimental studies''. Corrosion 67 **(2011)**125003-1–125003-11.

[62] I. Lukovits. E. Kalman. Et al, ''Corrosion Inhibitors. Correlation between Electronic Structure and Efficiency''. Corrosion. 57 **(2001)** 3-5.

[63] El Ibrahim. B. Jmiai. A. El Mouaden. K. Baddouh, et al,''Effect of solution's pH and molecular structure of three linear α-amino acids on the corrosion of tin in salt solution A combined experimental and theoretical approach''. Molecular structure 1196 **(2019)**105-118.

[64] B.E. Ibrahimi. A. Soumoue. A. Jmiai. H. Bourzi. R. Oukhrib, et al,'' Computational study of some triazole derivatives (un- and protonated forms) and their copper complexes in corrosion inhibition process''. J. Mol. Struct. 1125 **(2016)** 93-102.

[65] Mahalakshmi. G. Balachandram, et al,''HOMO-LUMO analysis and Vibrational spectra (FTIR and FT Raman) of 1. Amino 4-methylpiperazine using ab initio HF and DFT methods. Spectrochim''. Acta A Mol. Biomol. Spectrose. 135 **(2015)**321-334.

[66] R.R. Contreras. P. Fuentealba. M. Galvan, et al,'' A direct evaluation of regional Fukui functions in molecules''. Chem. Phys. Lett. 304 **(1999)**405–413.

Chapitre IV

Effet inhibiteur d'une série des imidazopyridines N-substituées sur la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M, (étude électrochimique et approche quantique (DFT, SDM)

Partie.1 : I. Etude du pouvoir inhibiteur de l'imidazo [4,5-b] pyridine de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique.

I.1.Introduction

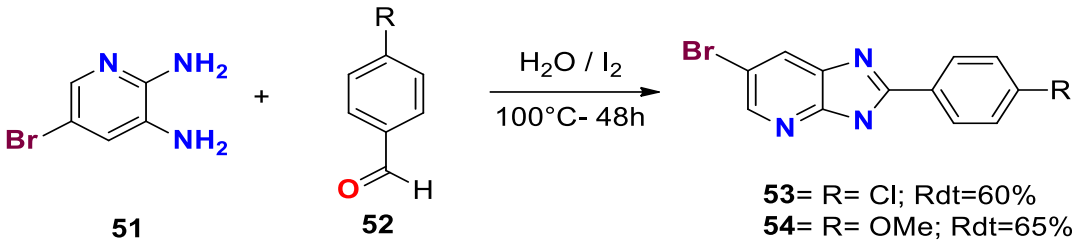
Les composés hétérocycliques en série imidazo [4,5-b] pyridine ont été utilisés comme supports pharmacochimique, et de nombreux travaux ont démontré leurs activités pharmacologiques. Ils possèdent des activités biologiques très intéressantes. De plus l'efficacité inhibitrice de quelques dérivés d'imidazopyridine comme les inhibiteurs de la corrosion acide a été mise en évidence **[1,2].** Ceci nous a encouragé à tester leur pouvoir inhibiteur dans le milieu acide.

Dans la première partie, nous présenterons les résultats de l'étude expérimentale de l'activité inhibitrice des nouveaux composés en série des imidazo [4,5-b] pyridine, à savoir le 6-bromo-2-(4-chlorophenyl) -3-(prop-2-yn-1-yl) -3H-imidazo[4,5-b] pyridine (SB9a), le 6-bromo-2-(4-chlorophenyl) -3-decyl-3H-imidazo[4,5-b] pyridine (SB14a) et 6-bromo-2-(4-methoxyphenyl) -3-nonyl-3H-imidazo[4,5-b] pyridine (SB15a) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu d'acide chlorhydrique molaire. Nous avons suivi les mêmes procédures et techniques que celles décrites dans le chapitre III. Ensuite pour la caractérisation de la surface, nous avons fait les analyses MEB et EDX.

Dans la seconde partie de ce chapitre, des études théoriques notamment les calculs de la chimie quantique par DFT et la simulation de dynamique moléculaire (SDM) ont été réalisés afin de déterminer d'une part une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire par le calcul des indices chimiques quantiques et d'autre part la simulation de dynamique moléculaire, afin d'illustrer et d'interpréter à l'échelle moléculaire le mode et les configurations d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique et d'obtenir les valeurs de l'énergie d'interaction et de liaison avec le métal.

Les molécules étudiées sont synthétisées par l'équipe de Professeur Youssef KANDRI RODI dans le laboratoire de la chimie organique appliquée (LCOA) à la faculté des sciences et techniques de Fès. Les réactions de synthèse sont illustrées dans la figure.IV.1, ainsi que les structures moléculaires des composés étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) sont regroupées dans le tableau. IV.1.

- **Première étape : Synthèse des imidazo [4,5-b] pyridine**



- **D :euxième étape : Alkylation des imidazo [4,5-b] pyridine :**

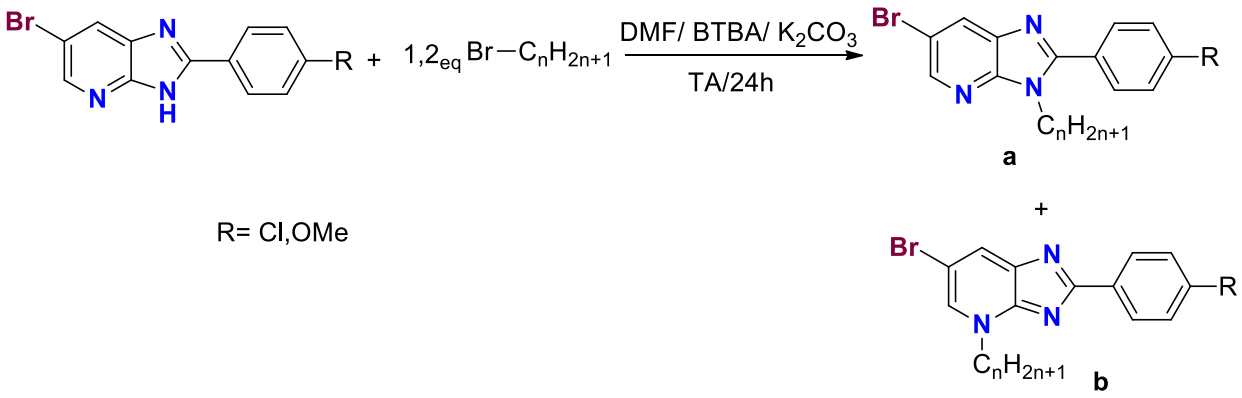
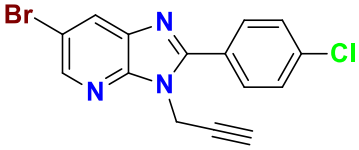
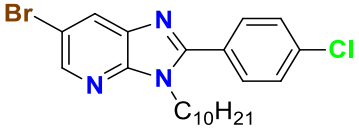
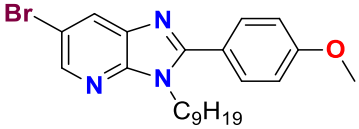


Figure.IV.1 : Procédure de synthèse des dérivés d'imidazopyridine (SB9a, SB14a et SB15a)

Tableau. IV.1 : Structures et nomenclatures des dérivés d'imidazo [4,5-b] pyridine étudiées.

Code	Les structures des Inhibiteurs	Nomenclature
SB9a		6-bromo-2-(4-chlorophenyl)-3-(prop-2-yn-1-yl)-3H-imidazo[4,5-b] pyridine
SB14a		6-bromo-2-(4-chlorophenyl)-3-decyl-3H-imidazo [4,5-b] pyridine
SB15a		6-bromo-2-(4-methoxyphenyl)-3-nonyl-3H-imidazo[4,5-b]pyridine

L'analyse de la structure des molécules étudiées montre que le noyau imidazo [4,5-b] pyridine est constitué d'un imidazole fusionné à une pyridine. La pyridine et l'imidazole comportant tous deux au moins un atome d'azote, dans la littérature il y a quatre isomères du type imidazopyridine, et dans ce manuscrit, l'isomère de type l'imidazo [4,5-b] pyridine sera étudié. Nous nous sommes contentés à évaluer l'effet de la substitution du motif imidazo [4,5-b] pyridine par le chlorophenyl, le methoxyphenyl, et aussi nous discutons l'effet de la N-alkylation sur le comportement des dérivés étudiés dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire.

II.1. Effet de la concentration des dérivés d'imidazo [4,5-b] pyridine

II.1.1. Etudes électrochimiques

Avant d'entamer les techniques électrochimiques, il est nécessaire d'optimiser le temps d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte qui coïncide avec l'équilibre électrochimique de la solution, et puisque le potentiel de corrosion dépend de la durée de maintien préalable de l'électrode de travail dans l'électrolyte, nous avons fait en premier lieu une étude pour connaitre le temps nécessaire à la stabilité du potentiel de corrosion.

Dans le présent travail, le temps d'immersion nécessaire afin que le système prend sa stabilisation est de 30 min d'immersion pour une plaque de 99,21% de fer immergée dans une solution d'acide chlorhydrique molaire.

II.1.1.1. Courbes de polarisation (méthode électrochimique stationnaire)

Nous procédons aux méthodes électrochimiques stationnaires basées sur l'exploitation des courbes courant-tension en mode potentiodynamique dans le domaine anodique et cathodique afin de déterminer l'éfficacité inhibitrice des imidazopyridines étudiés.

La figure. IV.2 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier doux dans le milieu HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) à différentes concentrations à la température de 303 K.

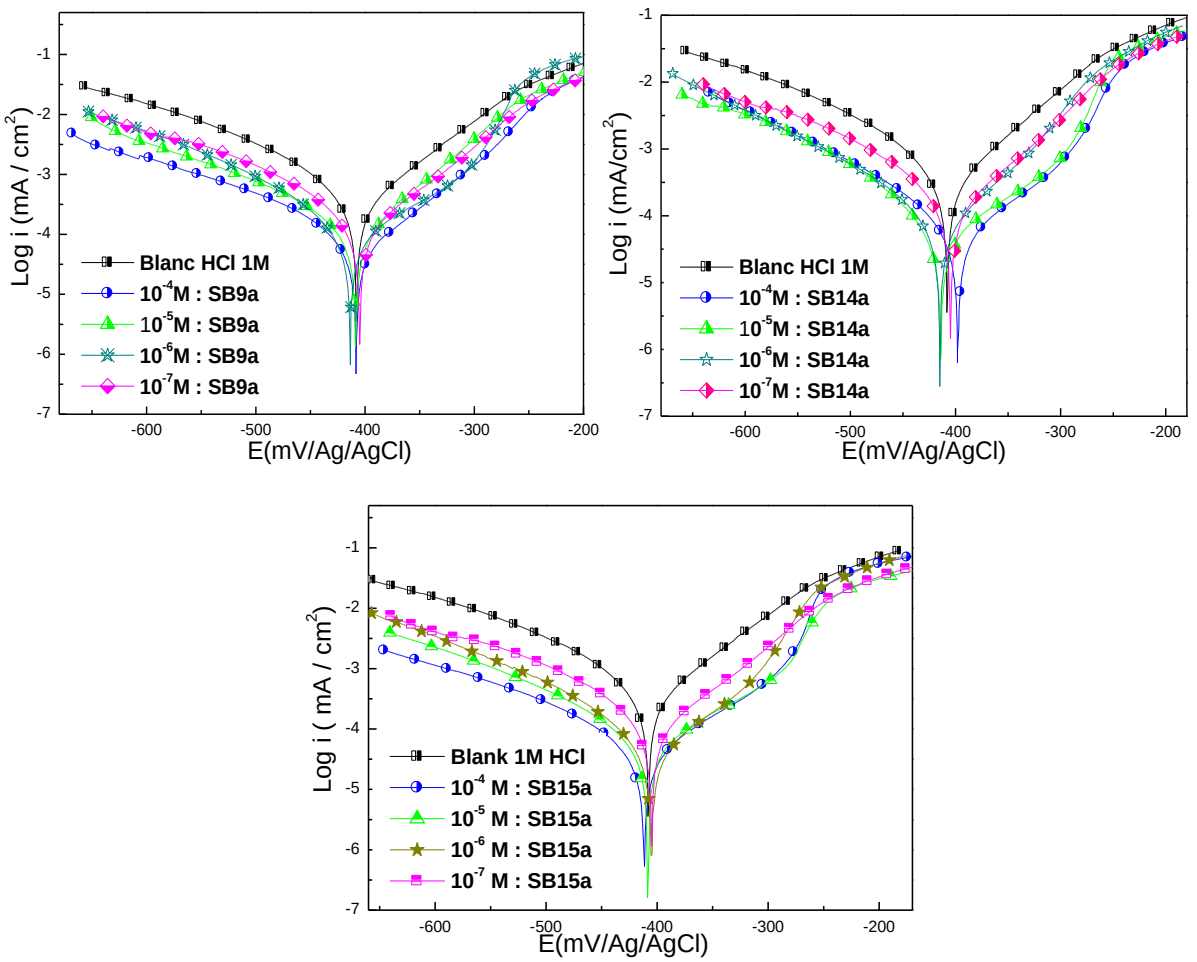


Figure. IV.2 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans le milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'imidazopyridine étudié (SB9a, SB14a et SB15a).

Nous pouvons remarquer d'après les résultats obtenus (figure.IV.2) que les branches cathodiques se présentent sous forme des droites de Tafel, montrant que l'addition de l'inhibiteur à la solution acide ne modifie pas le mécanisme d'évolution d'hydrogène ou la réduction d'ions H^+ sur la surface de l'acier doux, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge **[3, 4]** selon les équations.IV.1-2-3 **[5]** :

$$Fe + H^+ \leftrightarrow (FeH^+)_{ads} \qquad (IV.1)$$

$$(FeH^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads} \qquad (IV.2)$$

$$(FeH)_{ads} + e^- + H^+ \rightarrow Fe + H_2 \qquad (IV.3)$$

Par contre la loi de Tafel dans la branche anodique est non vérifiée, ne présente pas une linéarité, à cause du phénomène de désorption de l'inhibiteur suite à une forte polarisation de l'électrode de travail. En effet les molécules inhibitrices commencent probablement à se désorber en raison de l'interaction entre les molécules inhibitrices déjà adsorbées à la surface

et celles qui sont encore dissoutes dans la solution, par conséquent l'action des dérivés étudiés se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. De plus, nous remarquons que le potentiel de désorption (Eu) (des potentiels supérieurs à -300 mV) **[6-8],** correspondant à l'augmentation rapide du courant dans la deuxième région anodique reste pratiquement constant quelle que soit la concentration des dérivés étudiés. De ce fait nous nous sommes intéressés à l'extraction des paramètres électrochimiques par la branche cathodique qui répond aux approximations de Tafel.

Pour extraire les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes, nous avons utilisé le logiciel EC-LAB Express version démo, à savoir la densité de courant de corrosion (icorr), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique **(β_c)** et l'efficacité inhibitrice (η%) pour différentes concentrations des composés étudiés, ces paramètres sont récapitulés dans le tableau. IV.2.

Tableau. IV.2 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d'imidazopyridine pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M.

Milieu	Données d'extrapolation de Tafel				
	Conc. (M)	$-E_{corr}$ mV/(Ag/AgCl)	i_{corr} µA cm^{-2}	-β_c mV dec^{-1}	η_{icorr} %
HCl	1	408	816	150	—
SB9a	10^{-4}	408	141	170	**86**
	10^{-5}	409	206	157	80
	10^{-6}	413	219	134	79
	10^{-7}	398	358	136	56
SB14a	10^{-4}	398	101	127	**88**
	10^{-5}	415	129	126	84
	10^{-6}	414	147	135	82
	10^{-7}	405	424	175	48
SB15a	10^{-4}	411	084	165	**90**
	10^{-5}	405	116	132	86
	10^{-6}	413	125	145	80
	10^{-7}	405	341	175	58

Nous observons, en premier lieu, que l'addition des dérivés étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) conduit à la diminution de la densité de courant de corrosion, au fur et à mesure que la concentration des composés testés augmente et atteint une valeur de 86% pour SB9a ,88% pour SB14a et 90% pour SB15a à 10^{-4}M, ces résultats sont en accord avec la méthode gravimétrique. De ce fait le composé SB15a est considéré comme le meilleur dont l'efficacité inhibitrice est maximale atteint 90%, cela est en accord avec la plus faible densité de courant

de corrosion qui a une valeur de 84 µA.cm^{-2}. Ces résultats peuvent être expliqués par la formation d'une couche protectrice à la surface de l'électrode, et elle dépend fortement de la structure des dérivés étudiés. En effet la substitution de Chlore dans les inhibiteurs SB9a et SB14a, par un méthoxy (OCH_3) groupement électro-donneur dans le SB15a, augmente alors la densité électronique au niveau de cycle phényle qui est lié par le methoxy, de plus la délocalisation des électrons conduit à l'augmentation de la densité electronique au niveau de motif étudié , assurant ainsi un bon recouvrement de la surface, et par conséquent l'inhibiteur sera plus adsorbé, ce qui entraîne une augmentation de leur pouvoir inhibitrice (90 %) , ce qui conduit à la diminution de la vitesse de corrosion et par conséquent le blocage des sites anodique et cathodique, ainsi dans ce contexte une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe **[9]** reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammet qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné.

Il est rapporté dans la littérature que si la différence de potentiel de corrosion de la solution inhibée par rapport à la solution sans inhibiteur est supérieure à ±85 mV, l'inhibiteur est classé de type anodique ou cathodique **[10].** Dans notre cas aucun déplacement défini n'a été observé pour les trois inhibiteurs étudiés, cela confirme le caractère mixte **[11]** de ces inhibiteurs et montre clairement qu'ils réduisent la vitesse de dissolution anodique du fer et celle de la réduction des protons H^+.

II.1.1.2. Résistance de polarisation linéaire

La technique de la résistance de polarisation linéaire (ou méthode de Stern et Gerry) consiste à balayer un potentiel dans un domaine de ± 25 mV par rapport au potentiel de corrosion. La résistance de polarisation (R_P) est déterminée par l'inverse de la pente correspondant à la partie linéaire de la courbe I=f(E) au voisinage de E_{corr} .

La figure.IV.3 illustre la variation de I = f(E) dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire en absence et en présence des différentes concentrations des dérivés d'imidazopyridine, et les paramètres de corrosion électrochimique déduits à partir de ces figures sont consignés dans le tableau.IV.4. L'efficacité inhibitrice $\eta_{S\&G}$ (%) est déterminée par l'équation.IV.4 :

$$\eta_{S\&G}(\% = \frac{R_{P(inh)} - R_P}{R_P(inh)} * 100 \qquad (IV.4)$$

Avec: Rp et Rp(inh)sont les résistances de polarisation de l'acier doux sans et avec addition des composés étudiés.

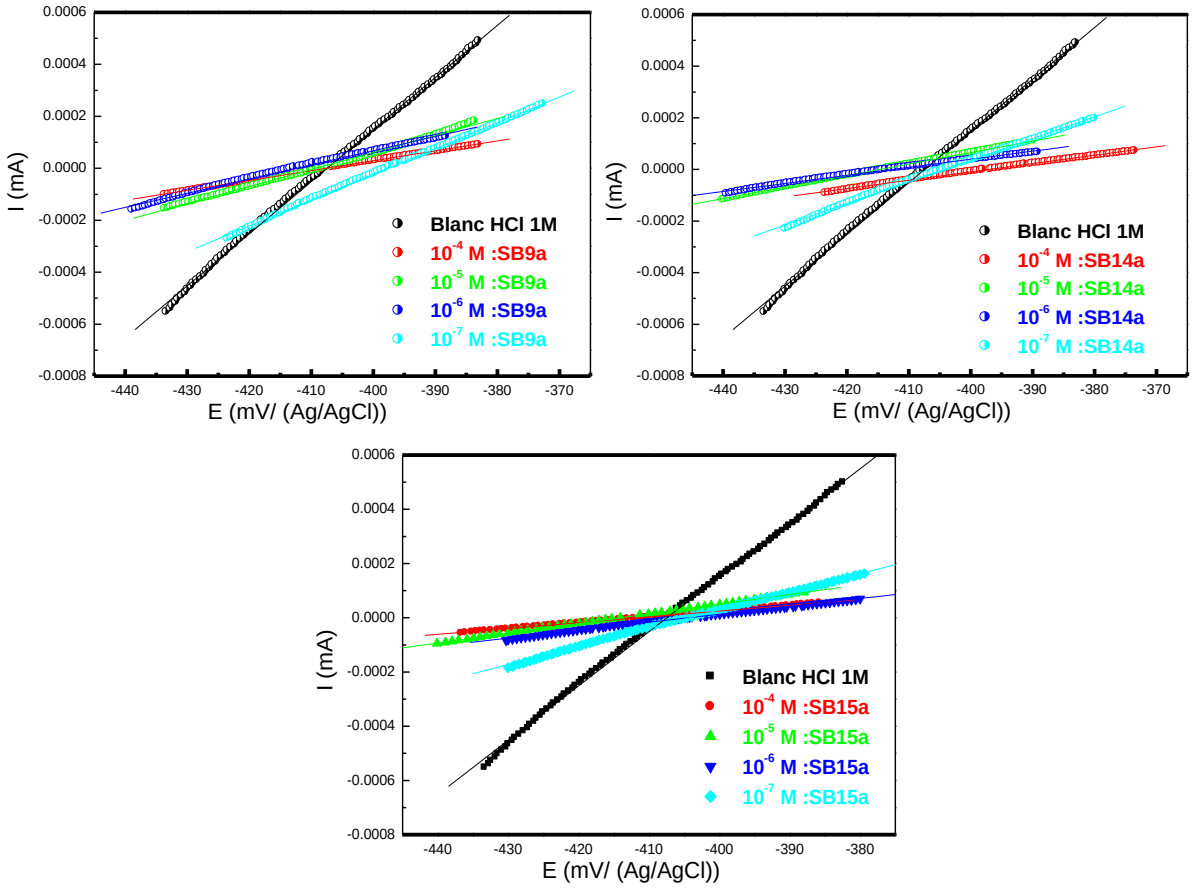


Figure.IV.3 : Variation de I = f (E) dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire en absence et en présence des différentes concentrations des dérivés d'imidazopyridine.

Tableau.IV.3 : Paramètres électrochimiques déduits à partir des courbes de polarisation de l'acier doux en milieu HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteurs.

Milieu	Méthode de la résistance de polarisation linéaire (RPL)					
	Conc. (M)	$-E_{corr}$ (mV/(Ag /AgCl))	R_P (Ω cm^2)	$\eta_{(S\&G)}$ %	$\Theta_{S\&G}$	R^2
HCl	1	407	50	—	—	0,998
SB9a	10^{-4}	408	262	**81**	0,809	0,998
	10^{-5}	409	152	67	0,671	0,996
	10^{-6}	412	183	73	0,726	0,994
	10^{-7}	398	100	50	0,500	0,998
SB14a	10^{-4}	397	310	**84**	0,838	0,996
	10^{-5}	415	224	78	0,777	0,998
	10^{-6}	413	220	77	0,772	0,992
	10^{-7}	404	119	58	0,579	0,998
SB15a	10^{-4}	411	466	**89**	0,893	0,998
	10^{-5}	404	342	85	0,854	0,998
	10^{-6}	414	280	82	0,821	0,996
	10^{-7}	404	149	66	0,664	0,998

L'analyse des résultats du tableau.IV.3 montre que la résistance de polarisation de l'acier doux croit avec l'augmentation de la concentration en présence des inhibiteurs et atteint une valeur de 81% pour SB9a, 84% pour SB14a et 89% pour SB15a à la concentration de 10^{-4}M. L'élévation de résistance de polarisation est provoquée par le blocage des sites actifs (cathodiques et anodiques) de la surface métallique de l'électrode de travail en acier doux, après la formation d'une couche moléculaire de l'inhibiteur de corrosion adsorbée. Les résultats recueillis par cette technique confirment ceux obtenus par la méthode de Tafel.

Cette technique reste encore une fois très limitée, donc on fait appel à la spéctroscopique électrochimique d'impédance (SIE).

II.1.1.3. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode transitoire)

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations et temps d'immersion à pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier doux en milieu HCl 1M.

II.1.1.3.1. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist

La figure. IV.4 reporte les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist pour l'acier doux, et en présence de dérivés d'imidazopyridine dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire après 30 min d'immersion.

L'ajustement des digrammes d'impédances par des circuits électriques équivalents, nous permet de déterminer les paramètres électrochimiques à l'interface métal/solution, ainsi que les résistances (R_s, R_{tc} et R_f) et aussi les valeurs de (Q et n), ces dérnières sont extraites directement à partir des diagrammes d'impédance ajustés, alors que les valeurs des pseudo-capacités (respectivement Cdc et Cf) sont déterminées par les équations citées dans le chapitre III.

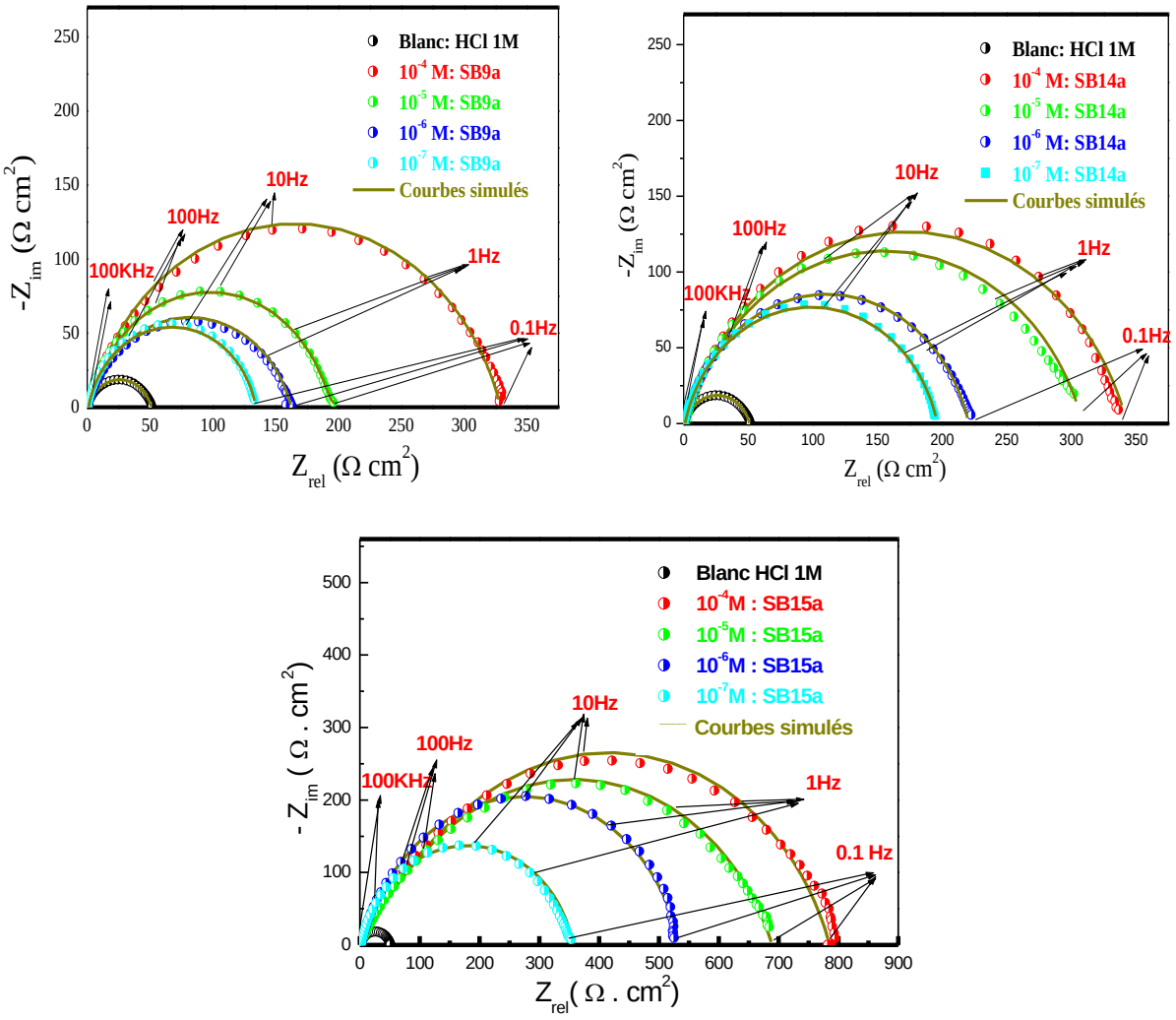


Figure. IV.4 : Diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist relevés au potentiel de corrosion dans HCl 1M en présence et en absence des inhibiteurs étudiés.

L'analyse des diagrammes d'impédances montre qu'ils ne sont pas des demi-cercles parfaits, en effet ils présentent un déphasage **n** par rapport à l'axe des réels, dans la majorité des travaux, ce déphasage **n** est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode, celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode **[12-13].**

Nous remarquons dans le même contexte que la taille des boucles capacitives augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs, ces boucles se présentent sous forme d'une seule boucle capacitive pour toutes les concentrations utilisées, et la taille de ces boucles augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs, ce phénomène est attribué forcement au processus de transfert de charge.

À l'interface acier doux /HCl 1M, différents processus se déroulent, donc peut être modélisés par l'association de composants électriques, branchés en série ou en parallèle. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux d'impédance afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

II.1.1.3.3. Circuits électriques équivalents pour la modélisation de l'interface

Pour modéliser chacune des étapes élémentaires du processus global de la corrosion des inhibiteurs étudiés, nous avons utilisé des circuits électriques équivalents (CEE), qui sont adoptés par plusieurs auteurs dont les formes des diagrammes qu'ils ont obtenus sont identiques à celles obtenues dans notre étude **[17-21]**.

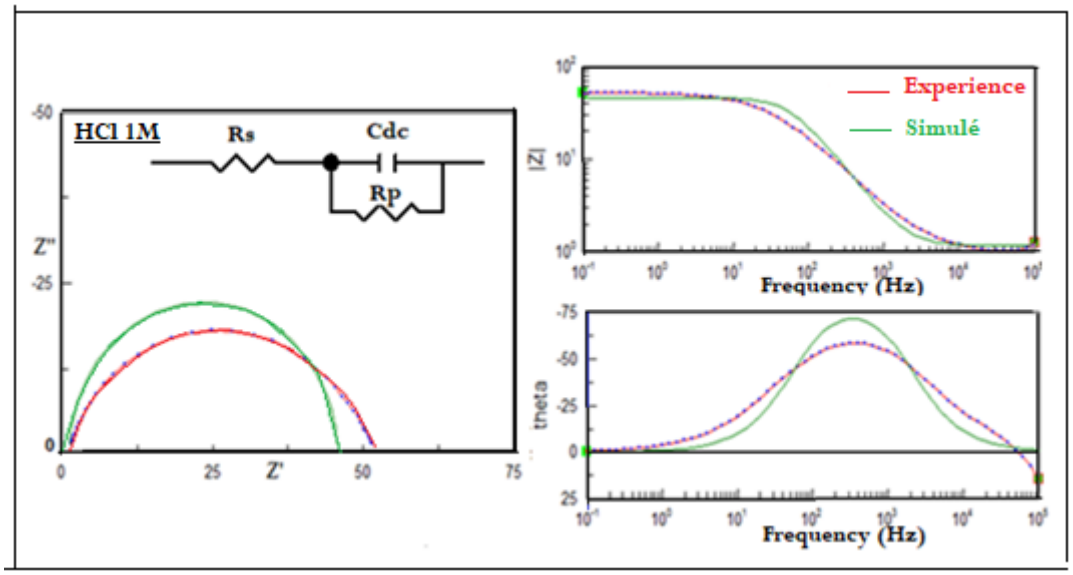


Figure. IV.5 : Diagramme de Nyquist et de bode simulé par un circuit simple pour HCl 1M.

La simulation des résultats expérimentaux en absence d'inhibiteurs a été faite par un circuit simple constitué par une résistance de l'électrolyte (R_S) mise en série avec la résistance de polarisation (Rp) en parallèle avec une capacité (Cdc), l'inconvénient de ce modèle est le fait qu'il ne présente pas bien l'interface electrochimique et il ne prend pas en compte la dispersion de fréquence (figure. IV.5), alors dans ce cas il est nécessaire de remplacer la capacité par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des hétérogénéités de la surface par l'intermédiaire du coefficient n **[16],** qui donne un ajustement plus précis à l'expérience.

La fonction de l'impédance de l'CPE est représentée par l'expression.IV.5 **[14, 15] :**

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \qquad (IV.5)$$

Ou **Q** est un coefficient de proportionnalité indépendant de la fréquence,**ω** est la fréquence angulaire, et le coefficient **n** à une signification de déphasage, il est compris entre 0 et 1 et représente en quelques sortes une mesure des inhomogénéités de la surface, comme cela a été précédemment décrit dans le chapitre III.

Le nouvel ajustement, nous permet d'obtenir un nouveau circuit équivalent, constitué d'un élément à phase constante (CPE) pour rendre compte les hétérogénéités de la surface, la résistance de la solution (R_s), et la résistance de polarisation (R_p), ce circuit permet d'obtenir un meilleur ajustement avec l'expérience dans le milieu d'étude (figure. IV.6).

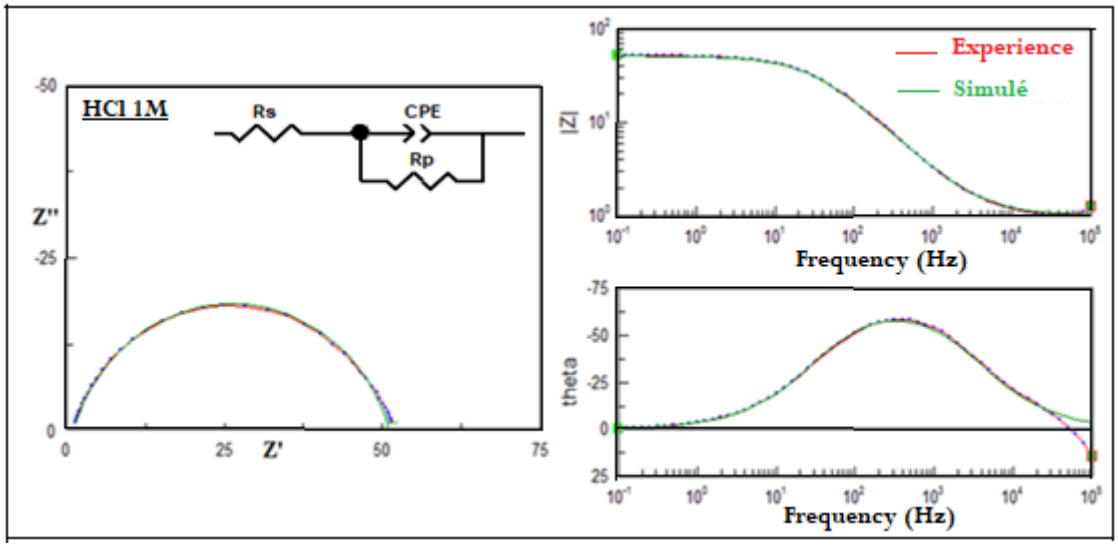


Figure. IV.6 : Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist et de bode simulés par un circuit équivalent de Randles modifié pour HCl 1M.

Les circuits électriques équivalents que nous avons utilisé dans le présent travail, et qui sont adoptés par les résultats obtenus et donnent des meilleurs ajustements sont de deux types :

- Circuit à une seule constante de temps (**a**) : $R_s + CPE/R_P$ (IV.6)
- Circuit à deux constantes de temps (**b**) : $R_S + CPE_1/R_f + CPE_2/R_{tc}$ (IV.7)

Dans le cas de circuit simple ou il y a une seule constante de temps, la résistance de polarisation (R_p)correspond à la résistance de transfert de charge(R_{tc}) avec $R_p = R_{tc}$, tandis qu'en présence de deux constantes de temps, la valeur de Rp est donnée par la somme de deux résistances tel que : $R_p = R_f + R_{tc}$ (IV.8)

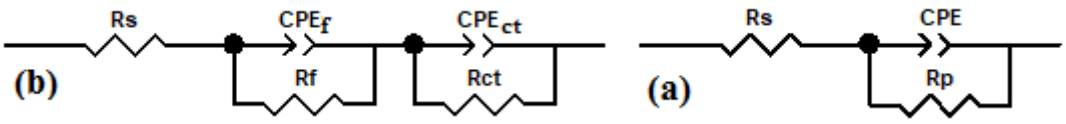
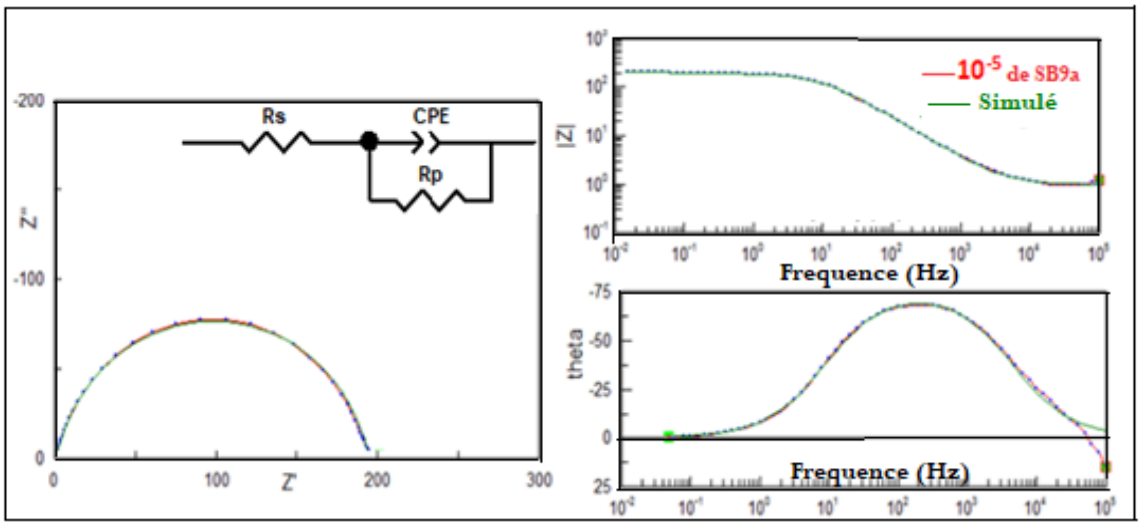


Figure.IV.7 : Circuits électriques équivalents proposés pour modéliser le comportement de l'acier doux en présence et en absence des inhibiteurs étudiés dans le milieu HCl 1M.

L'interface électrochimique des inhibiteurs SB9a et SB14a est modélisée par le circuit de Randles modifié constitué d'une seule constante de temps qui traduit le transfert de charge, tandis que l'interface électrochimique pour l'inhibiteur SB15a deux constantes de temps s'avèrent indispensables pour une meilleure superposition des diagrammes expérimentaux et ceux calculés. L'apparition de la deuxième CPE, peut être due à la formation d'une couche protectrice à l'interface électrolyte / métal par l'adsorption de l'inhibiteur SB15a.

La figure.IV.8 illustre quelques exemples des diagrammes d'impédance simulés et expérimentales pour l'acier doux immergé dans une solution d'acide chlorhydrique pour les trois composés étudiés. On constate un excellent ajustement avec les deux modèles pour les données expérimentales.



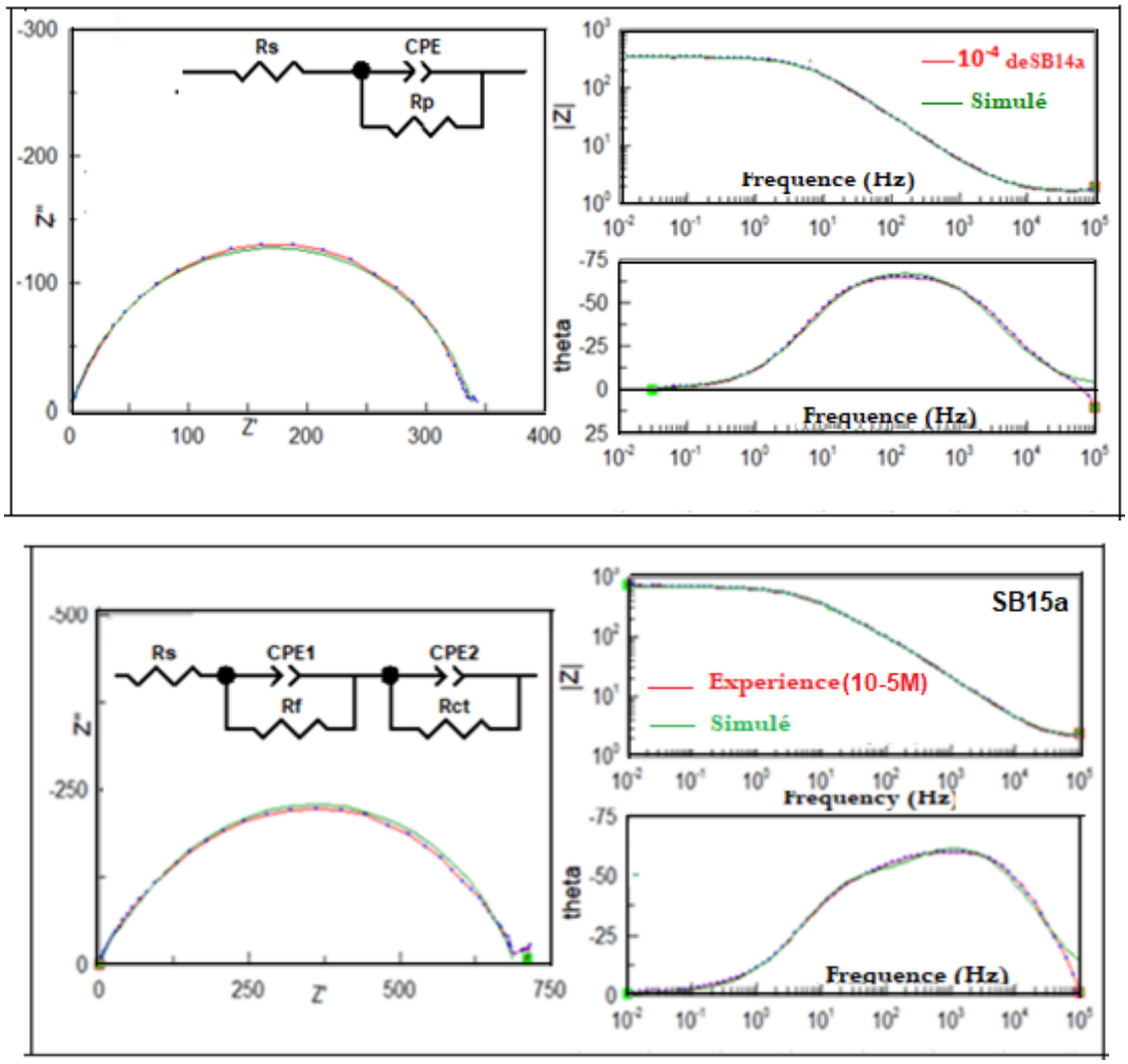


Figure.IV.8 : Exemples de la représentation de diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist et bode simulés par des circuits électriques équivalents.

Les différents paramètres issus de l'ajustement par les circuits electriques equivalents, ainsi que les efficacités inhibitrices calculées à partir des valeurs de la résistance de polarisation sont regroupés dans le tableau.IV.5.

Tableau. IV.4 : Efficacités inhibitrices et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec addition des composés SB9a, SB14a et SB15a.

Milieu	$Conc.$ (M)	Rs Ω cm^2	CPE_1		R_f Ω.cm^2	C_f µF cm^{-2}	CPE_2		R_{tc} Ω cm^2	C_{dc} µF cm^{-2}	R_P Ω.cm^2	χ^2	-S	φ	η_{Rp} (%)	θ
			Q_f Ω^{-1} S^n cm^2	n_f			Q_{dc} Ω^{-1} S^n cm^2	n_{dc}								
HCl	1	1,02 ± 0,01	—	—	—	—	301,53 ± 3,53	0,80	050,3 ± 0,50	109,00	050,3	0,012	0,38	55	—	—
SB9a	10^{-4}	1,42 ± 0,02	—	—	—	—	086,88 ± 0,76	0,81	330,8 ± 2,67	037,00	330,8	0,012	0,44	68	**84**	0,848
	10^{-5}	0,98 ± 0,01	—	—	—	—	165,71 ± 5,27	0,85	194,2 ± 2,12	091,70	194,2	0,011	0,50	69	74	0,741
	10^{-6}	1,37 ± 0,02	—	—	—	—	240,70 ± 1,93	0,81	162,7 ± 1,67	107,60	162,7	0,021	0,40	63	69	0,691
	10^{-7}	1,34 ± 0,01	—	—	—	—	242,17 ± 4,05	0,81	145,8 ± 1,42	108,50	145,8	0,023	0,43	68	66	0,655
SB14a	10^{-4}	1,63± 0,02	—	—	—	—	149,21 ± 1,19	0,82	338,8 ± 2,86	078,35	338,8	0,007	0,51	67	**85**	0,852
	10^{-5}	1,87 ± 0,02	—	—	—	—	164,20 ± 2,08	0,81	309,2 ± 2,52	079,07	309,2	0,007	0,48	68	84	0,837
	10^{-6}	1,29 ± 0,01	—	—	—	—	175,90 ± 3,81	0,84	219,2 ± 1,90	096,06	219,2	0,007	0,50	69	77	0,770
	10^{-7}	1,06 ± 0,01	—	—	—	—	182,54 ± 1,80	0,86	194,0 ± 1,88	105,82	194,0	0,012	0,51	70	74	0,740
SB15a	10^{-4}	1,50 ± 0,03	042,36	0,79	64,07	009,46	031,26 ± 1,86	0,85	719,9 ± 7,11	016,05	783,9	0,003	0,54	68	**93**	0,936
	10^{-5}	1,93 ± 0,03	088,43	0,77	32,74	015,61	084,23 ± 2,95	0,83	654,7 ± 6,09	046,72	687,4	0,005	0,52	71	92	0,927
	10^{-6}	1,63 ± 0,02	207,24	0,77	30,91	046,31	150,33 ± 6,46	0,86	501,3 ± 6,40	098,30	532,2	0,002	0,56	59	90	0,905
	10^{-7}	1,37 ± 0,02	261,35	0,85	29,87	111,37	182,70 ± 4,02	0,87	336,6 ± 5,10	122,08	355,6	0,008	0,54	75	86	0,858

L'analyse des résultats de tableau nous permet de constater que l'addition des dérivés imidazo [4,5-b] pyridine conduit à l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. En revanche, cette augmentation est de 50,30 Ω.cm^2 en absence d'inhibiteur, et de 719,9 Ω.cm^2 en présence de SB15a, de 330,8 Ω.cm^2 en présence de SB9a et de 338,8 Ω.cm^2 en présence de SB14a à la concentration de 10^{-4}M. Egalement on remarque que les efficacités inhibitrices évoluent de la même façon que les résistances de transfert de charge et atteignent une valeur maximale de 93% à la concentration de 10^{-4} M pour SB15a, 85% pour SB14a et 84% pour SB9a à la même concentration, cette évolution peut être interprétée par le phénomène d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'électrode, formant ainsi une couche protectrice. De plus, l'inhibiteur SB15a se révèle le meilleur par rapport à SB9a et SB14a, et ceci en raison du remplacement de l'atome de chlore par un groupe donneur d'électrons méthoxy (OCH_3) qui augmente la densité électronique au niveau du groupe phényle attaché par le méthoxy et augmente donc l'efficacité inhibitrice.

C. Verma et al **[22]** ont rapporté un travail similaire qui a montré que la présence du groupe méthoxy dans la structure moléculaire conduit à l'augmentation de l'éfficacité d'inhibition de la corrosion.

En outre, nous observons que les valeurs de la pseudo-capacité de la double couche (C_{dc}) diminuent de 109 µF.cm^{-2} dans la solution corrosive à 16,05 µF.cm^{-2} en présence d'inhibiteur SB15a, à 37µF.cm^{-2} en présence de SB9a et 78,35µF.cm^{-2} en présence de SB14a à la concentration de 10^{-4} M, cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier formant ainsi une couche protectrice à l'interface peut être considérée comme un condensateur électrique et la diminution de sa capacité est due au départ des molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les molécules de l'inhibiteur qui prennent leur place en formant un film protecteur. En effet, d'après le modèle d'Helmholtz **[23-25]** déjà cité en chapitre III, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du film organique augmente, et plus la capacité de la double couche diminue.

Par la suite on constate que les valeurs de Q_{dc} diminuent quand la concentration en inhibiteurs augmente, et les valeurs de Q_{dc} sont plus faibles que celles mesurées en l'absence d'inhibiteur. Ce résultat suggère que ce paramètre est essentiellement influencé par la concentration en inhibiteur.

Une tendance similaire est aussi enregistrée avec les paramètres du film (capacité du film et résistance du film) obtenus pour les trois composés étudiés.

Les valeurs du coefficient **n** inférieures à l'unité, confirment l'hétérogénéité de la surface de l'acier étudié. De plus l'augmentation des valeurs du coefficient **n** en présence des inhibiteurs par rapport à la solution non inhibée, témoigne la diminution de l'hétérogénéité de la surface de l'acier ce qui implique l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique.

Les résultats expérimentaux obtenus au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont en accord raisonnables avec ceux trouvés par la méthode de Stern/Gerry et la technique de polarisation.

II.1.1.3.3. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de bode

Nous avons également tracé les diagrammes d'impédance dans le plan de Bode, en suivant la variation du logarithme du module de l'impédance |Z| et du déphasage (φ) en fonction du logarithme de la fréquence (Log (f)), afin de tirer les phénomènes se produisant aux hautes fréquences non claires dans la représentation de Nyquist.

La figure. IV.9 illustre les diagrammes d'impédance dans le plan de Bode de l'acier doux dans l'électrolyte étudiée en absence et en présence des différentes concentrations des dérivés étudiés dans le milieu HCl 1M.

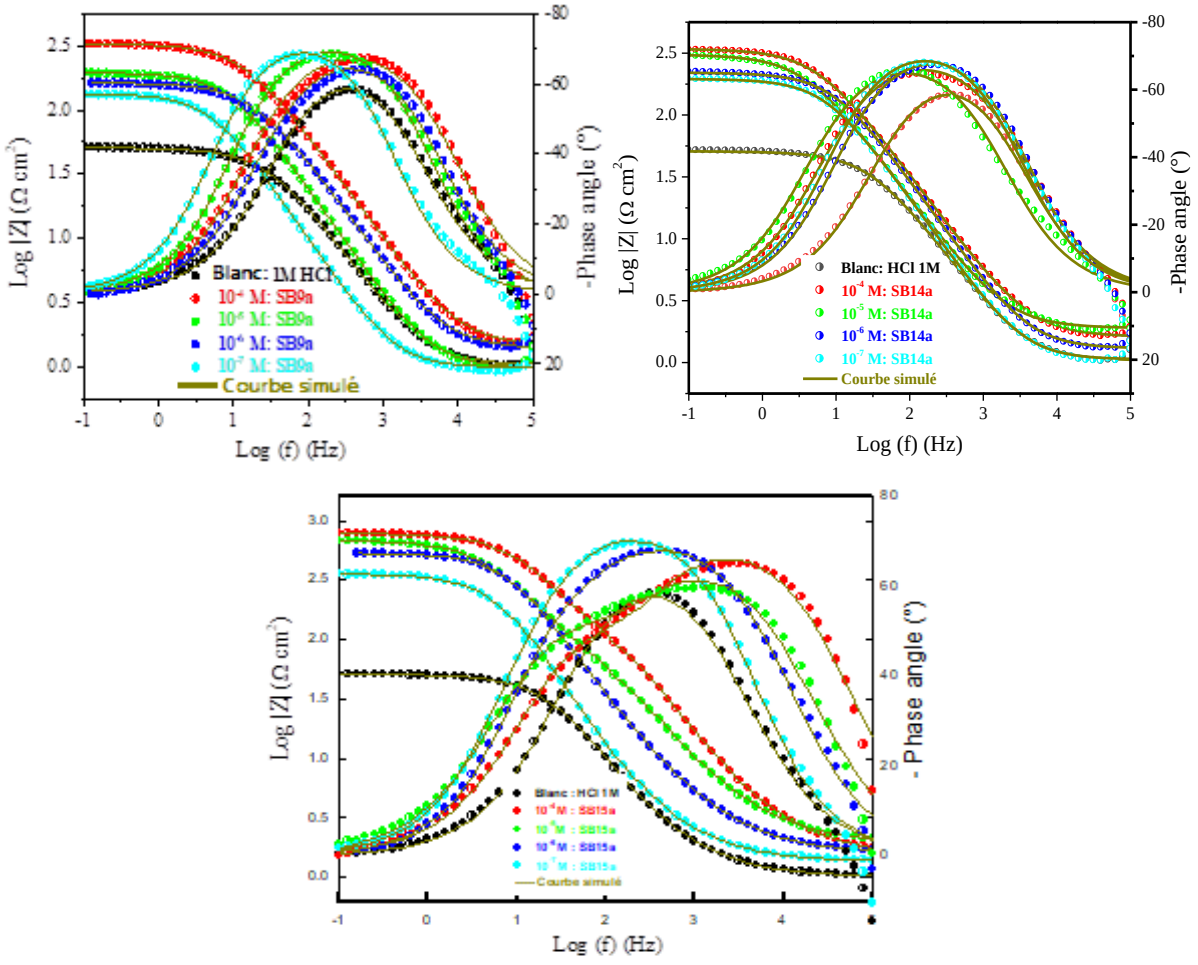


Figure. IV.9 : Diagrammes de Bode relatifs à l'interface électrochimique en absence et en présence des inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a à différentes concentrations.

L'analyse des diagrammes de Bode montre l'apparition d'un seul maximum au niveau de la phase en absence et en présence des inhibiteurs SB9a et SB14a pour toutes les concentrations, ce qui montre que le processus à l'interface électrode/électrolyte est contrôlé par l'étape de transfert de charge, par contre il y a apparition d'un large maximum au niveau de la phase en présence de l'inhibiteur SB15a, traduit par l'apparition de deux maximums mal séparés pour les concentrations 10^{-6}M et 10^{-7}M et plus important les autres, ce résultat montre l'apparition de la deuxième constante de temps mal séparée à celle du transfert de charge.

Alors l'apparition d'une deuxième constante de temps est généralement attribuée à la présence d'un processus à la surface du métal, ce qui confirme la formation d'une couche barrière (film).

Par ailleurs, la seule boucle observée sur les diagrammes de Nyquist en présence des inhibiteurs étudiés pourrait être expliquée par la superposition de deux constantes de temps.

L'analyse des diagrammes d'impédance absolue log |Z| en fonction du log(f) montre l'existence des trois intervalles d'évolution de la fréquence en absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

II.2. Effet de la température sur la vitesse de corrosion des dérivés d'imidazopyridine

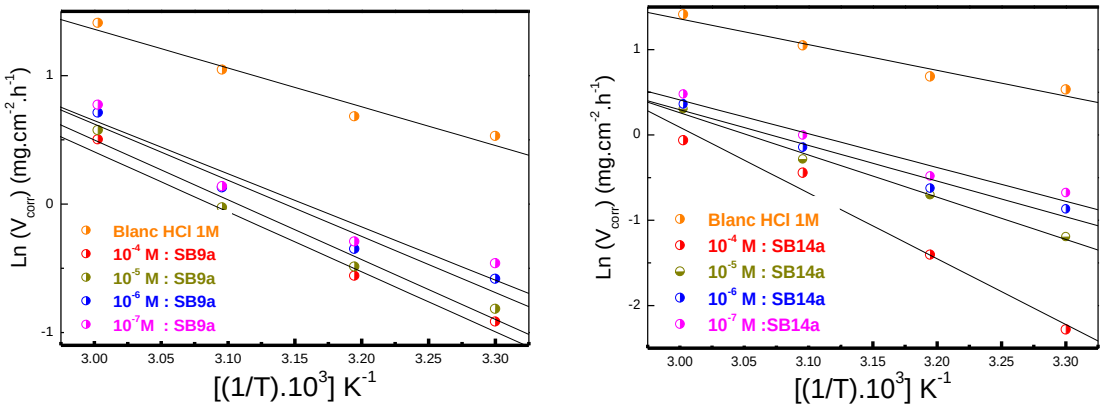
La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif et des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. Lors de décapages acides, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides, or ces décapages sont habituellement effectués à des températures élevées dans les solutions d'acide chlorhydrique [26]. Ces élévations de température favorisent la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier. Afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur nos inhibiteurs, nous avons entrepris une étude gravimétrique en évoluant la température entre 303 et 333 K en absence et en présence des composés étudiés. Le tableau. IV.6 rassemble la variation du V_{corr} et de η% en fonction de la température sans et avec inhibiteurs après 2h d'immersion.

Tableau. IV.5 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température avec et sans inhibiteurs dans HCl 1M pour les différentes concentrations.

Milieu	Conc. (M)	303 K		313 K		323 K		333 K	
		V_{corr}	n%	V_{corr}	n%	V_{corr}	n%	V_{corr}	n%
HCl	1	1,690	—	1,969	—	2,834	—	4,077	—
SB9a	10^{-4}	0,398	**76**	0,569	**71**	0,847	**70**	1,646	**60**
	10^{-5}	0,439	74	0,612	69	0,969	66	1,769	56
	10^{-6}	0,556	67	0,702	64	1,132	60	2,028	50
	10^{-7}	0,627	63	0,743	62	1,143	60	2,157	47
SB14a	10^{-4}	0,101	**94**	0,244	**87**	0,637	**77**	0,933	**77**
	10^{-5}	0,301	82	0,492	75	0,748	73	1,349	67
	10^{-6}	0,417	75	0,532	73	0,858	69	1,425	65
	10^{-7}	0,504	70	0,613	69	0,991	65	1,602	61
SB15a	10^{-4}	0,075	**95**	0,192	**90**	0,440	**84**	0,682	**83**
	10^{-5}	0,283	83	0,391	80	0,695	75	1,216	70
	10^{-6}	0,314	81	0,455	77	0,714	75	1,321	67
	10^{-7}	0,447	73	0,543	72	0,842	70	1,578	61

L'analyse des résultats du tableau.IV.6, montre que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, ce qui reflète l'augmentation de la vitesse de dissolution du métal. De plus l'efficacité inhibitrice diminue lorsqu'on augmente la température, ceci peut être expliqué par la diminution de l'intensité du processus d'adsorption, et suggère un mode d'adsorption physique. De même ce phénomène a été causé par la rupture des interactions physiques de type Van der Waals entre la surface métallique et les groupements fonctionnels des inhibiteurs étudiés, ce qui nous donne une désorption de ces derniers. Des résultats analogues, rapportés par plusieurs auteurs concernant la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température, obtenus lors d'une étude gravimétrique **[27, 28].**

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les concentrations testées est schématisée dans la figure. IV.10.



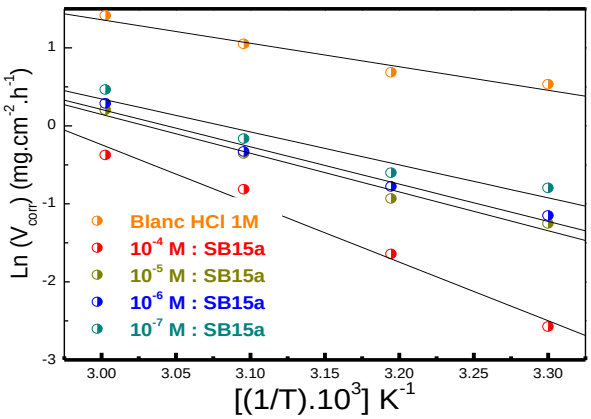


Figure.IV.10 : Variation de Ln (V_{corr}) en fonction de l'inverse de la température (1/T) en absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

De même nous avons tracé la variation de Ln (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température (1/T), cette variation sous forme des droites, avec une pente de (-ΔHa /R) et l'extrapolation de ces droites donne les valeurs de [Ln (R/Nh) + ΔSa/R] à partir desquelles les valeurs de ΔHa et ΔSa sont calculées. Les diagrames d'Arrenius obtenus sont illustrés dans la figure. IV.11.

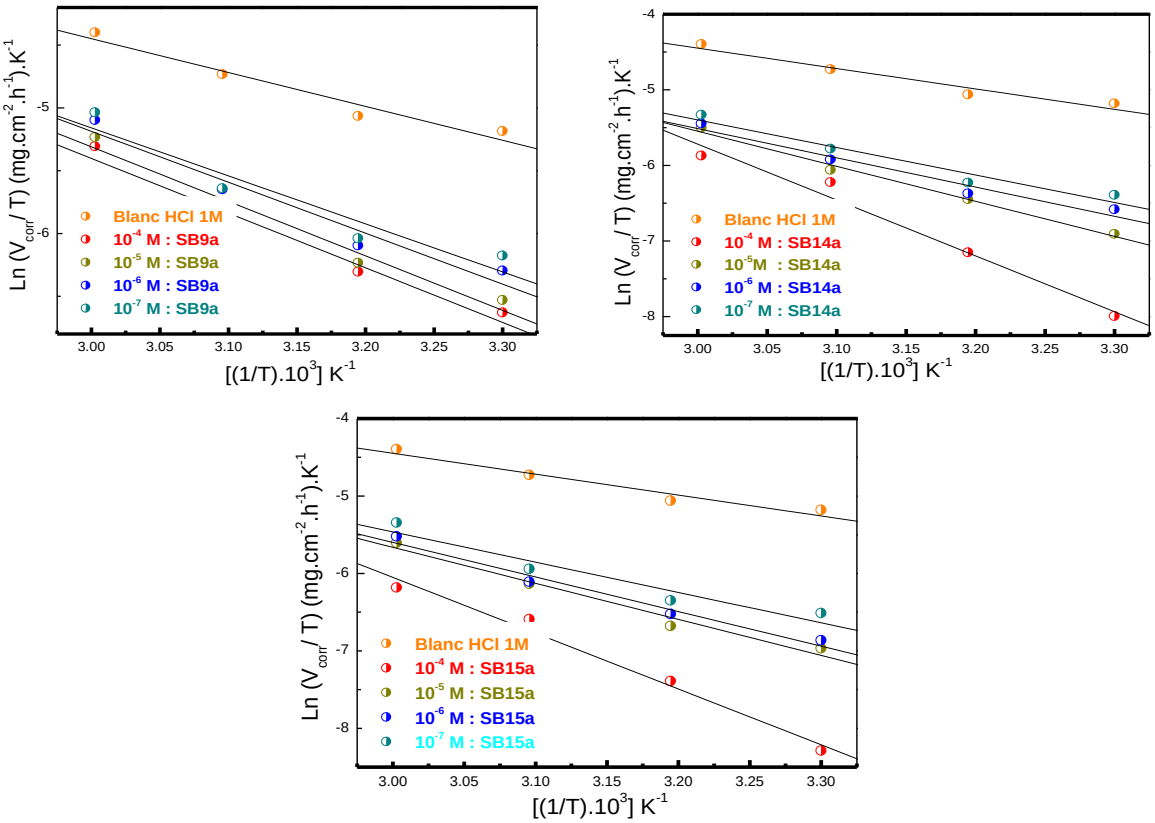


Figure .IV.11: Variation de Ln(V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

Conformément aux deux relations d'Arrhenius que nous avons évoqué au troisième chapitre, la cinétique de la corrosion d'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec les inhibiteurs étudiés, suit la loi d'Arrhenius, et les paramètres d'activation calculés sont listés dans le tableau.IV.6.

Tableau.IV.6 : Paramètres thermodynamiques $\mathbf{E_a}$, ΔH_a et ΔS_a pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs étudiés.

Milieu	Conc. (M)	E_a kJ mol^{-1}	ΔH_a kJ mol^{-1}	ΔS_a J mol^{-1} K^{-1}	Ea − ΔHa kJ mol^{-1}
HCl	1	25,09	22,45	-167,33	2,64
SB9a	10^{-4}	38,85	36,21	-133,97	2,64
	10^{-5}	38,75	36,11	-133,50	2,64
	10^{-6}	36,38	33,74	-139,59	2,64
	10^{-7}	34,45	31,81	-145,16	2,64
SB14a	10^{-4}	64,14	61,50	-060,74	2,64
	10^{-5}	41,21	38,57	-128,13	2,64
	10^{-6}	34,83	32,19	-146,97	2,64
	10^{-7}	32,95	30,31	-151,65	2,64
SB15a	10^{-4}	62,59	59,95	-068,17	2,64
	10^{-5}	41,35	38,71	-128,64	2,64
	10^{-6}	39,80	37,16	-132,78	2,64
	10^{-7}	35,18	32,54	-145,49	2,64

L'analyse des résultats du tableau montre clairement que les valeurs calculées de l'énergie d'activation pour les solutions inhibées sont plus élevées que celles de la solution non inhibée. En effet une énergie d'activation de 25,09 KJ/mol a été observée pour le blanc, et s'éleve respectivement de 38,85 à 34,45 kJ/mol pour SB9a, de 64,14 à 32,95 kJ/mol pour SB14a, et de 62,59 à 35,18 kJ/mol pour SB15a dans la gamme de concentration étudiée, cette augmentation entraîne une adsorption physique à la surface de l'acier.

De même on constate que le signe positif de l'enthalpie d'activation (ΔHa) reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier doux. Tandis que les valeurs élevées et négatives des entropies d'activation (ΔSa) impliquent que le complexe activé dans l'étape cinétique déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé **[29, 30]**.

Ensuite nous constatons que les valeurs d'Ea et d'ΔHa augmentent avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs, ce qui suggère que la barrière énergétique de la réaction de

corrosion augmente avec la concentration de l'inhibiteur, donc ces inhibiteurs retardent le processus de corrosion.

Il est également intéressant de vérifier la relation thermodynamique entre Ea et ΔHa tel que :

$$E_a - \Delta H_a = RT = 2{,}64 \text{ KJ mol}^{-1} \qquad \text{(IV.9)}$$

II.3. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

Le suivi de l'évolution de la résistance de transfert de charge de l'acier à différents temps d'immersion dans le milieu agressif sans et avec addition des inhibiteurs permet d'avoir des informations importantes sur la stabilité de la couche protectrice formée.

Dans la présente étude, l'effet du temps d'immersion de 0,5 à 12h a été étudié à la concentration optimale de 10^{-4} M par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist obtenus pour l'acier doux en milieu HCl 1M+10^{-4} M des dérivés étudiés sont présentés sur la figure.IV.12, et les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier doux issu de ces diagrammes sont regroupées dans le tableau.IV.7.

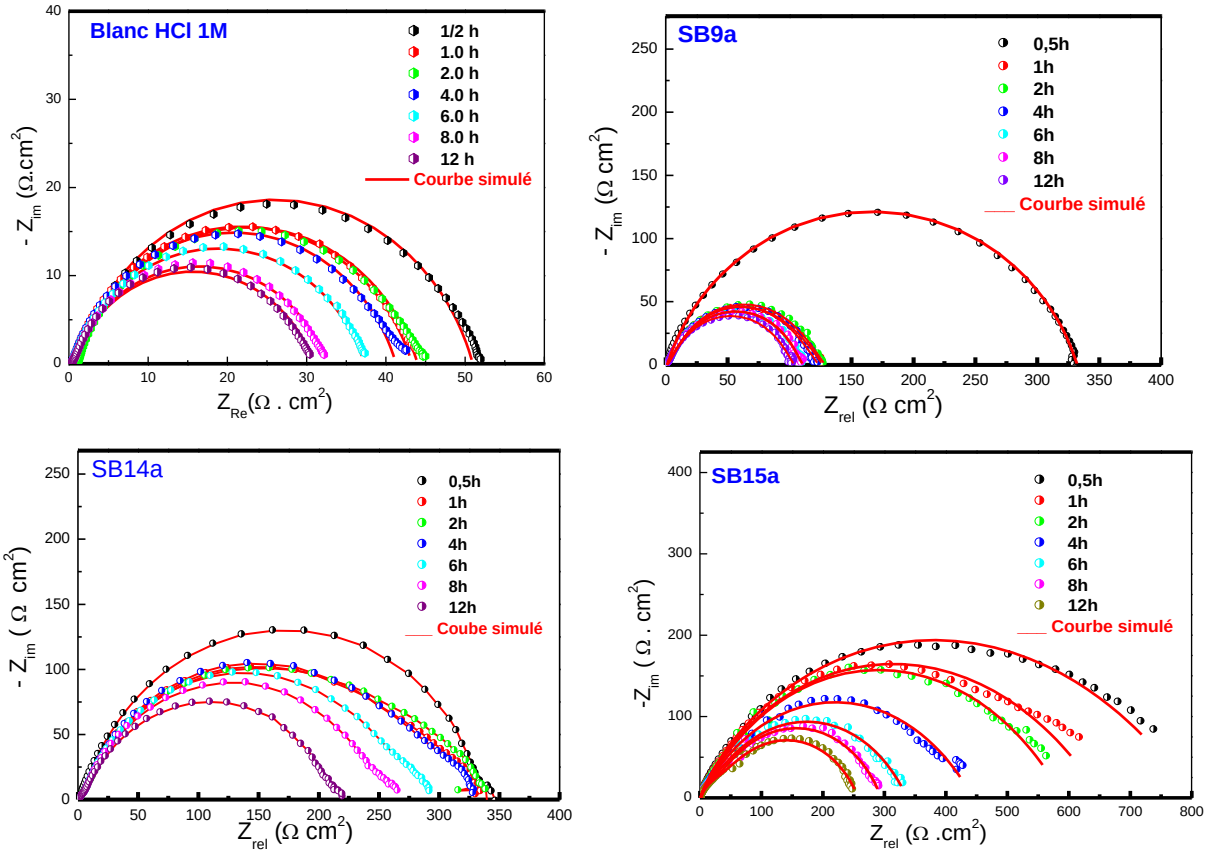


Figure. IV.12 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique molaire avec et sans inhibiteurs en fonction du temps d'immersion.

Tableau. IV.7 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier doux dans HCl 1M + 10^{-4} M des dérivés étudiés à différents temps d'immersion.

Milieu	Temps (h)	R_s (Ω cm^2)	*CPE1*		R_f (Ω cm^2)	C_f (μF cm^{-2})	*CPE2*		R_{tc} (Ω cm^2)	C_{dc} (μF cm^{-2})	R_p (Ω cm^2)	η_R (%)
			Q_f (Ω^{-1} S^n cm^{-2})	n_f			Q_{dc} (Ω^{-1} S^n cm^{-2})	n_{dc}				
Blanc	0.5	1.02	—	—	—	—	301,65	0,804	50,30	12,08	50,30	—
	1	0.36	—	—	—	—	775,39	0,799	42,96	31,91	42,96	—
	2	0.38	—	—	—	—	796,11	0,796	41,93	34,34	41,93	—
	4	0.36	—	—	—	—	811,31	0,960	40,94	36,60	40,94	—
	6	0.36	—	—	—	—	1005,3	0,785	36,97	50,33	36,97	—
	8	0.36	—	—	—	—	1433,6	0,767	32,16	95,29	32,16	—
	12	0.37	—	—	—	—	1604,7	0,765	31,90	113,7	31,90	—
SB9a	0.5	1.43	—	—	—	—	86,88	0,806	330,8	36,97	330,80	**85**
	1	1.21	687,02	0,946	71,41	578,40	157,60	0,785	54,08	42,73	125,49	66
	2	1.20	667,78	0,938	64,74	542,58	211,50	0,779	62,69	62,04	127,43	67
	4	1.18	672,84	0,991	59,01	653,41	270,80	0,760	63,46	75,04	122,47	66
	6	1.18	689,89	0,961	40,66	596,75	371,80	0,743	69,38	104,92	110,04	66
	8	1.18	715,46	0,957	41,06	610,59	456,70	0,751	68,64	144,89	109,70	71
	12	1.18	762,67	0,955	41,30	648,00	611,80	0,757	61,45	213,41	102,75	70
SB14a	0.5	1.63	—	—	—	—	149,20	0,822	338,8	78,17	338,80	85
	1	1.34	303,45	0,879	163,70	200,72	176,50	0,800	181,4	74,66	345,10	**87**
	2	1.36	324,29	0,887	158,60	222,20	201,30	0,784	177,4	80,37	336,00	87
	4	1.35	335,12	0,881	127,10	218,80	230,50	0,772	170,2	88,57	297,30	86
	6	1.37	371,71	0,884	101,40	241,75	275,10	0,769	163,3	108,32	264,70	86
	8	1.39	377,00	0,880	100,91	241,40	312,80	0,748	141,2	109,34	242,11	87
	12	1.43	434,24	0,875	094,22	275,06	350,10	0,752	123,1	124,12	217,32	85
SB15a	0,5	1,38	012,85	0,906	009,20	005,02	0251,18	0,528	792,4	059,36	801,60	**94**
	1	1,42	011,59	0,913	013,01	005,03	0237,08	0,553	638,6	051,73	651,61	93
	2	1,24	060,25	0,874	023,31	023,27	0150,66	0,720	525,4	056,32	548,71	92
	4	1,28	061,42	0,867	021,45	022,28	0171,00	0,715	395,4	058,30	416,85	90
	6	1,33	052,28	0,870	019,26	018,74	0192,92	0,714	307,0	062,22	326,26	88
	8	1,35	102,05	0,708	024,74	008,65	0274,40	0,838	271,9	137,77	291,16	89
	12	1,36	115,79	0,712	029,71	010,24	0343,79	0,765	226,4	152,76	256,11	88

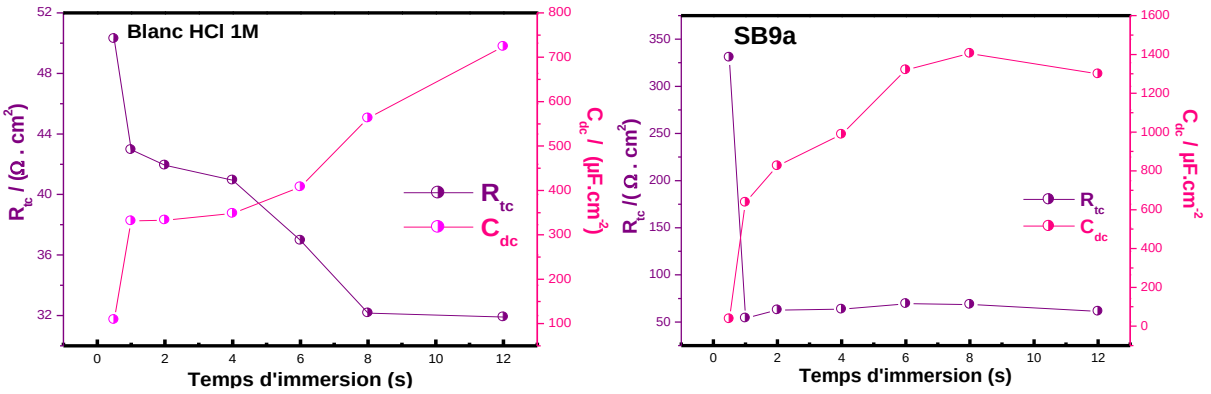
L'analyse des résultats du tableau montre que la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur SB9a est diminuée de 330,0 à 61, 45 µF.cm^{-2}, pour l'inhibiteur SB14a varie de 338, 80 à 123,10 µF.cm^{-2}, et pour l'inhibiteur SB15a varie de 792,40 à 226,40 µF.cm^{-2} durant les temps d'immersion de 0,5 h à 12 h, parallèlement il y a une augmentation de la capacité de la double couche, ces résultats montrent la formation d'une couche protectrice par l'adsorption des inhibiteurs étudiés, tel que la résistance de cette couche contre la corrosion diminue au cours du temps, cette diminution est faible pour SB15a ce qui suggére une forte adsorption de cet inhibiteur.

De plus le temps d'immersion de 0,5h est suffisant pour la formation d'une couche protectrice en présence des inhibiteurs SB9a et SB15a, tandis qu'après 1h d'immersion l'inhibiteur SB14a s'adsorbe sur la surface.

Une augmentation significative de la résistance de polarisation au cours des premières minutes (30 min) pour les trois inhibiteurs étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) par rapport à celle du blanc, vers 1 h d'immersion, la valeur de Rp tend vers une valeur relativement stable, ceci est dû à la formation d'une couche stable sur la surface métallique, et l'efficacité inhibitrice est approximativement constante avec l'augmentation du temps d'immersion pour atteindre des valeurs égales à 70% ; 85,3% et 88% pour SB9a, SB14a et SB15a respectivement à 12h.

Une bonne corrélation entre les données expérimentales et simulées a été obtenue par l'intermédiaire du circuit électrique$(\mathrm{Rs} + \mathrm{CPE1}/\mathrm{R}_f + \mathrm{CPE2}/\mathrm{R}_{tc})$ adopté auparavant, ce qui confirme la présence de deux contributions différentes dans le domaine de fréquence exploité.

La variation de la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche en fonction du temps d'immersion pour le milieu HCl et en présence des dérivés d'imidazopyridine sont présentées dans la figure.IV.13 :



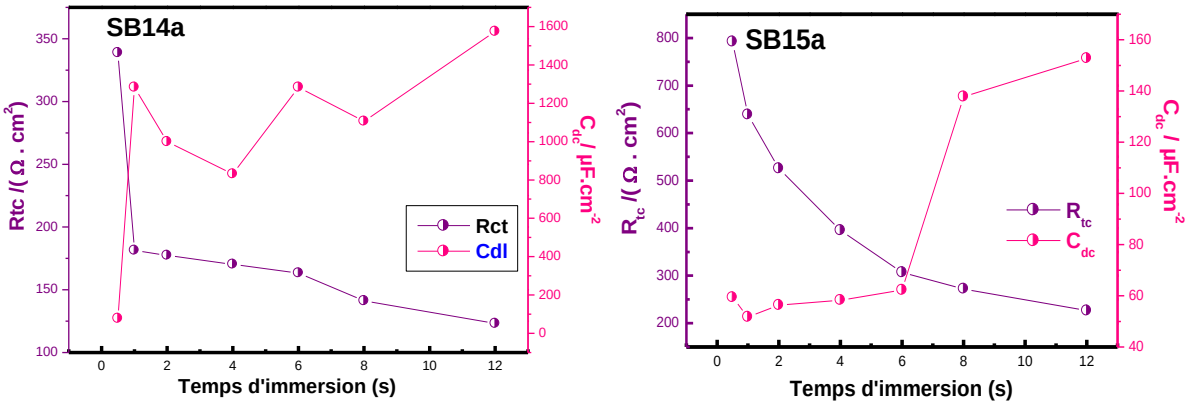


Figure.IV.13 : Variation de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche en fonction du temps d'immersion pour le milieu HCl et en présence des dérivés d'imidazopyridine.

II.4. Isothermes d'adsorption

L'établissement des isothermes qui décrivent le comportement d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion est une partie importante de cette étude, car elles peuvent fournir des indices importants sur la nature de l'interaction de l'inhibiteur / métal.

La figure.IV.14 illustre les représentations graphiques des différentes isothermes testées, et les valeurs des paramètres issues de ces représentations sont regroupées dans le tableau.IV.9.

En général, une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée (θ) et la concentration de l'espèce en solution, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.IV.8 :

Tableau. IV.8 : Efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement calculés par la technique SIE pour les trois dérivés étudiés à différentes concentrations.

Inhibiteurs	**SB9a**		**SB14a**		**SB15a**	
Conc. **(*M*)**	IE_{SIE}	θ_{SIE}	IE_{SIE}	θ_{SIE}	IE_{SIE}	θ_{SIE}
$\mathbf{10^{-4}}$	85	0,848	85	0,851	93	0,936
$\mathbf{10^{-5}}$	74	0,741	84	0,837	92	0,927
$\mathbf{10^{-6}}$	69	0,693	77	0,770	90	0,905
$\mathbf{10^{-7}}$	66	0,655	74	0,740	86	0,858

Figure. IV.14 : Représentation graphique des équations linéaires des différentes isothermes testées et leurs facteurs de corrélation des inhibiteurs étudiés.

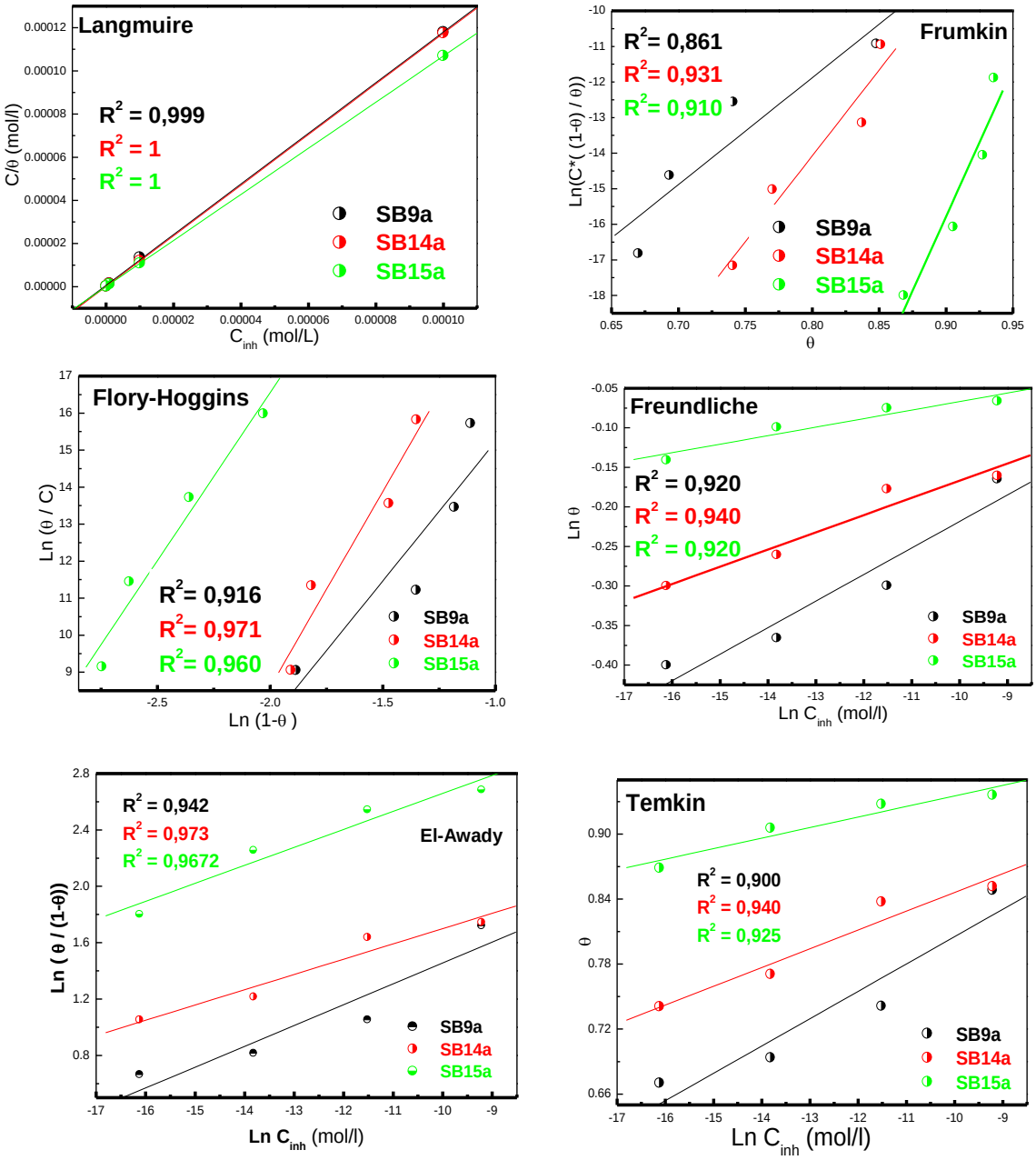


Tableau. IV.9 : Valeurs des paramètres issues de divers modèles d'isothermes linéarisées pour l'adsorption des dérivés étudiés à la surface de l'acier doux dans HCl 1 M à 303 K.

Isotherme	Inhibiteurs	R^2	paramètres		K_{ads}	ΔG^0_{ads}(KJ/mol)
Langmuir	SB9a	0,999	Pente	1,174	$1,53\times10^6$	-46,02
	SB14a	1,000		1,173	$8,76\times10^6$	-50,42
	SB15a	1,000		1,071	$2,15\times10^7$	-52,70
Temkin	SB9a	0,903	a	-19,80	$1,55\times10^{18}$	——
	SB14a	0,945		-28,83	$3,29\times10^{25}$	——
	SB15a	0,925		-51,38	$1,52\times10^{45}$	——
Flory-Huggins	SB9a	0,839	x	0,11	$7,45\times10^9$	——
	SB14a	0,944		10,56	$7,63\times10^{11}$	——
	SB15a	0,962		9,07	$1,29\times10^{14}$	——
Frumkin	SB9a	0,861	d	15,02	$3,95\times10^{15}$	——
	SB14a	0,931		24,11	$7,35\times10^{22}$	——
	SB15a	0,910		41,70	$3,0\times10^{39}$	——
Freundlich	SB9a	0,919	z	0,033	1,124	——
	SB14a	0,944		0,022	1,052	——
	SB15a	0,920		0,011	1,041	——
El-Awady	SB9a	0,930	1/y	7,04	$6,06\times10^9$	**-56,74**
	SB14a	0,973		9,22	$1,40\times10^{11}$	**-64,65**
	SB15a	0,967		8,01	$2,46\times10^{13}$	**-87,85**

L'extraction des paramètres d'adsorption à partir de la forme linéarisée des isothermes suivantes : {Langmuir, Temkin, Flory-Huggins, Frumkin, Freundlich et El-Awady} montre que le meilleur ajustement est obtenu par l'isotherme de Langmuir avec un coefficient de régression R^2 est de 0,999 pour SB9a et 1 pour SB14a et SB15a, alors que les pentes de l'équation correspondante s'écartent légèrement de l'un pour les trois inhibiteurs testés, la déviation est attribuée comme nous l'avons vu au chapitre.III, à l'existence d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface du métal qui ne sont pas prises en compte lors de la dérivation de l'équation décrivant le modèle de l'isotherme de Langmuir **[31],** au fait qu'une seule molécule des inhibiteurs étudiés occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à 1), donc ce modèle peut avoir des hypothèses qui ne sont pas vérifiées dans notre cas.

Nous pouvons observer dans la suite que le coefficient de régression (R^2) des courbes obtenues pour les modèles testés est proche de l'unité. De plus la constante d'adsorption (K_{ads}) pour les isothermes de Temkin, Frumkin, Flory-Huggins et El-Awady ayant des valeurs significatives.

Il s'agit de noter que les pentes **x** et **1/y** dans les modèles Flory-Huggins et El-Awady respectivement donnent une signification sur le nombre des molécules d'eau qui ont été

remplacées par une molécule d'inhibiteur. Dans notre cas, on a neuf molécules d'eau qui sont remplacées par une seule molécule de SB14a, et huite molécules d'eau sont remplacées par une seule molécule de SB15a au cours du processus d'inhibition. Ces constatations présentent une discordance avec les hypothèses de Langmuir, ce dernier suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de site et chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule, ce qui vérifiE de nouveau que ce modèle est non acceptable.

A ce stade, nous pouvons conclure que le meilleur modèle obtenu, qui peut le mieux décrire le type d'adsorption entre ces composés et le métal, est un modèle d'El-Awady, ainsi que les valeurs calculées de l'énergie libre d'adsorption pour les trois inhibiteurs étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) sont consignées dans la littérature **[32-33].**

Les valeurs de la constance d'équilibre (K_{ads}) nous permettent d'accéder aux valeurs des énergies libres standards d'adsorption ΔG^0_{ads} par l'équation de Van't Hoff .

D'après le tableau.IV.9, on constate que les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} et les valeurs élevées de (K_{ads}) issues de l'isotherme d'El-Awady indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG^0_{ads} voisines de $-20\ \mathrm{KJ.mol^{-1}}$ ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles qui sont plus négatives que $-40\ \mathrm{KJ.mol^{-1}}$impliquent le partage ou le transfert des électrons des molécules inhibitrices vers la surface métallique pour former des liaisons de coordination (chimisorption**).** Dans cette étude les valeurs de ΔG^0_{ads}calculées sont supérieures à$-40\ \mathrm{KJ.mol^{-1}}$, montrant ainsi que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique, donc formation des liaisons fortes de coordination (forte interaction des inhibiteurs sur la surface métallique).

II.5. Techniques d'analyse de la surface (MEB et EDX)

Afin de pouvoir déterminer l'état de la surface de l'acier en présence d'inhibiteurs étudiés en milieu corrosif. Des observations MEB avec JEOL, JSM 6400 ont été effectuées sur des échantillons d'acier avant et après 6h d'immersion à 303 K dans HCl 1M seul et avec addition de 10^{-4} M d'inhibiteurs.

Par la suite, nous avons réalisé une analyse EDX pour déterminer les différents éléments présents à la surface de l'acier doux et les éléments adsorbés par les inhibiteurs étudiés.

La figure.IV.15a montre le spectre EDX pour la surface de l'acier doux seul, et les figures.IV.15b et (IV.15c, d, e) montrent les spectres EDX obtenus après 6 h d'immersion sans et avec l'ajout des composés étudiés.

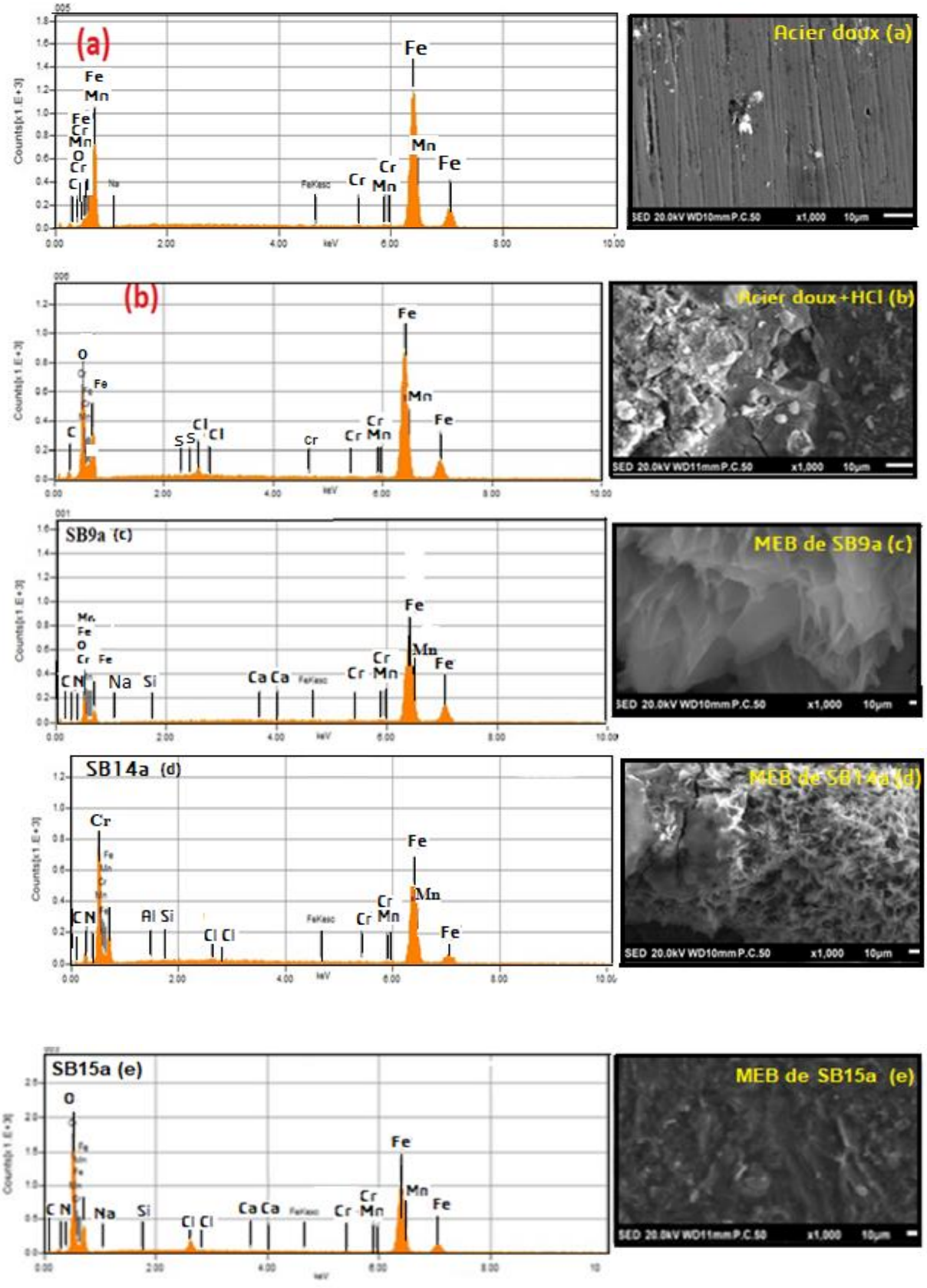


Figure.IV.15 : Micrographies MEB/EDX d'acier doux dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire en absence et en présence des inhibiteurs étudiés après 6h d'immersion.

On peut observer à partir de la figure IV.15a que la surface de l'acier doux est très lisse et ne présente aucune corrosion. Contrairement à la figure IV.15b qui montre une surface rugueuse et très poreuse résultant de l'attaque de milieu agressif.

Alors qu'en présence des dérivés d'imidazopyridine étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) comme il est représenté sur la figure IV.15 (c, d et e), l'échantillon est beaucoup moins endommagé, présente une surface lisse en raison de la formation d'une couche adsorbée sur la surface de l'acier. Ces observations indiquent que les composés étudiés empêchent la corrosion de l'acier doux en limitant l'accès de l'électrolyte sur la surface.

Tableau.IV.10 : Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4}M d'inhibiteurs à 303 K.

Pourcentage massique	Metal	Blanc	SB9a	SB14a	SB15a
Fe	**95,00**	**75,86**	**72,86**	**66,69**	**59,10**
C	02,14	4,25	4,87	5,41	3,52
N	——	——	**0,30**	**0,49**	**0,71**
Cr	00,65	0,37	0,18	0,26	0,36
Mn	00,97	0,50	1,11	0,47	0,50
Si	01,24	0,05	0,09	0,15	0,14
Cl	——	0,97	0,37	0,30	0,88
O	**00,23**	**18,00**	**20,63**	**26,23**	**34,8**

Le spectre EDX d'un échantillon d'acier doux montre quelques pics caractéristiques des éléments constituant l'acier doux comme le (C, Mn, Cr et le fer).

En présence de l'acide chlohrydrique, le spectre EDX présente un pic correspondant à un atome de chlore en raison de la formation d'un produit de corrosion de chlorure métallique à la surface de l'acier doux, aussi l'apparition d'un pic d'oxygène témoigne de la formation des oxydes du fer issu de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

En présence des dérivés d'imidazopyridine, on observe l'apparition d'un pic d'azote caractéristique des inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a, ce qui confirme l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique, ce résutat est confirmé par le pourcentage massique d'atome d'azote.

Par la suite, nous avons remarqué sur tous les spectres EDX que les pics de fer et de chlore sont diminués à ceux du blanc, ces résultats sont confirmés par la diminution du pourcentage massique de ces deux atomes en présence des inhibiteurs. Ces observations confirment que les dérivés étudiés empêchent la corrosion de l'acier par la formation d'une couche protectrice de molécules inhibitrices qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface.

II.6. Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –Visible (UV-vis)

Afin d'étudier la formation de complexes (inhibiteurs-Fe) lors de l'immersion d'acier doux dans la solution d'HCl 1M contenant les inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a, des analyses spectroscopiques UV-vis ont été effectuées avant et après 24h d'immersion à la concentration de 10^{-4}M d'inhibiteurs à 303 K, et les résultats obtenus sont présentés sur la figure.IV.16.

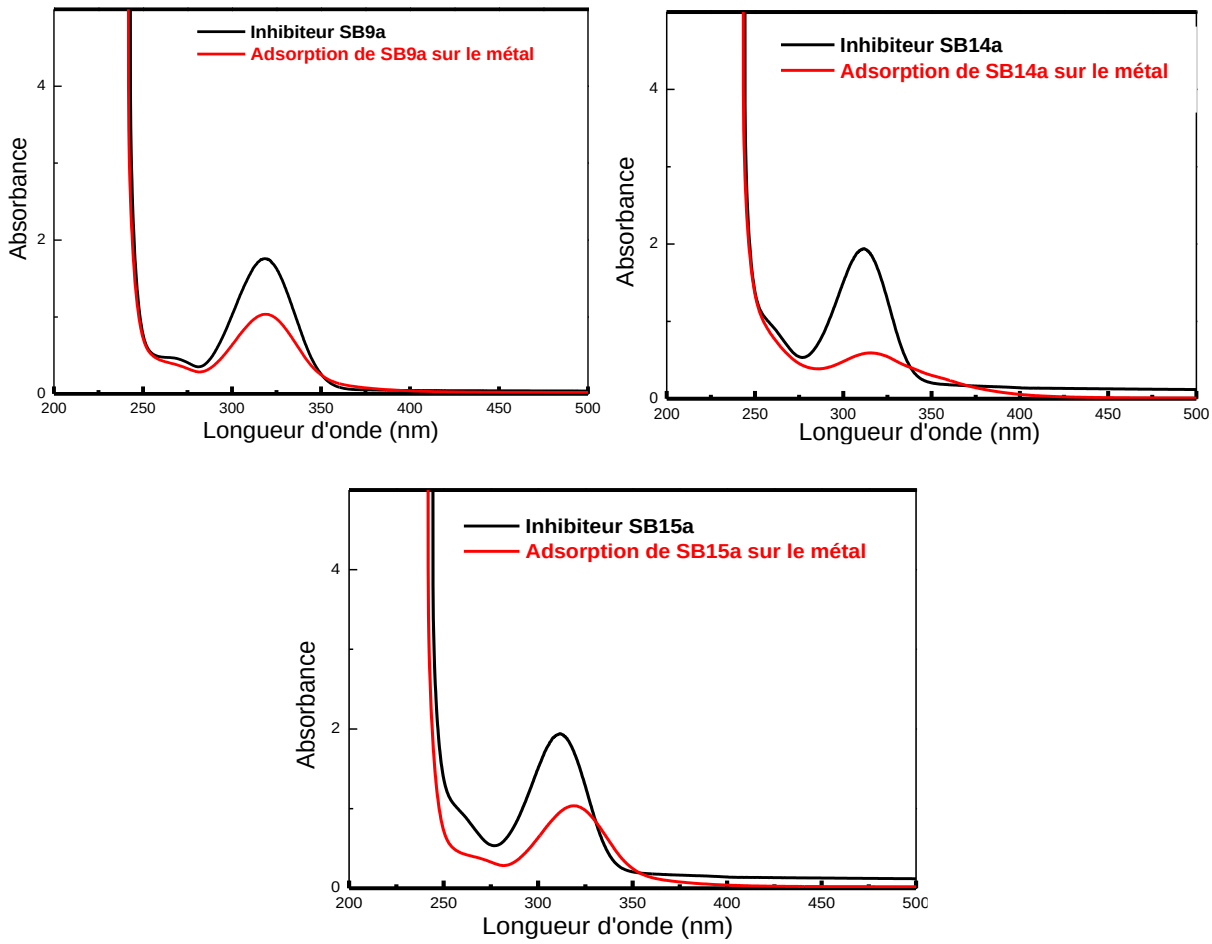


Figure.IV.16 : Spectres d'absorption UV-visible avant et après immersion de l'acier pendant 24h d'immersion en présence des inhibiteurs étudiés (SB9a, SB14a et SB15a).

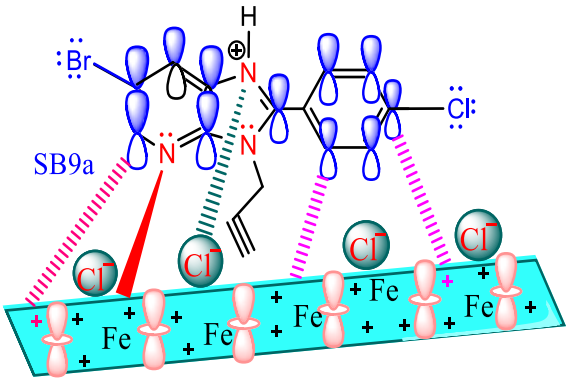
L'analyse des spectres UV-visible avant l'immersion de l'acier dans le milieu contenant les composés étudiés à la concentration optimale de 10^{-4}M, montre qu'il y a une bande au voisinage de 325 nm pour SB9a, et une bande au voisinage de 320 nm pour les deux inhibiteurs SB14a et SB15a.

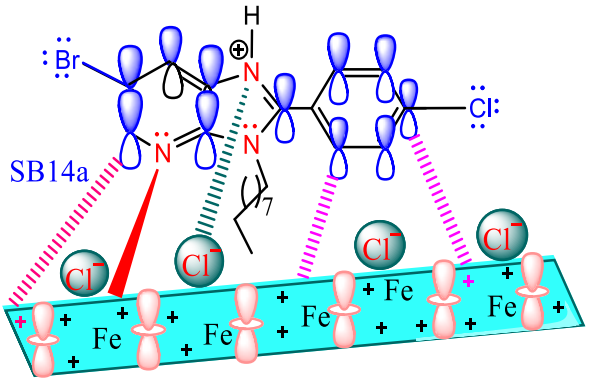
Après 24 h d'immersion de l'acier en présence des inhibiteurs, on constate un décalage dans la position des bandes d'absorption et la diminution des valeurs d'absorbance, les changements observés dans la position de la bande à des longueurs d'onde courtes sont attribués à des transitions n-π*, alors que les changements qui se produisent à des longueurs d'onde plus longue sont attribués à des transitions π-π*.

Des travaux antérieurs **[34, 35]** ont rapporté que le déplacement de la bande d'absorption indique la formation d'un complexe entre les deux espèces en solution. Ces résultats expérimentaux prouvent que les inhibiteurs étudiés sont adsorbés sur la surface métallique, il est donc possible de former des complexes entre les cations Fe^{2+} et les molécules inhibitrices SB9a, SB14a et SB15a dans la solution d'acide chlorhydrique molaire.

II.7. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

Dans le présent travail, les résultats expérimentaux ont montré que les dérivés d'imidazopyridine testés agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier doux avec de grandes propriétés électroniques. Sur la base de ces résultats, nous avons proposé une explication simple du mécanisme d'adsorption des composés étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) sur la surface métallique.





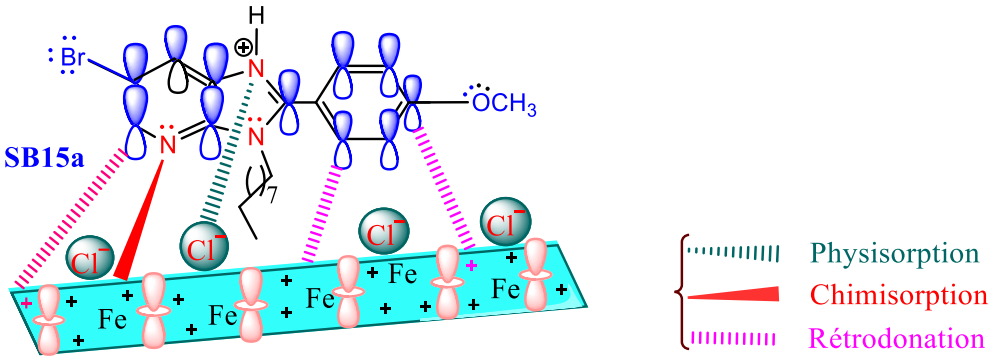


Figure.IV.17 : Représentation schématique de l'adsorption des dérivés d'imidazopyridine sur la surface de l'acier dans du HCl 1M.

Dans le milieu acide, certaines molécules organiques seront protonées **[38].** Le mécanisme d'inhibition de corrosion de l'acier par l'ajout des inhibiteurs dans la solution HCl 1M, peut-être attribué à l'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface métallique formant la couche protectrice.

La solution contient les ions chlorures (Cl^-) issue de la dissolution de l'acide, donc ils sont s'adsorbe en premier lieu sur la surface métallique, donc ce dernier devient charge négativement. Les charges formées captent les molécules d'inhibiteur chargé positivement. Donnant lieu a une adsorption physique. Par la suite, dans le deuxième mécanisme d'adsorption (la chimisorption), les molécules étudiées portées par des hétéroatomes (O, Br et N) et des liaisons π sur les cycles aromatiques, peuvent être transfèrent leurs électrons versles orbitales d vacantes des atomes de fer, c'est la donation, formant ainsi des liaisons chimiques fortes permettant ainsi une meilleure protection contre la corrosion.

En outre, le phénomène de rétrodonation se fait par le transfert d'électrons de la surface du métal vers les sites électrophiles existant sur les inhibiteurs étudiés **[36, 37].**

III. Etude théorique par DFT et simulation de dynamique moléculaire (SDM)

III.1. Introduction

Pour établir une corrélationentre les propriétés électroniques et les résultats expérimentaux, deux catégories des descripteurs de la DFT peuvent être distingués, ce sont les descripteurs globaux de la réactivité et les descripteurs locaux de la sélectivité. Par la suite, la simulation de dynamique moléculaire (SDM) vient de compléter les calculs quantiques afin de voir l'interaction directe de l'inhibiteur avec l'acier.

III.2. Etude de la stabilité relative des molécules étudiée pour la forme neutre et protonée.

Après l'optimisation de la géométrie des dérivés étudiés à l'état neutre et protonée, en phase gazeuse et en solution par DFT, nous déduisons l'énergie totale correspondant à chaque géométrie, et les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau.IV.11.

Tableau. IV.11 : Energie totale en ($\mathbf{u.a}$) pour les trois inhibiteurs par le jeu de la méthode DFT-B3LYP /6-31 G (d, p) à l'état neutre (N) et protonée (P).

Etat	Phase	Energie totale (u, a)		
		SB9a	SB14a	SB15a
Neutre	G	-3773,12	-4050,84	-3666,45
	A	-3773,13	-4050,85	-3666,46
protonée	A	**-3773,58**	**-4051,29**	**-3666,92**

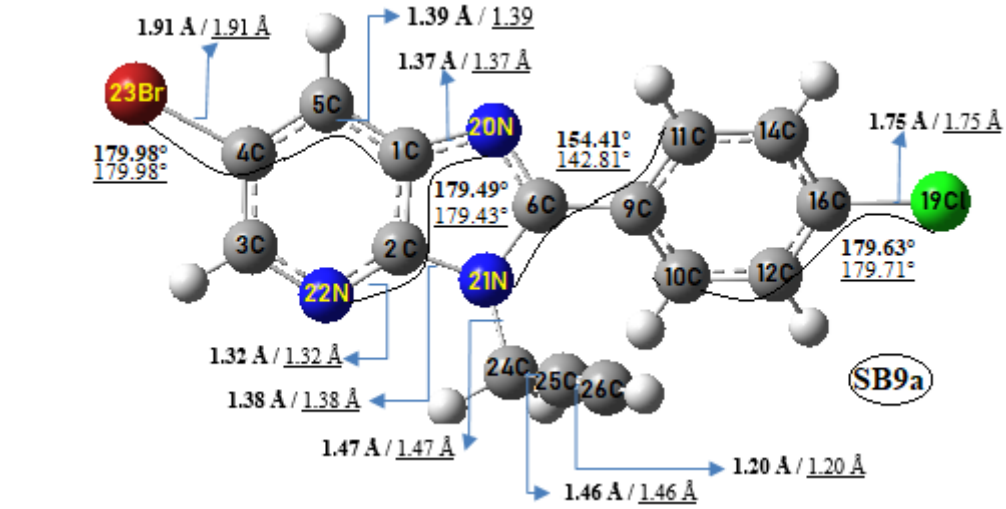
La comparaison des énergies totales des trois molécules étudiées, nous permettant de constaterque la forme protonée est plus stable à la forme neutre en phase aqueuse. Autrement dit, elle correspond à l'énergie totale la plus basse.Ce résultat est en accord raisonnable avec les résultats estimés par le logiciel de Marvinsketch.

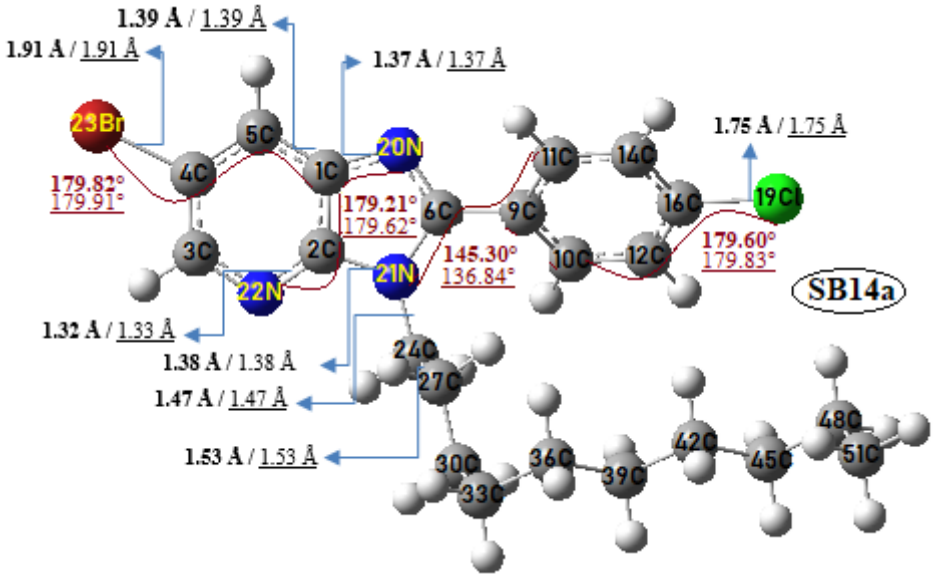
Energétiquement la molécule SB15a est la plus stable, présente une stabilité de l'ordre -3666,46 $u.a$ et -3666,92 $u.a$ à l'état neutre et protonée respectivement en phase aqueuse. Ce résultat se trouve en accord avec l'étude expérimentale, ce qui est bien justifier le bon choix de méthode et base utilisé.

III.3. Analyse structurale des inhibiteurs étudiés pour la forme neutre

A partir de l'optimisation de la géométrie des composés étudiés, nous avons déterminé certains paramètres géométriques (les longueurs de liaison et les angles dièdres les plus signifiants).

Sur la figure.IV.18 sont reportées les géométries obtenues et les valeurs relatives des paramètres géométriquesde la forme neutre en phase gazeuse et aqueuse des dérivés d'imidazopyridine.


1.91 Å / 1.91 Å
1.39 Å / 1.39
1.37 Å / 1.37 Å
1.75 Å / 1.75 Å
154.41°
142.81°
179.98°
179.98°
179.49°
179.43°
179.63°
179.71°
1.32 Å / 1.32 Å
1.38 Å / 1.38 Å
1.47 Å / 1.47 Å
1.20 Å / 1.20 Å
1.46 Å / 1.46 Å
SB9a


1.39 Å / 1.39 Å
1.91 Å / 1.91 Å
1.37 Å / 1.37 Å
1.75 Å / 1.75 Å
179.82°
179.91°
179.21°
179.62°
145.30°
136.84°
179.60°
179.83°
1.32 Å / 1.33 Å
1.38 Å / 1.38 Å
1.47 Å / 1.47 Å
1.53 Å / 1.53 Å
SB14a

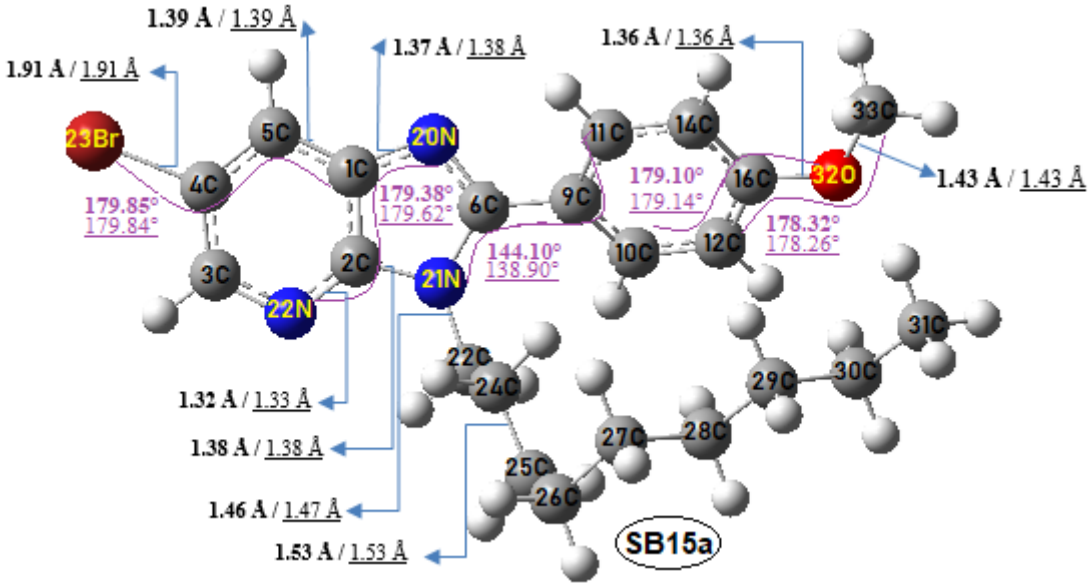

1.39 Å / 1.39 Å
1.91 Å / 1.91 Å
1.37 Å / 1.38 Å
1.36 Å / 1.36 Å
1.43 Å / 1.43 Å
179.85°
179.84°
179.38°
179.62°
179.10°
179.14°
178.32°
178.26°
144.10°
138.90°
1.32 Å / 1.33 Å
1.38 Å / 1.38 Å
1.46 Å / 1.47 Å
1.53 Å / 1.53 Å
SB15a

Figure.IV.18 : Formes optimisées avec les paramètres géométriques des inhibiteurs étudiés à l'état neutre calculés par la méthode DFT avec la base B3LYP/6-31G (d, p), (isolé : **en gras**, avec solvant : soulignée).

L'examen des résultats illustrés dans la figure.IV.18 montre que la valeur de l'angle dièdre [$N_{20}C_1C_2N_{22}$] pour les trois inhibiteurs est d'environ 180°, ce qui implique la structure planaire des trois molécules. Ces résultats sont probablement une conséquence de la délocalisation des électrons dans les deux cycles d'imidazole et pyridine **[39].** De plus la valeur de l'angle dièdre [$Br_{23}C_4C_5C_1$] pour les trois dérivés d'environ 180°, montre que le brome contribué à la délocalisation électronique dans ces systèmes. On note égalementque les valeurs de l'angle dièdre [$C_{10}C_{12}C_{16}Cl_{19}$ /O_{32}] pour les trois inhibiteurs sont de l'ordre de 180°, ce qui montre la contribution possible des atomes (O et Cl) à la délocalisation électronique dans le motif d'imidazo[4,5-b] pyridine. On note ensuite que l'angle dièdre [$N_{21}C_6C_9C_{11}$] pour SB9a, SB14a et SB15a sont de l'ordre 154,41°, 145,30° et 144,10° respectivement, ce résultat désigné que les molécules sont semi-planaires par rapport au motif étudié.

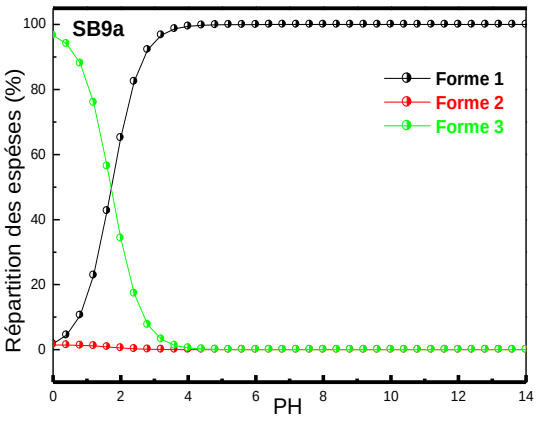
Sur la base des résultats obtenus, on constate que la géométrie planaire de ces molécules explique les valeurs réduites des longueurs de liaison de type CC et CN, en particulier au sein de motif imidazo [4,5-b] pyridine, directement liée au fragment C_1C_2 de la pyridine. En effet, ces longueurs de liaison CC et CN sont respectivement de 1,39 Å et 1,37 Å, ce qui se situe entre les liaisons CC et CN simples et doubles correspondantes, ceci est dû sans doute à la conjugaison du système **[40]**. De plus on remarque que les valeurs des longueurs de liaison CC et CN qui n'appartient pas au motif étudié est respectivement de 1,53 Å et 1,47 Å, elles sont supérieures à celles susmentionnées. Ces résultats témoignent également l'idée de la délocalisation électronique dans le cycle de l'imidazo [4,5-b] pyridine. Par ailleurs, la longueur de liaison C_{16}-O_{32} dans la molécule SB15a est de l'ordre 1,36 Å, tandis que la longueur de liaison C_{16}-Cl_{19} pour SB9a et SB14a est de l'ordre 1,75 Å. Ces résultats témoignent de la grande polarisabilité des liaisons C-Cl par rapport à la liaison C-O, ce qui implique une meilleure adsorption des molécules SB9a et SB14a sur la surface de l'acier via l'atome de chlore.

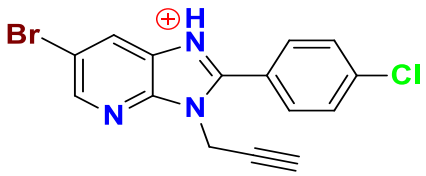
F. H. Allen et al. **[41]**, ont théoriquement trouvé que la longueur de liaison simple entre le carbone et l'azote est voisine de (1,42 -1,47 Å). Dans notre cas, les valeurs de longueur deliaisons du type C_2-N_{22} pour les trois molécules étudiées sont de l'ordre de 1,32 Å pour SB9a et SB15a, tandis que 1,39 Å pour SB14a, ces valeurs sont plus courtes que celle établie dans la littérature. Résultat du déplacement électronique au niveau de la liaison n-σ-π.

L'effet de solvant est presque imperceptible, sur les paramètres géométriques pour les trois inhibiteurs étudiés, des déviations acceptables ont été constaté, qui peuvent être expliqué par des interactions avec le solvant.

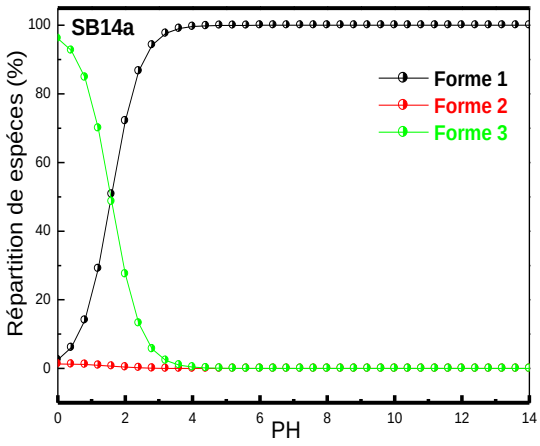
III.4. Analyse structurale des inhibiteurs étudiés protonées

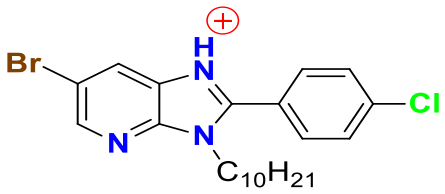
Dans le but de caractériser le mécanisme d'attaque des dérivés d'imidazopyridine en milieu acide, le logiciel de Marvinsketch met en lumière que l'azote de l'imidazole des dérivés étudiés est comme centre d'attaque, ainsi que le pourcentage de distribution dans le milieu acide à PH=0 est 96% pour les trois dérivés. La figure. IV.19 illustre les résultats obtenus.





Forme 3 : SB9a-H+ (96,69%)





Forme 3: SB14a-H+ (96,18 %)

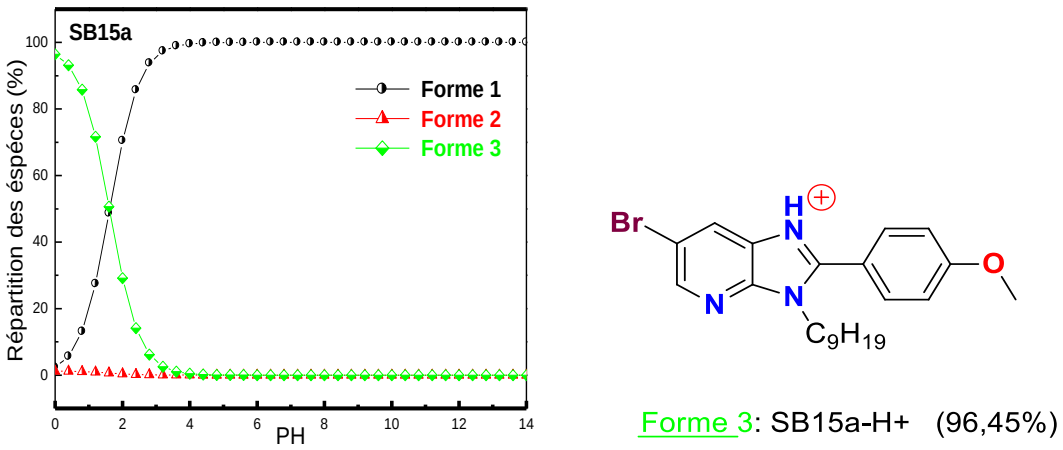
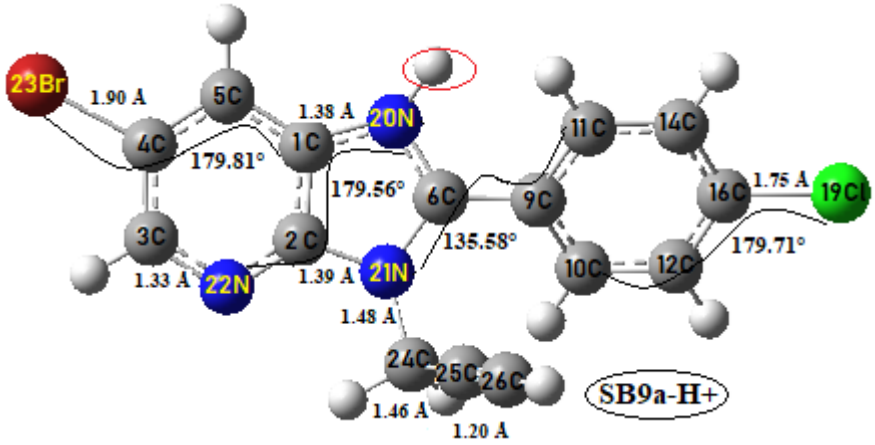


Figure.IV.19 : Courbe de pourcentage de distribution à PH=0, avec la forme monoprotonée des inhibiteurs étudiés (SB9a, SB14a et SB15a).

Les calculs théoriques par la fonctionnel B3LYP sur les inhibiteurs étudiés pour la forme neutre en phase gazeuse et en solution, montrent que le motif imidazo[4,5-b] pyridine a une structure plane, à cause de la délocalisation des électrons au niveau des cycles imidazole et pyridine. Pour justifier les résultats obtenus, les paramètres géométriques sont également déterminés pour la forme protonée en phase aqueuse, nous avons réoptimisé de nouveau les formes protonées en utilisant le même protocole théorique. Les géométries obtenues et les valeurs des paramètres géométriques les plus signifiants lors de la protonation sont présentées sur la figure.IV.20.



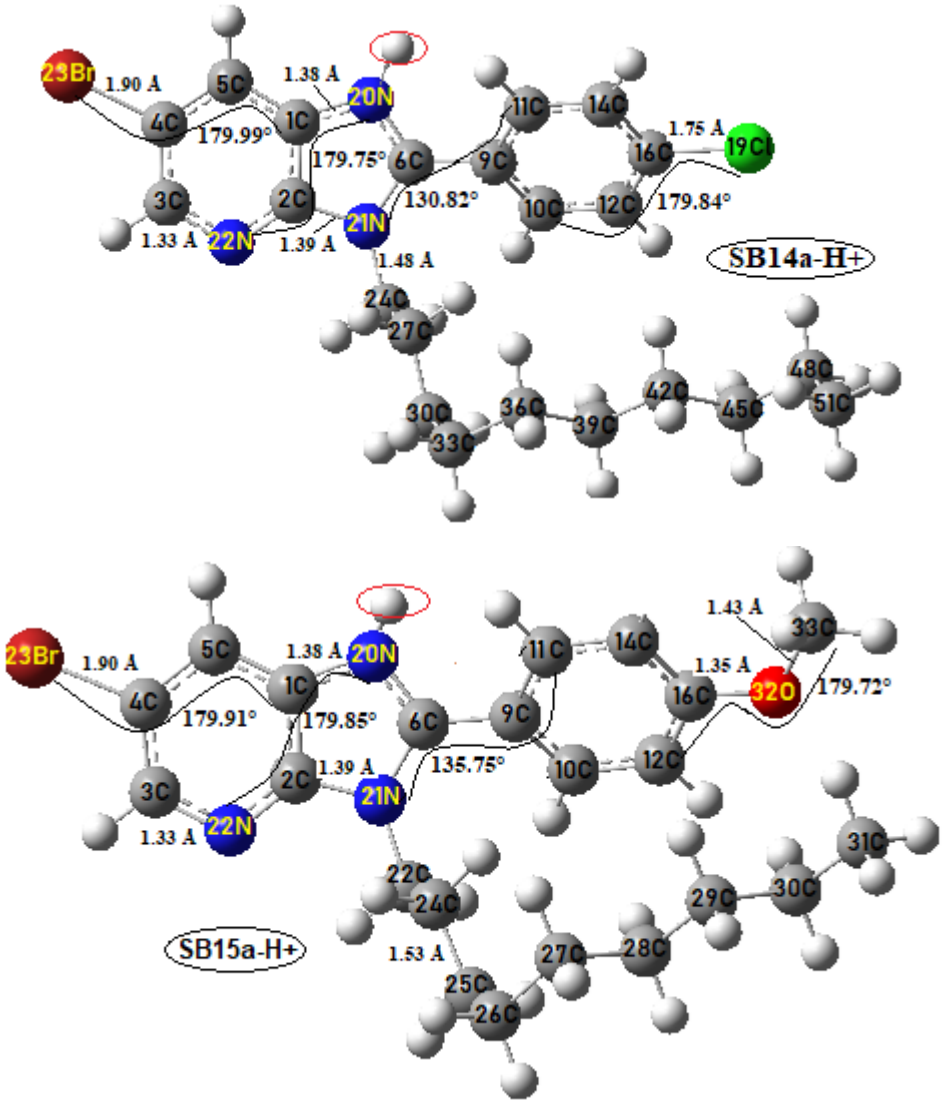


Figure.IV.20 : Formes optimisées des inhibiteurs étudiés protonées portés par les paramètres géométriques calculés par la méthode DFT avec la base B3LYP/6-31G (d, p).

L'analyse structurale des géométries protonées montre une différence dans l'angle dièdre [$N_{21}C_6C_9$ C_{11}] en comparaison avec la forme neutre calculée à l'état aqueux, en effet cet angle est de l'ordre de 135,58° ; 130,82° et 135,75° pour les inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a respectivement, la diminution est de l'ordre 6°, ceci provient de l'influence de la protonation sur cet angle.

En effet, les autres paramètres géométriques sont similaires à ceux obtenus sous forme neutre à l'état aqueux avec de faibles écarts acceptables.

L'analyse de ces résultats nous encourage à chercher plus sur la réactivité de ces inhibiteurs, donc nous nous sommes contentés à la détermination des propriétés électroniques pour les deux formes étudiées.

III.5. Analyse de la réactivité globale des molécules pour la forme neutre et protonée

Plusieurs propriétés électroniques des molécules peuvent être déterminées par DFT, de sorte que les descripteurs globaux de la réactivité pour les molécules étudiées à l'état neutre et protoné en phase gazeuse et aqueuse sont rassemblés dans le tableau. IV.12.

Tableau. V.12 : Descripteurs globaux de la réactivité des molécules SB9a, SB14a et SB15a calculés au niveau $\mathbf{B3LYP/6-31G}\,(\mathbf{d,p})$ à l'état neutre et protoné en phase gazeuse et aqueuse.

Descripteurs Chimiques	Forme	phase	DFT/ $B3LYP/6-31G\,(d,p)$		
			SB9a	SB14a	SB15a
E_{HOMO} (eV)	N	G	-6,242	-6,206	-5,827
		A	-6,359	-6,318	-5,952
	P	A	-7,119	-7,088	-6,563
E_{LUMO} (eV)	N	G	-1,794	-1,684	-1,324
		A	-1,762	-1,646	-1,467
	P	A	-2,699	-2,562	-2,405
ΔE_{Gap}(eV)	N	G	4,448	4,522	4,503
		A	4,597	4,672	4,485
	P	A	4,699	4,527	4,157
μ (D)	N	G	2,337	2,967	5,003
		A	3,087	3,887	6,327
	P	A	5,631	9,033	23,654
PI (eV)	N	G	6,242	6,206	5,827
		A	6,359	6,318	5,952
	P	A	7,119	7,088	6,563
AE (eV)	N	G	1,794	1,684	1,324
		A	1,762	1,646	1,467
	P	A	2,699	2,562	2,405
χ (eV)	N	G	4,018	3,945	3,576
		A	4,061	3,982	3,709
	P	A	4,909	4,825	4,484
η (eV)	N	G	2,224	2,261	2,252
		A	2,298	2,336	2,242
	P	A	2,349	2,350	2,079
σ (eV^{-1})	N	G	0,449	0,442	0,444
		A	0,435	0,428	0,446
	P	A	0,425	0,425	0,481
ΔN	N	G	0,670	0,675	0,760
		A	0,639	0,646	0,733
	P	A	0,445	0,463	1,166
$EI\,(tafel)$ (%)			86,00	88,00	90,00

En général la réactivité globale des molécules peut être estimée à partir des énergies des orbitales moléculaires. Les orbitales HOMO sont associées à la capacité de la molécule à

perdre des électrons, tandis que les orbitales LUMO sont associées à sa capacité à gagner des électrons.

D'après les résultats du tableau on constate que les valeurs de l'énergie HOMO évoluent dans le sens suivant : $E_{HOMO}(SB15a) > E_{HOMO}(SB14a) > E_{HOMO}(SB9a)$ pour l'état neutre en phase gazeuse, par conséquent, l'inhibiteur SB15a a la plus forte tendance à donner des électrons et facilite donc l'adsorption sur la surface métallique, de sorte que son pouvoir inhibiteur est important. Ces résultats peuvent être expliqués par le remplacement de l'atome de chlore par le groupement méthoxy entraînant une augmentation de l'E_{HOMO} en inhibiteur SB15a par rapport aux inhibiteurs SB9a et SB14a en phase gazeuse. Cela donnerait probablement à cet inhibiteur une meilleure capacité à libérer ses électrons pour les adsorber à la surface du métal. De plus, en présence du solvant, les valeurs d'E_{HOMO} suivent la même classification que la phase gazeuse avec une légère augmentation, ce qui suggère un degré d'interaction plus élevé en raison de la polarité du solvant. Cette évolution est en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas de la protonation, toujours le composé SB15a a la plus grande valeur d'E_{HOMO} (-6,563 eV) et de faible E_{LUMO} (-2,405 eV) par rapport aux SB9a et SB14a, ce qui confirme encore les résultats obtenus pour la forme neutre.

On note également que la molécule protonée s'est avérée qu'elle donne facilement des électrons à un accepteur par rapport à la molécule neutre, et cela est confirmé par l'EHOMO le plus élevé dans le cas de la protonation pour SB15a, donc l'interaction vis-à-vis à la surface est très élevée.

Le gap énergétique (ΔE) est un meilleur descripteur qui fournit des informations sur la réactivité globale d'une molécule **[42].** Dans notre cas les valeurs de gap ΔE pour les composés étudiés montrent que le composé SB9a (4,448 eV) est le composé le plus réactif, tandis que le composé SB14a (5,522 eV) est le moins réactif. Par conséquent, lors d'une interaction avec la surface métallique, le composé SB15a devrait avoir la plus forte tendance à interagir avec la surface métallique (90%), donc aucune corrélation n'a été constatée entre ce descripteur et le rendement d'inhibition à l'état neutre.

Dans le cas de protonation, la valeur de ce descripteur est réduite pour le composé le plus efficace par rapport à l'état neutre en phase aqueuse, ce qui justifie encore la réactivité la plus importante dans le milieu d'étude.

Le paramètre le plus utilisé pour décrire la polarité d'une molécule c'est le moment dipolaire. Il est nettement établi dans la littérature que les molécules ayant le moment dipolaire élevé sont plus réactives et leur action se traduit par une efficacité inhibitrice importante **[43, 44].**

Dans notre cas la valeur élevée du moment dipolaire de SB15a pourrait entrer plus facilement en interaction avec la surface métallique, ce qui facilite son adsorption par rapport aux SB9a et SB14a. En outre en présence du solvant, ce paramètre présente une augmentation de l'ordre 6,327 D pour SB15a.

Le moment dipolaire après la protonation augmente d'une manière satisfaisante, surtout pour le composé SB15a (23,654 D), par rapport à l'état neutre en phase aqueuse, cette augmentation montre la grande polarité au niveau des liaisons dans le milieu corrosif.

Egalement, on constate que le composé SB15a a la plus grande valeur de descripteur ΔN, donc a la plus grande aptitude à donner des électrons à la surface métallique. Ce résultat est en bon accord avec l'EHOMO la plus élevée de SB15a.

La réactivité chimique des inhibiteurs étudiés a été confirmée aussi par le potentiel d'ionisation (IP), la dureté (η) et la douceur absolue (σ), dans notre cas nous avons trouvé que ces descripteurs sont bien corrélés avec les résultats expérimentaux pour les deux formes neutre et protonée.

La majorité des descripteurs chimiques quantiques calculés, ont montré un accord évident entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques. Les dérivés étudiés dans le cadre de ce chapitre, fournissent des réponses relativement prédictibles par calcul, ce qui montre leur grande sensibilité aux mécanismes de l'adsorption des inhibiteurs vis-à-vis de la surface métallique. Egalement la protonation donne un aperçu très signifiant concernant la capacité de ces molécules à donner ou à accepter leurs électrons.

III.6. La distribution des densités électroniques HOMO et LUMO et potentiel électrostatique moléculaire d'imidazopyridine étudiés.

III.6.1. Pour la forme neutre

Les densités électroniques calculées pour les orbitales frontières HOMO et LUMO sous forme neutre à l'état aqueuse a pour but de comprendre les sites préférentiels à l'adsorption sur la surface métallique. Par la suite nous avons déterminé les sites actifs vis-à-vis des attaques électrophiles et nucléophiles d'une part, et confirmé les résultats obtenus de la répartition des orbitales HOMO et LUMO d'autre part, par le traitement du potentiel électrostatique

moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés **[45]**. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure.IV.21.

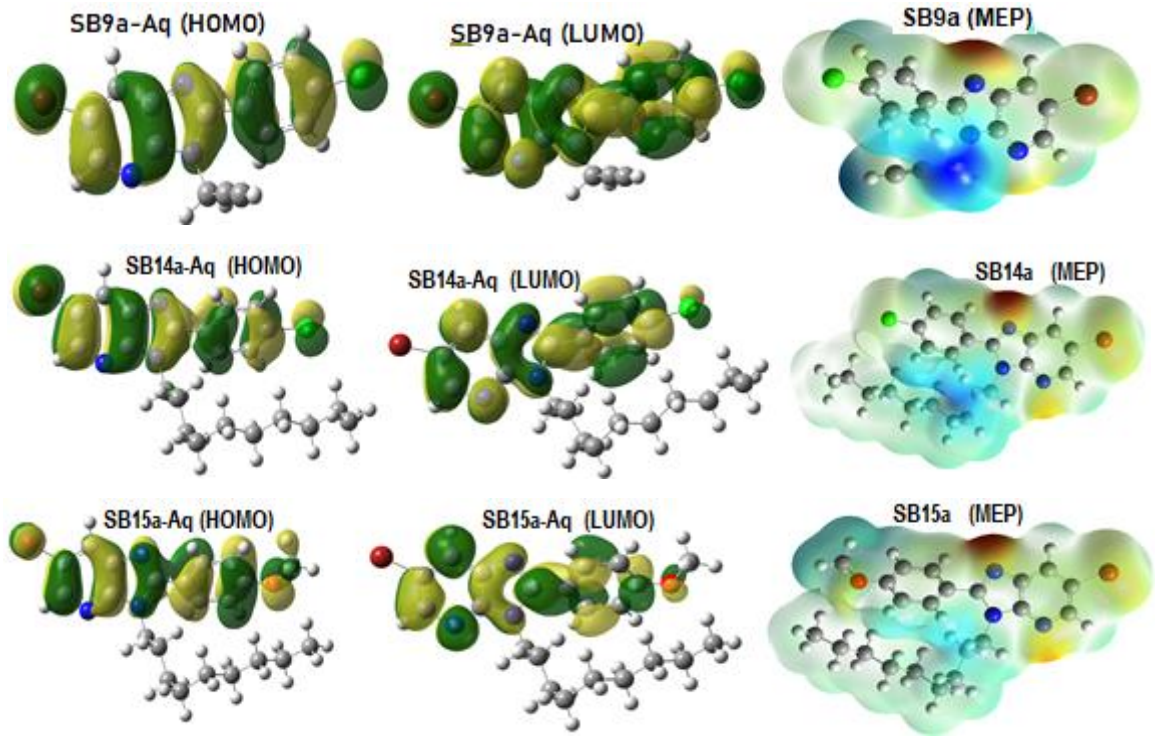


Figure.IV.21 : Représentation des densités électroniques HOMO et LUMO, et la cartographie MEP des molécules étudiées à l'état neutre en phase gazeuse par DFT/ B3LYP/ 6-31G (d, p).

La densité électronique des orbitales frontiéres HOMO et LUMO des dérivés étudiés est située presque sur toute la structure moléculaire à savoir : {le motif imidazo [4,5-b] pyridine, le chlorophényle et le méthoxyphényle}, à l'exception de la chaine carbonée situer en position de l'azote de l'imidazole. Cela montre que nos composés possèdent plusieurs sites donneurs et accepteurs d'électrons actifs, donc le processus d'adsorption sur la surface du métal est important.

L'analyse de la carthographie MEP des dérivés d'imidazopyridine nous a permet de constater que les couleurs rouge et jaune sont généralement situés au niveau des hétéroatomes (N, O et Br) et les cycles aromatiques ayant des doubles liaisons insaturées, ces sites sont riches en électrons donc ce sont des sites nucléophiles susceptible aux attaques électrophiles. De même, la zone bleue est principalement située sur la partie déficiente en électrons, dans notre cas il est clair que la couleur bleue est distribué sur la longueur de la chaine carbonée pour les

trois dérivés, qui sont déficience en électron susceptible aux attaques nucléophiles, ce sont des sites les moins s'adsorbent à la surface d'acier doux.

Ces observationsconfirment donc les résultats obtenus de la répartition de la densité électroniques des orbitales HOMO et LUMO.

III.6.2. Pour la forme protonée

Nous avons également schématisé les OMF des dérivés étudiés pour la forme protonée, de même nous avons présenté la cartographie MEP en phase aqueuse, et les résultats obtenus sont schématisés dans la figure.IV.22.

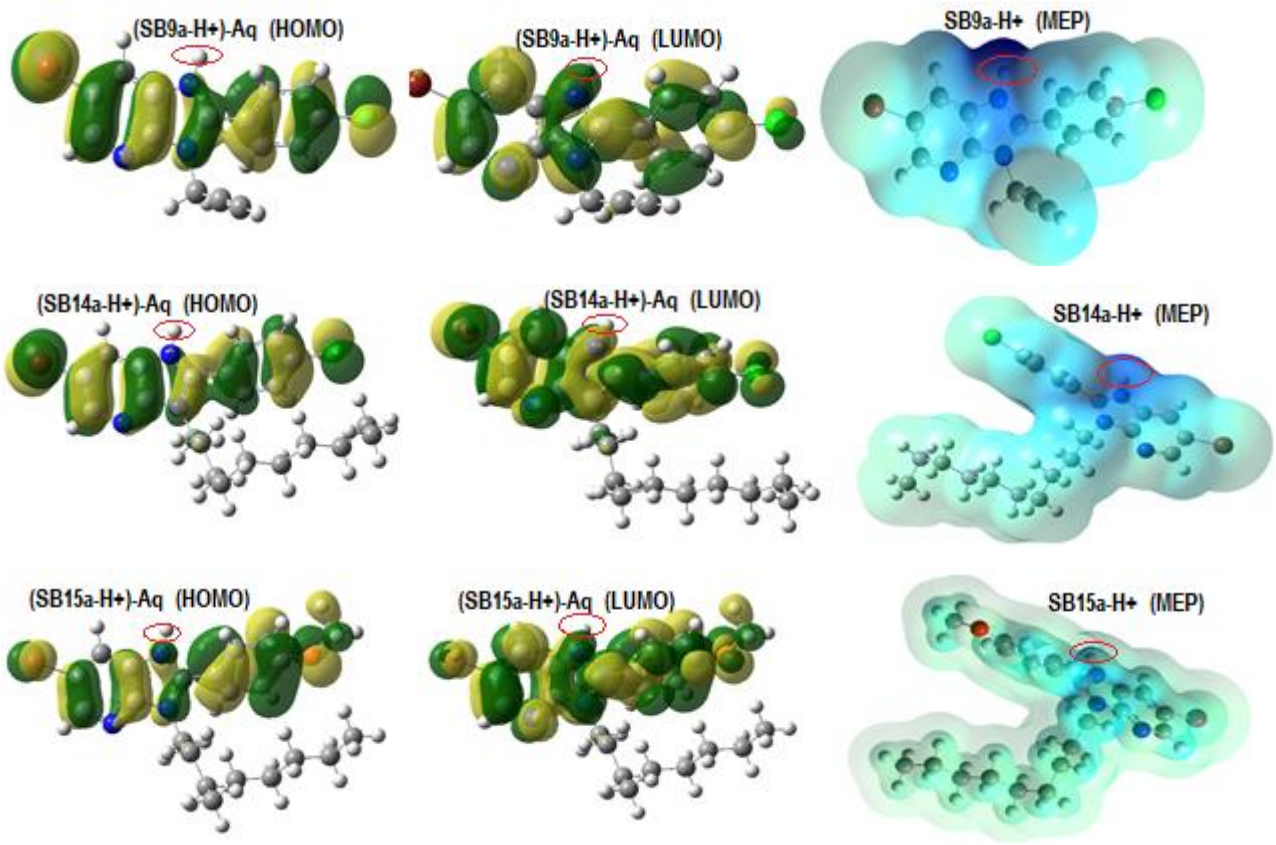


Figure.IV.22 : Représentation des densités électroniques HOMO et LUMO, et la cartographie MEP en phase aqueuse des molécules étudiées à l'état protonée par DFT/B3LYP/6-31G (d, p).

Nous observons que la répartition des densités électroniques HOMO et LUMO pour la forme protonée provoque la même distribution électronique à celle de la forme neutre à l'état aqueux. Ce résultat montre que la protonation n'influence pas sur la distribution des densités électroniques HOMO et LUMO.

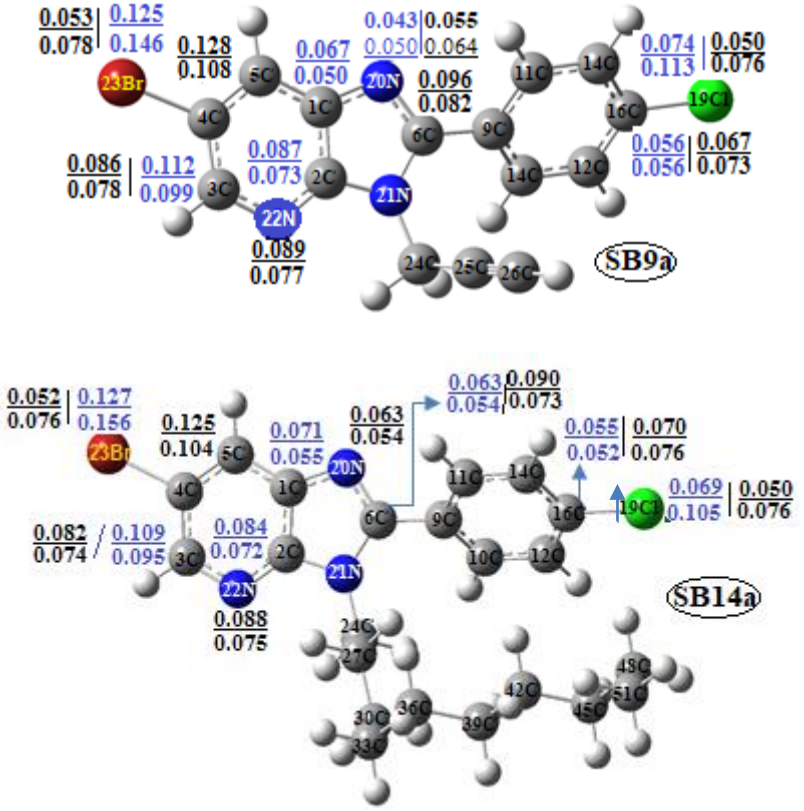
Egalement, après la protonation le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour les trois composés étudiés est coloré en bleu (faible densité), ce qui indique que ces espèces se comportent comme un cation incapable de libérer des électrons avec une faible réactivité chimique.

III.7. Les indices de Fukui des dérivés d'imidazopyridine

III.7.1. Pour la forme neutre

L'objectif de cette partie porte sur la compréhension de la capacité des molécules étudiées à susceptible de céder ou d'accepter leurs électrons. En effet nous nous sommes intéressés à déterminer les sites réactifs vis-à-vis de l'attaque électrophile et nucléophile en déterminant les indices de Fukui (f^{k-} et f^{k+}) à partir de population naturelle des atomes (à l'exception des atomes d'hydrogène), dans l'état neutre avec et sans solvant.

La figure. IV.23 représente les molécules étudiées optimisées avec les indices de Fukui les plus signifiants calculé à l'état neutre en phase gazeuse (G) et en solution (A).



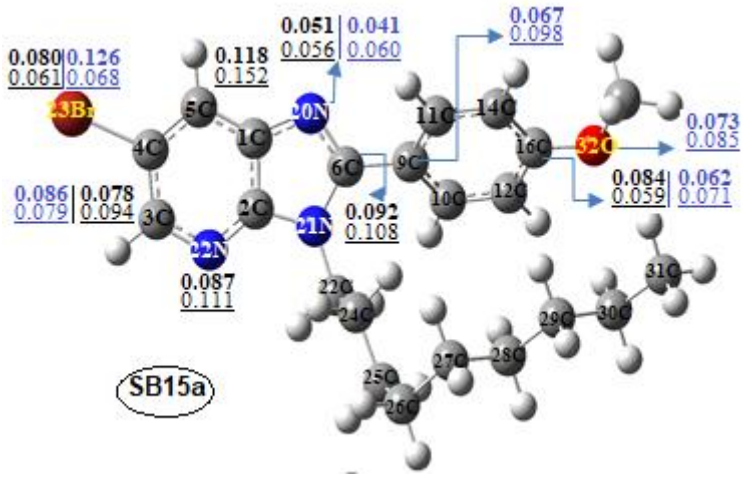


Figure. IV.23 : Valeurs des indices de Fukui des inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a à l'état isolé **(gras)** et en solution (soulignée) calculée au niveau DFT (B3LYP) /6-31G (d, p) ; $f k^-$: bleu et $f k^+$: noir.

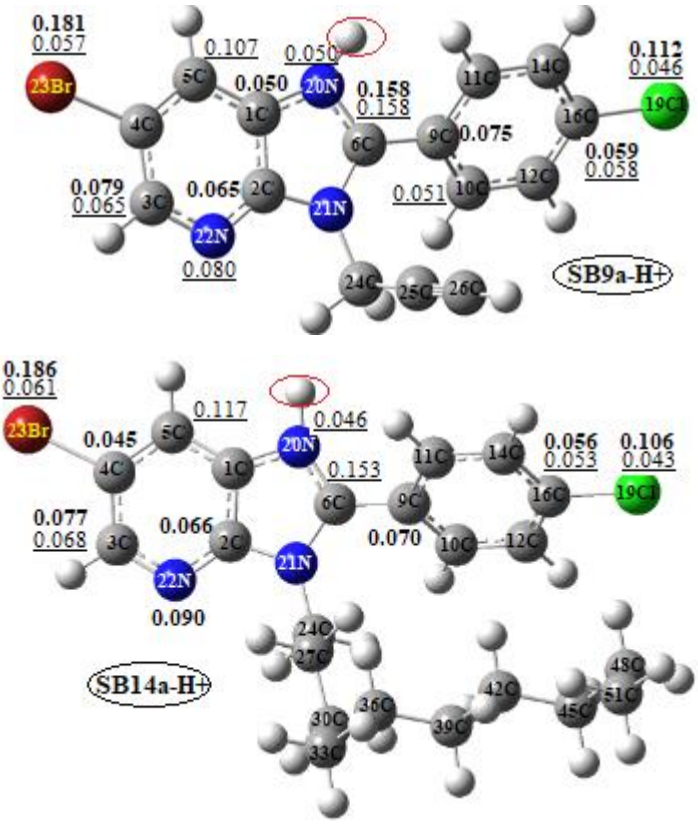
D'après la figure. IV.23, on remarque que les atomes Br_{23}, C_3, et C_{16} ce sont des sites favorables à l'attaque électrophile et nucléophile du fait de sa valeur élevée de deux descripteurs(f^{k-}et f^{k+}) pour les trois composés étudiés, donc ces sites jouent un caractère double donneur et accepteur d'électron. D'autre part, il est à noter que les molécules étudiées ont également d'autres sites d'attaques ce sont C_5 et N_{22} se sont des sites favorables à l'attaque nucléophiles du fait de sa valeur élevée de f^{k+}pour les trois dérivés étudiés pour les deux phases. Tandis que le site O_{32} qui est un site favorable à l'attaque électrophile du fait de sa valeur élevée de f^{k-}pour le composé SB15a. On a aussi le site Cl_{19} présente un comportement de double réactivité vis-à-vis de l'attaque nucléophile et électrophile du fait de sa valeur élevée de(f^{k-}et f^{k+}). A noter également les valeurs de descripteur de sélectivité de l'atome d'azote N_{20} est significative, donc elles sont contribuées à l'adsorption sur la surface du métal pour les trois inhibiteurs. En revanche, à l'inverse de ce qui attendue, l'atome d'azote N_{21} ne présentepas des valeurs significatives d'indices de Fukui (voire annexe), pour les deux attaques électrophile et nucléophile, peut-être à cause de l'effet de l'alkylation au niveau d'azote, ce qui est réduit leur effet vis-à-vis de l'adsorption à la surface métallique.

Finalement les indices de Fukui des molécules étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) sont distribués totalement sur l'imidazole, pyridine, le cycle phényle et les hétéroatomes (Br, O et Cl), ces sites sont riches en électrons, également les atomes de carbone situés sur le cycle phényle manifestent d'importantes valeurs d'indices de Fukui.

En guise de conclusion, les descripteurs de sélectivités indiquent que les fonctions de Fukui semblent être des descripteurs les plus appropriés, car ils permettent d'identifier et de distinguer les centres nucléophiles et électrophiles au sein d'un système moléculaire donné. En effet, f^{k-} et f^{k+} décrivent la réponse de la distribution électronique à une perte ou un gain d'un électron respectivement, et par conséquent sur les centres atomiques k, qui peuvent subir une attaque nucléophile (f^{k+} élevé) et/ou une attaque électrophile (f^{k-} élevé).

III.7.2. Pour la forme protonée

Nous avons déterminé les indices de Fukui pour la forme protonée des composés étudiés en phases aqueuse, et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure.IV.24.



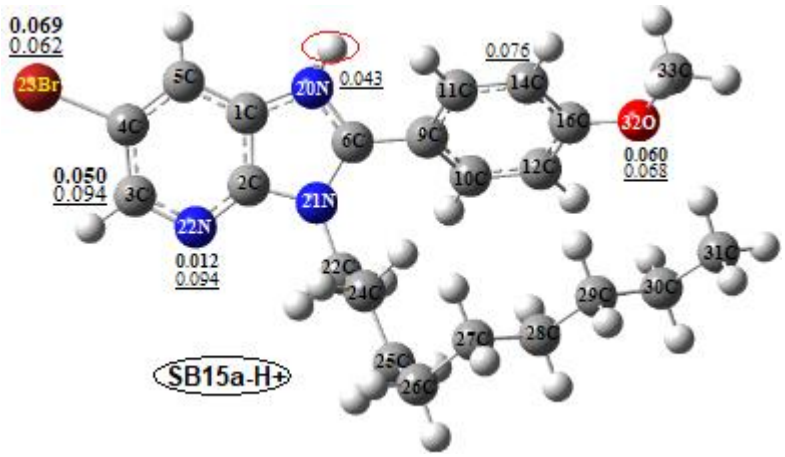


Figure. IV.24 : Valeurs pertinentes des indices de Fukui des formes protoneés en solution, calculées au niveau DFT / (B3LYP) /6-31 G (d, p) ;f^{k-} : **gras** et f^{k+}: souligné.

L'examen des résultats obtenus dans le cas des molécules neutres et protonées en solution montre que la protonation induit des changements significatifs sur les valeurs des indices du Fukui. Ainsi les sites Br_{23}, C_3, C_{16}, Cl_{19} sont les plus réactifs pour les deux molécules SB9a et SB14a, ce sont des sites à double caractère donneur et accepteur d'électrons, du fait qu'ils possèdent des valeurs élevées de descripteur de sélectivité(f^{k-}et f^{k+}). Nous avons également constaté que les sites (N_{20}, N_{22}) et (C_5, C_6, C_{11}) pour les composés SB9a et SB14a, respectivement, ont la capacité d'accepter des électrons en raison de leur valeurs élevées de f^{k+}. Alors que les sites (C_1 et C_2) et (C_4, N_{22} et C_9) pour SB9a et SB14a réagissent comme des donneurs d'électrons en raison de leurs valeurs élevées de f^{k-}. Le site Br_{23} à la valeur f^{k-} la plus élevée, il forme donc le centre le plus nucléophile, et l'atome C_6 est le site le plus électrophile car il a la valeur f^{k+} la plus élevée.

Pour la molécule SB15a, les sites Br_{23}, C_3, N_{22} et O_{32} sont les plus réactifs, ils possèdent des valeurs élevées de f^{k-}et f^{k+}, donc ces sites jouent le rôle de donneurs et d'accepteurs des électrons.

III.8. Simulation par la dynamique moléculaire (SDM)

III.8.1. Protocole théorique de la SDM

Dans nos simulations, nous avons tout d'abord créé un monocristal parfait de Fer, avec des conditions périodiques dans les trois directions de l'espace. Les paramètres de la cellule aux dimensions (32,27 Å × 32,27 Å × 30,13 Å), (13 × 13) cellule unitaire et 40 Å de vide avec des conditions limites périodiques dans les trois directions. L'interaction entre les inhibiteurs

étudiés et la surface du fer (110) est examinée à travers la simulation par la dynamique moléculaire, en utilisant le code Forcite du logiciel Materials Studio 8 **[46].** Nous avons choisi la surface Fe (110) parmi d'autres surfaces optionnelles du fer, grâce à sa surface compacte et sa meilleure stabilisation. Cette étude a été faite sur le système contenant ($5H_3O^+$, $5Cl^-$ et 500 H_2O) et les trois molécules testées (SB9a, SB14a et SB15a).

Les structures des composés étudiés sont pré-optimisées en utilisant les fonctions GGA (generalized gradient approximation) et DNP (dual numerical polarization). Après 400 000 nombres d'étapes d'une durée de 200 ps, le système atteint l'équilibre, ce qui explique que l'énergie et la température atteignent toutes deux l'équilibre. La simulation DM a été réalisée en utilisant le champ de forces de COMPASS **[47].** Ces simulations ont été effectuées dans l'intervalle de température qui varie de 303 à 333K, et les équations de mouvement ont été intégrées sous l'ensemble canonique NVT, avec le thermostat Andersen **[48].**

Les valeurs de $\mathbf{E_{total}}$, $\mathbf{E_{surface}}$ **et** $\mathbf{E_{inhibiteur}}$ ont été calculées et l'énergie d'interaction (d'adsorption) entre la molécule d'inhibiteur et la surface Fe (110) de l'acier doux a été calculée selon l'équation. IV-11,12 **[49] :**

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface+solution}} + E_{inhibitor}) \quad \text{(IV.11)}$$

$$E_{\,liaison} = -E_{\text{interaction}} \quad \text{(IV.12)}$$

Avec :

$\mathbf{E_{total}}$: L'énergie totale du systéme de simulation.

$\mathbf{E_{surface+solution}}$: L'energie totale de la surface de Fe (110) et la solution en présence de l'inhibiteur.

$\mathbf{E_{Inhibiteur}}$: L'energie totale de la molecule inhibitrice libre.

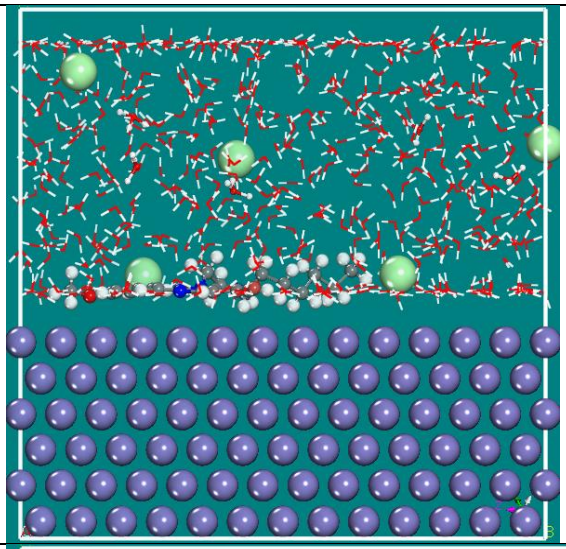
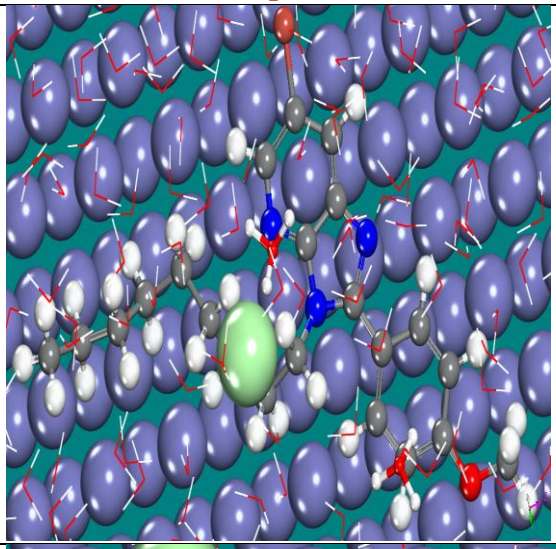
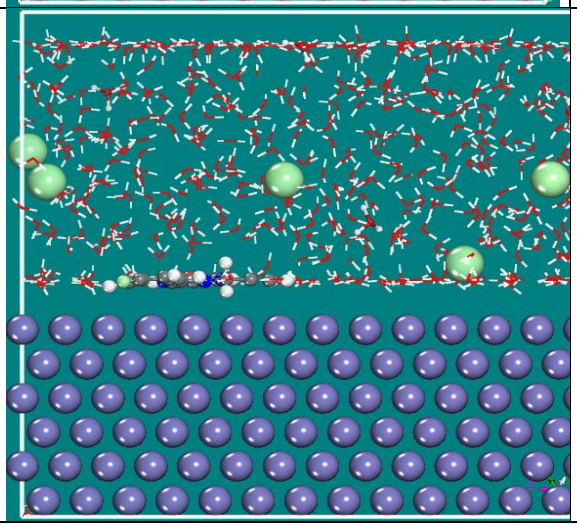
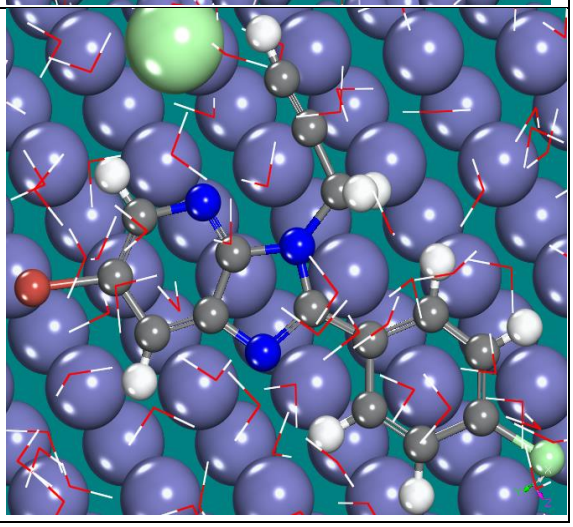
$\boldsymbol{E_{liaison}}$: L'énergie de liaison qui permet de mesurer la capacité d'adsorption d'une molécule à la surface de Fe.

III.8.2. Energies d'interaction et de liaison des dérivés étudiés

Afin de mieux expliquer le processus d'adsorption des inhibiteurs étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) à la surface d''acier doux, nous avons introduit la simulation par la dynamique moléculaire (SMD). Ainsi, nous avons étudié l'influence de la température sur la configuration d'adsorption et par conséquent sur les énergies d'interaction et d'adsorption **[50, 51].**

Dans chaque simulation, les systèmes se manifestent avec de multiples configurations d'adsorption jusqu'à ce que l'énergie et la variation de température soient en équilibre.

Les figures.IV.25-26 montrent les vues supérieure et latérale de la configuration finale d'adsorption à l'équilibre de la structure des molécules testées sur la surface de Fe (110) en présence de deux températures de 303 et 333K.

Systèmes	Vue latérale	Vue supérieure
Fe (110/ SB15a		
Fe (110/ SB9a		

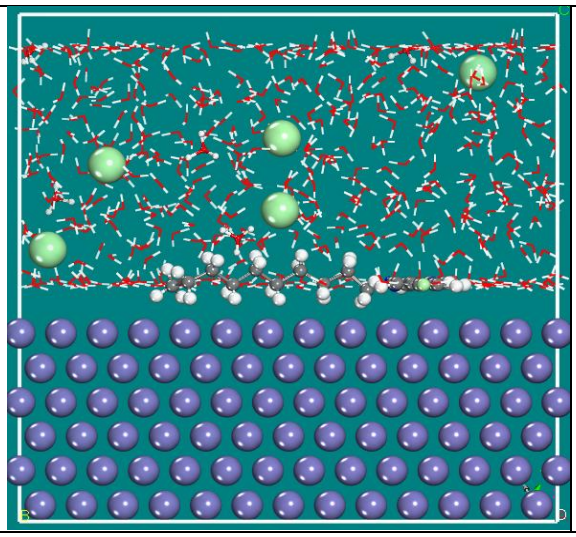
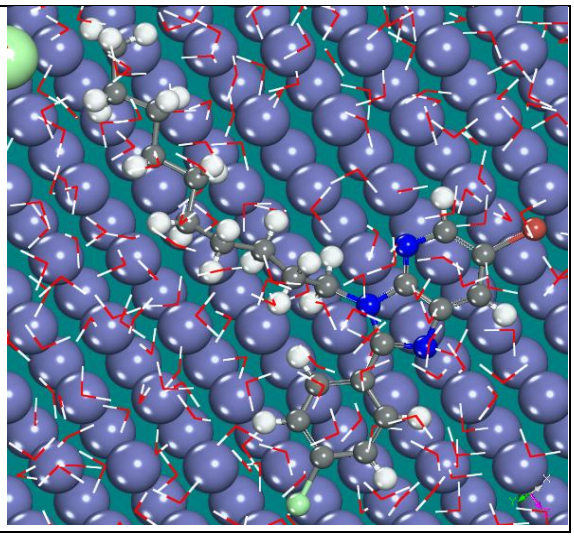
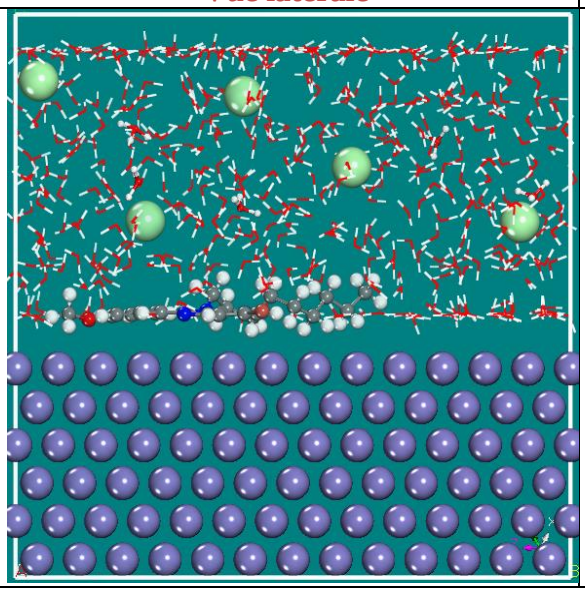
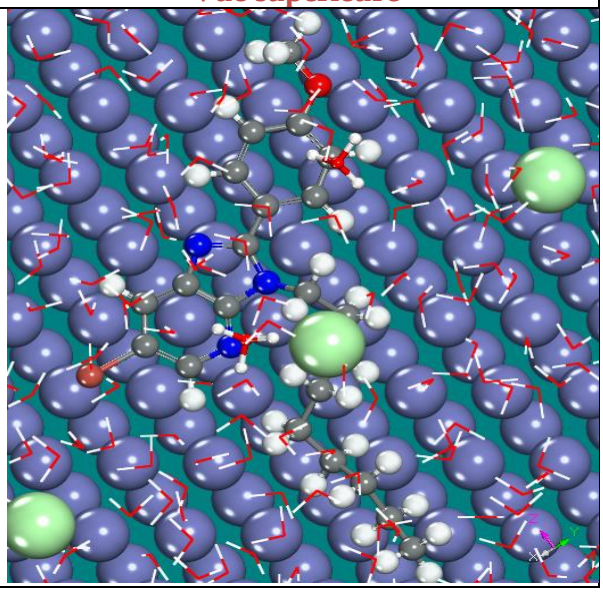
Fe (110/ SB14a		

Figure. IV.25 : Vues supérieure et latérale de la configuration d'adsorption la plus stable d'inhibiteur SB15a, SB14a et SB9a à 303K.

Systèmes	Vue latérale	Vue supérieure
Fe (110/ SB15a		

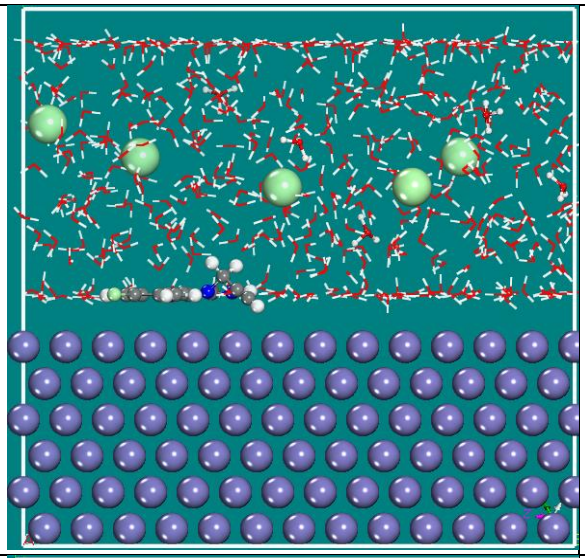
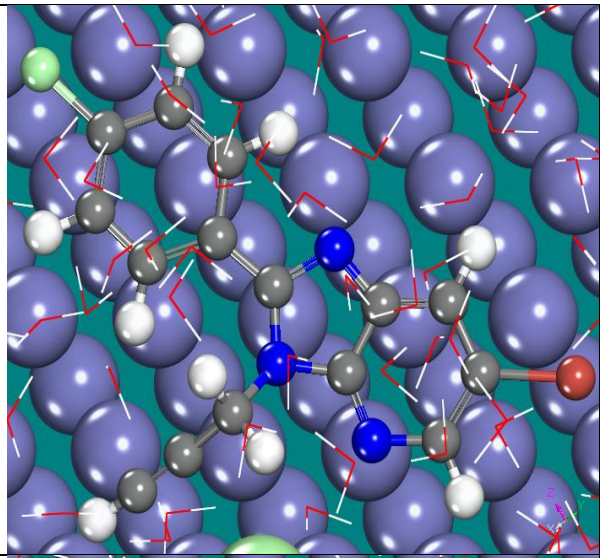
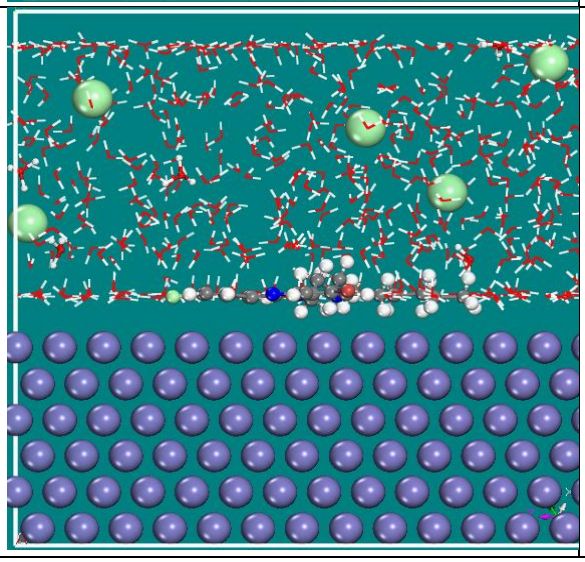
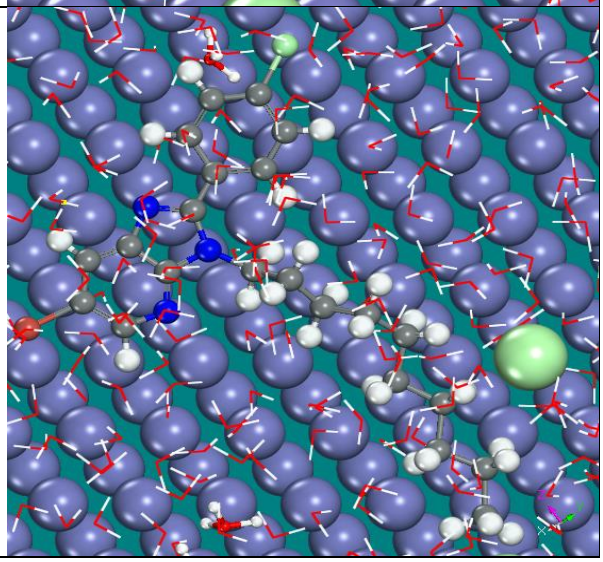
Fe (110/ SB9a		
Fe (110/ SB14a		

Figure. IV.26 : Vues supérieure et latérale de la configuration d'adsorption la plus stable d'inhibiteur SB15a, SB9a et SB14a à 333 K.

Comme le montre la figure. IV. 26, à une température de 303 K, les trois molécules inhibitrices s'adsorbent parallèlement à la surface de Fe (110) dans le milieu acide étudié. Ce succès d'adsorption est dû à la présence de plusieurs sites actifs donneurs et accepteurs d'électrons, ce qui conduit à une forte réactivité avec les atomes du substrat métallique **[52].** Cette conclusion révèle que les composés analysés sont les meilleurs inhibiteurs de corrosion. En outre, il est très clair que l'augmentation de la température à 333K désorbe pratiquement la chaîne carbonée du SB9a de la surface du métal, et quelques sites de la molécule SB14a, entrainant une diminution de la performance inhibitrice de la corrosion des molécules SB9a et SB14a. Alors que l'augmentation de la température ne perturbe pas la configuration

d'adsorption du SB15a, ce qui montre que ce composé est plus résistant aux températures elevées.

Les paramètres de simulation tels que : l'énergie d'interaction et de liaison des inhibiteurs étudiés obtenus sont indiqués dans le tableau. IV.13.

Tableau.IV.13 : Energies d'interaction et de liaison entre les composés étudiés et la surface du fer (110) aux températures de 303 et 333K en (kJ/mol).

Températures	**SB9a /Fe(110)**		**SB14a /Fe(110)**		**SB15a/Fe(110)**	
	$E_{interaction}$	$E_{liaison}$	$E_{interaction}$	$E_{liaison}$	$E_{interaction}$	$E_{liaison}$
303 K	-401,873	401,873	-473,632	473,632	-477,325	477,325
333 K	-388,921	388,921	-421,674	421,674	-432,327	432,327

L'analyse des résultats présentés dans le tableau.IV.1, nous a permis d'observer que les valeurs calculées des énergies d'interaction des systèmes d'adsorption sont : - 401,87 ; -473,63 et -477, 32KJ.mol^{-1} pour les trois inhibiteurs SB9a, SB14a et SB15a respectivement à la température de 303K. Les valeurs négatives et élevées de l'énergie d'interaction des molécules adsorbées montrent que les composés SB9a, SB14a et SB15a peuvent réagir fortement avec la surface du Fe (110) **[53].**

Dans la littérature, la molécule adsorbée qui a la valeur la plus négative de l'énergie d'interaction est plus efficace contre la corrosion des métaux. Par conséquent, le composé SB15a est bien vérifié, ceci étant donné pour les deux températures étudiées, c'est-à-dire que les interactions à l'interface Fe (110) / SB15a sont maximums par rapport aux interactions à l'interface Fe (110) / SB9a et Fe (110) / SB14a. En outre, l'effet de la chaîne du carbone et le méthoxy augmentent les interactions qui ont lieu à l'interface.

L'énergie de liaison est un indice supplémentaire qui caractérise le degré d'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface du métal **[54].** Les résultats regroupés dans le tableau. IV.13 montrent que les valeurs positives et plus élevées de l'énergie de liaison du SB15a indiquent une adsorption plus importante de ce composé par rapport aux SB9a et SB14a.

L'augmentation de la température induit une augmentation des valeurs de l'énergie d'interaction et une diminution de l'énergie de liaison des molécules adsorbées. Ce comportement est plus apparent pour le composé SB9a, indiquant principalement le processus de répulsion de cette molécule de la surface métallique **[55].**

Les calculs théoriques par la simulation par la dynamique moléculaire réalisés sur les molécules étudiées reproduisent d'une manière très satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus, ce qui confirme encore une fois, la fiabilité de la méthode adoptée dans nos calculs.

III.8.3. Etude de la fonction de distribution radiale (RDF)

La fonction de distribution radiale (RDF), également connue sous le nom de fonction de corrélation de pair est un outil pour estimer la longueur de liaison et comprendre le comportement d'adsorption d'une couche protectrice sur la surface métallique, donc c'est une technique importante pour la caractérisation structurelle des matériaux.

La RDF, g(r), est définie par Hansen et McDonald comme suit **[56] :**

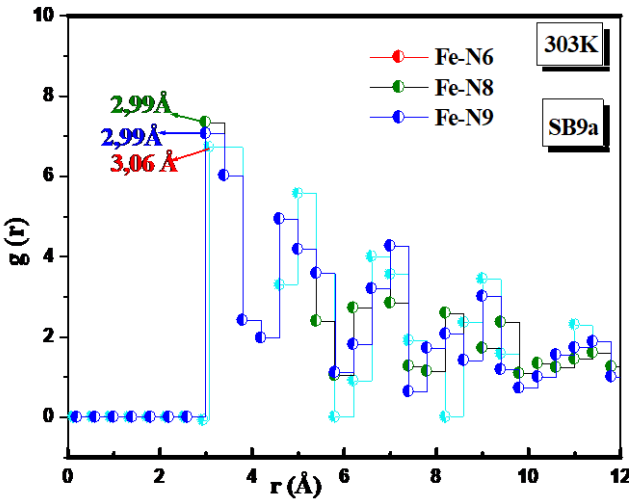
$$\mathbf{g_{AB}(r)} = \frac{\mathbf{1}}{< \boldsymbol{\rho}_{\mathbf{B}} >_{|oca|}} \times \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{N_A}} \sum_{\mathbf{i \in A}}^{\mathbf{N_A}} \sum_{\mathbf{J \in B}}^{\mathbf{N_B}} \frac{\boldsymbol{\delta}(\mathbf{r_{ij}} - \mathbf{r})}{\mathbf{4\pi r^2}} \qquad (IV.13)$$

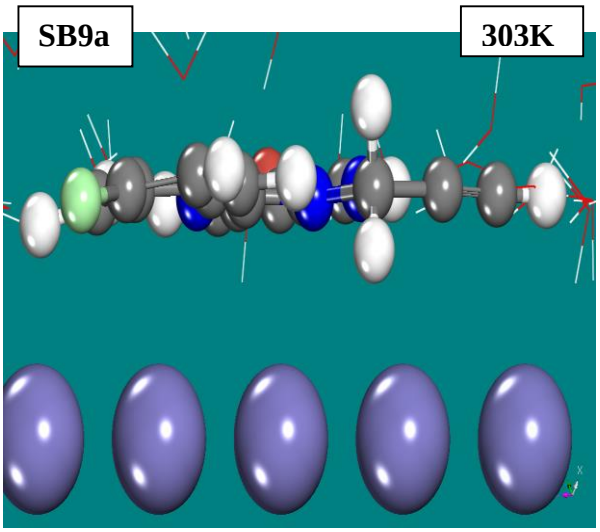
Où **r** est la densité du système, **N** est le nombre total d'atomes et **r** est le rayon qui s'éloigne de l'atome de référence.

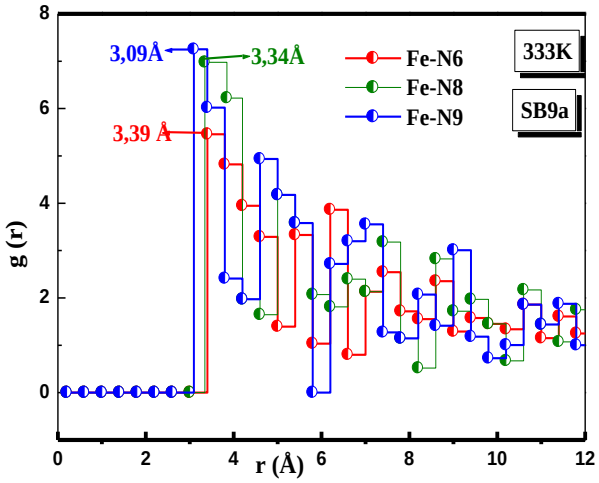
Dans notre étude, la fonction de distribution radiale (RDF) a été calculée pour les trois inhibiteurs étudiés (SB9a, SB14a et SB15a), on se base sur l'évaluation structurelle des résultats de la simulation par la dynamique moléculaire.

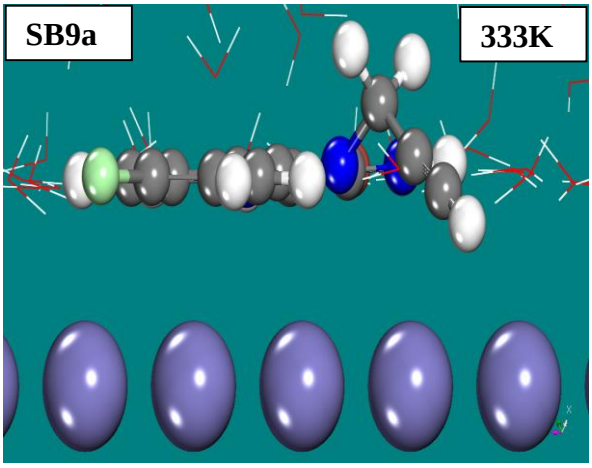
La technique RDF est utilisée pour calculer le changement de la longueur de liaison et sa distance maximale après l'interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal **[57],** afin de déterminer le type de liaisons chimiques et/ou physiques **[58].**

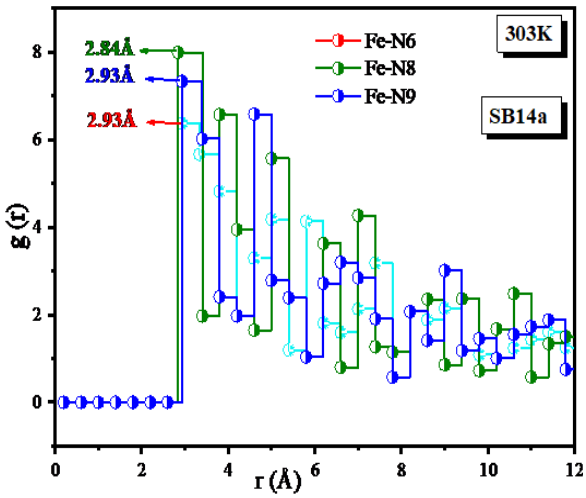
Dans cette partie, nous avons considéré la distribution des atomes d'azote en fonction de leur importance sur le processus d'adsorption des composés chimiques à la surface du métal. Le pic le plus élevé de la courbe RDF représente la distance la plus prononcée entre les trois atomes d'azote des dérivés étudiés et les atomes de Fe, comme le montre la figure.IV.27.

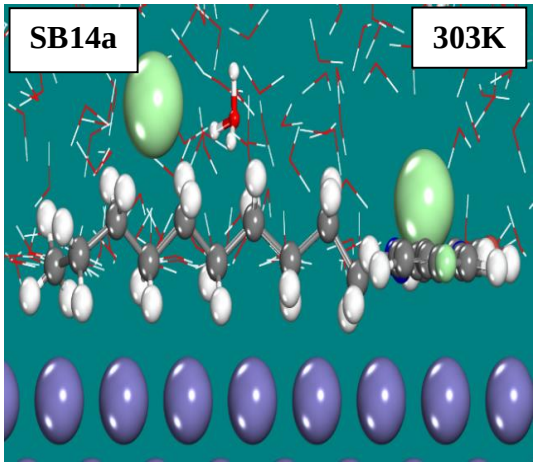

303K
SB9a
Fe-N6
Fe-N8
Fe-N9
2,99Å
2,99Å
3,06 Å
g (r)
r (Å)


SB9a
303K


333K
SB9a
Fe-N6
Fe-N8
Fe-N9
3,09Å
3,34Å
3,39 Å
g (r)
r (Å)


SB9a
333K


303K
SB14a
Fe-N6
Fe-N8
Fe-N9
2.84Å
2.93Å
2.93Å
g (r)
r (Å)


SB14a
303K

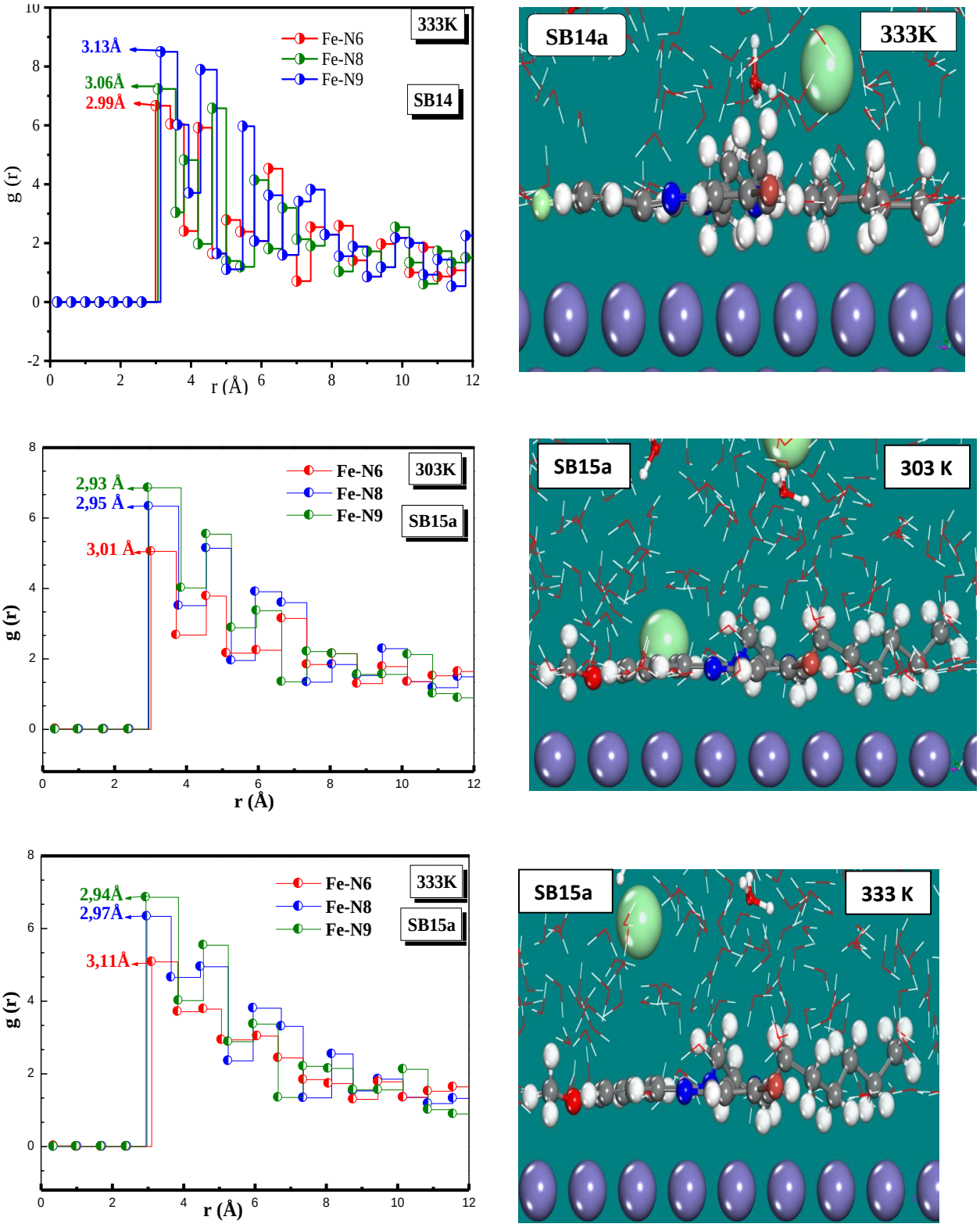


Figure.IV.27 : Analyse RDF de molécules étudiées adsorbées sur la surface du fer en milieu corrosif à 303 et 333 K.

Généralement le degré d'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface du métal dépend de la nature des liaisons établies entre ces molécules et la surface du métal **[59].** D'après la

littérature **[60]** le type d'interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat peut être classé en fonction de la longueur de liaison typique formée. Le pic qui se produit à 1Å~3,5 Å, correspond au processus de chimisorption, tandis que les interactions physiques (forces de Coulomb et de van der Waals) sont associées aux pics supérieurs à 3,5 Å.

Comme le montre la figure.IV.27, les valeurs observées sur le premier pic pour chaque longueur de liaison de l'adsorption de SB9a, SB14a et SB15a sur la surface de Fe (110) à des températures simulées de 303 et 333 K se situent dans la plage de chimisorption (1-3,5Å) pour les longueurs de liaison Fe-N6, Fe-N8 et Fe-N9 **[61].** Par conséquent, les propriétés chimiques de ces liaisons favorisent l'adsorption des molécules d'inhibiteurs à la surface de l'acier doux. En outre, l'augmentation de la température produit une augmentation bien observée des longueurs de liaison pour le composé adsorbé SB9a, tandis qu'une légère augmentation des longueurs de liaison pour le composé adsorbé SB14a et SB15a.

On constate que l'augmentation de la température n'influence pas sur le type de liaison, la nature chimique des liaisons sélectionnées est la même pour les trois composés étudiés, ce qui montre la forte adsorption de ces inhibiteurs sur la surface d'acier doux.

Références Bibliographiques

[1] AL Jahdaly BA, Awad MI," Enhanced inhibition of corrosion of mild steel by triazole derivative in presence of copper ions". Int J Electrochem. Sci. 11**(2016)**5473–5480.

[2] Anejjar A, Salghi R, Zarrouk A, Zarrok H, et al," Investigation of inhibition by 6-bromo-3-nitroso-2-phenylimidazol [1,2-α] pyridine of the corrosion of C38 steel in 1 M HCl". Res Chem Intermed 41 **(2015)**913–925.

[3] G. Vengatesh, G. Karthik, et al,''A comprehensive study of ondansetronhydrochloride drug as a green corrosion inhibitorfor mild steel in 1 M HCl medium''. Egypt. J. Pet. 26 **(2017)**705-719.

[4] D. Daoud, T. Douadi, et al,''Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H_2SO_4 solutions''. Corros. Sci., 79 **(2014)**50-58.

[5] Döner, R. Solmaz, et al,'' Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution''. Corros. Sci., 53 **(2011)**2902-2913.

[6] L. Xianghong, X. Xiaoguang, et al,'' Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution''. Corros. Sci. 87 **(2014)**27–39.

[7] Negm NA, Kandile NG, et al, ''Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for dissolution of carbon steel in 1 M HCl''. Corros Sci 65 **(2012)** 94–103.

[8]N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, et al, '' Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid''. Mater. Chem. Phys. 119 **(2010)**330–336.

[9] F.H. Donahue et K. Nobe, '' Theory of Organic Corrosion Inhibitors: Adsorption and Linear Free Energy Relationships''. J. Electrochem. Soc., 112 **(1965)**886.

[10] Haque J, Srivastava V, Verma C, et al, "Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino- 2-carboxyethyl) -1H-imidazol-2-yl) thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution". J MolLiq 225 **(2017)**848–855.

[11] Rbaa M, Galai M, Kacimi YE, Ouakki M, et al," Adsorption properties and inhibition of carbon steel corrosion in a hydrochloric solution by 2-(4,5-diphenyl- 4,5-dihydro-1h-imidazol-2-yl) -5-methoxyphenol". Port Electrochim Acta 35(6) **(2017)**323–338.

[12] Hamani H, Douadi T, Al-Noaimi M, et al,'' Electrochemical andquantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl''. Corros Sci 88 **(2014)**234–245.

[13] Hegazy M, Badawi. A, et al,''Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy) ethyl)-N, N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling''. Corros Sci 69 **(2013)**110–122.

[14] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, et al," Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution". Corros. Sci. 78 **(2014)** 260–268.

[15]A.Saady,F.El-Hajjaji,K.Ismaily Alaoui,A.ElBiache,et al, '' Experimental and theoretical tools for corrosion inhibition study of mild steel in aqueous hydrochloric acid solution by new indanones derivatives''.Materials Discovery .12**(2018)** 30-42.

[16] Rammelt, U and Reinhard, G, "on the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes". Electrochimica Acta, 35 **(1990)**1045-1049.

[17] P. Preethi Kumari, Prakash Shetty, et al,'' Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative''. Arabian Journal of Chemistry 10 **(2017)** 653-663.

[18] Pongsak Lowmunkhong, Dusit Ungthararak, et al,'' Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution''. Corrosion Science 52 **(2010)** 30–36.

[19] M. A Ameer, A.M. Fekry,'' Corrosion inhibition by naturally occurring Hibiscus sabdariffa plant extract on a mild steel alloy in HCl solution''. Turk. J. Chem., 39 **(2015)**1078–1088.

[20] M.A. Ameer, A.M. Fekry,'' P. Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound''. Progress in Organic Coatings 71 **(2011)**343-349.

[21] F. El-Hajjaji, I. Merimi, M. Messali, R.J. Obaid, et al,'' Experimental and quantum studies of newly synthesized pyridazinium derivatives on mild steel in hydrochloric acid medium''. Materials Today: Proceedings 13 **(2019)**822–831.

[22] C. Verma, L. O. Olasunkanmi, et al,'' Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review'' Journal of Molecular Liquids, 251 **(2018)** 100-118.

[23] I.B. Barros, M.A.A. Kappel, P.M. Santos, et al,'' The inhibitory action of Bauhinia purpurea extracts on the corrosion of carbon steel in sulfuric acid medium''. Mat. Res 19 **(2016)** 187-194.

[24] O. Benali, H. Benmehdi, O. Hasnaoui, et al, "Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of Chamaerops humilis plant for the corrosion of mild steel in 0.5 M H_2SO_4" J. Mater. Environ. Sci., 4 **(2013)**127-138.

[25] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, et al, "Carob seed oil: an efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid'', International Journal of Industrial Chemistry'' 3 **(2012)** 25.

[26] K. Aramaki, T. Shimura, "Ultrathin protective films of two-dimensional polymers on passivated iron against corrosion in 0.1 M NaCl", Corros. Sci., 47 **(2005)**1582.

[27] El Bribri, A., Tabyaoui, M., et al, "The use of Euphorbia falcata extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution". Mater. Chem. Phy, 141**(2013)** 240-247.

[28] El Bribri, A., EL Attari, H., Sinit, M., et al, "Temperature effects on the corrosion inhibition of carbon steel in 1N H_3PO_4 solution by methanolic extract of Euphorbia Falcata. L". Mor. J. Chem, 3 **(2015)** 286-297.

[29] M.M. Solomon, S.A. Umoren, '' In-situ preparation, characterization and anticorrosion property of polypropylene glycol/silver nanoparticles composite for mild steel corrosion in acid solution''. J. Colloid Interface. Sci. 462 **(2016)**29–41.

[30] S.A. Soliman, M.S. Metwally, et al,'' Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies''. J. Ind. Eng. Chem. 20 **(2014)**4311–4320.

[31] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, et al, "A Novel Azo Dye, 8-Quinolinol-5-Azoantipyrine as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media". Desalination, 237 **(2009)** 175-189.

[32] A. Popova, E. Sokolova, et al,'' AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives''. Corros. Sci, 45 **(2003)**33–58.

[33] N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, et al, ''Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface''. J. Mol. Liq. 232 **(2017)** 9–19.

[34] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, et al,''2, 3-Quinoxalinedione a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl''. Mater Chem Phys 105 **(2007)** 1–5.

[35] Behpour, M.; Ghoreishi, S. M, et al,'' Evaluating two new synthesized S−N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid. Mater. Chem. Phys. 107 **(2008)**153− 157.

[36] M. Khattabi, F. Benhiba, et al, ''Performance and computational studies of two soluble pyran derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl''. Journal of Molecular Structure, 1196 **(2019)** 231-244.

[37] H. Rahmani, K.I. Alaoui, M. ELAzzouzi, et al, ''Corrosion assessement of mild steel in acid environment using novel triazole derivative as anti-corrosion agent: A combined experimental and quantum chemical study''. Chemical Data Collections, 24 **(2019)** 100302.

[38] E.E. Oguzie, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, et al, ''Adsorption and corrosion-inhibiting effect of Dacryodis edulis extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media". J coll intere sci, 349 **(2010)** 283–292.

[39] Ebenso EE, Isabirye DA, et al, ''Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium''. Int J Mol Sci 11 **(2010)**2473–2498.

[40] Gazquez JL, Mendez F, Idem,''Chemical-reactivity of enolate ions: the local hard and soft acids and bases principle view point''. J Am Chem Soc 116 **(1994)**9298-9301.

[41] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, et al, "Tables of bond lengths determined by X-ray and nutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds", Chem. Soc. Perkin. Trans. 2 **(1987)**1–19.

[42] Eddy N.O," Corrosion inhibition and absorption properties of ethanol extract on mild steel", Int. J. Electrochemical Science. 39 **(2010)** 288-295.

[43]C.B. Verma, M.A. Quraishi, et al, ''2-Aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation''.J. Chem. Eng., 49 **(2015)**229-239.

[44] M.K. Awad, M. R. Mustafa, et al,''Computational simulation of the molecular structure of some triazoles as inhibitors for the corrosion of metal surface''. J. Mol Struct: THEOCHEM. 959**(2010)** 66–74.

[45] D. Daoud, T. Douadi, et al, "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study", Corros. Sci. 94 **(2015)** 21–37.

[46] Materials Studio, Revision 8.0, Accelrys Inc., San Diego, USA **(2016).**

[47] H. Sun, COMPASS," An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds", J. Phys. Chem. B., 102**(1998)**7338-7364.

[48] H.C. Andersen," Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", J. Chem. Phys., 72 **(1980)** 2384-2393.

[49] A. Koulou, F. Benhiba, M. Rbaa, et al, "Synthesis of new epoxy glucose derivatives as inhibitor for mild steel corrosion in 1.0 M HCl: DMol3 theory and molecular dynamics simulation study: Part-2, Mor". J. Chem. 8 **(2020)** 157-166.

[50] S. Kaya, L. Guo b, C. Kaya, B. Tuzun, et al, ''Quantum chemical andmolecular dynamics simulation studies for the prediction of inhibition efficiencies of some piperidine derivatives on the corrosion of iron, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 65 **(2016)**522–529.

[51] F. Benhiba, H. Serrar, R. Hsissou, A. Guenbour, et al, ''Tetrahydropyrimido-Triazepine derivatives as anti-corrosion additives for acid corrosion: Chemical, electrochemical, surface and theoretical studies'', J. chem. Phys. Lett., 743**(2020)**137181.

[52] R. Hsissou, F. Benhiba, O. Dagdag, M. El Bouchti, et al,''Development and potential performance of prepolymer in corrosion inhibition for carbon steel in 1.0 M HCl: Outlooks from experimental and computational investigations'', J. Coll. Inter. Sci., 574**(2020)**43-60.

[53] M. Rbaa, F. Benhiba, I.B. Obot, H. Oudda, et al, ''Two new 8-hydroxyquinoline derivatives as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid: Synthesis, electrochemical, surface morphological, UV– visible and theoretical studies'', J. Mol. Liq, 276 **(2019)**120 –133.

[54]L. Guo, S. Kaya, I.B. Obot, et al, ''toward understanding the anticorrosive mechanism of some thiourea derivatives for carbon steel corrosion: A combined DFT and molecular dynamics investigation, J. Coll. Inter. Sci., 506 **(2017)**478–485.

[55] G. Vengatesh, M. Sundaravadivelu, ''Non-toxicbisacodyl as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Thermodynamic, Electrochemical, SEM, EDX, AFM, FT-IR, DFT and Molecular dynamics simulation studies'', J. Mol. Liq., 287 **(2019)**110906.

[56] Hasen J-P, McDonald IR. ''Theory of simple liquids: with applications to soft matter'', Academic Press; **(2013)**636.

[57] Benzon K, Mary YS, Varghese HT, Panicker CY, et al, ''Spectroscopic, DFT, molecular dynamics and molecular doking study of 1-butyl-2-(4-hydroxyphenyl) -4, 5-dimethyl-imidazole 3-oxid''. J Mol Struct; 1134 **(2017)** 330 -44.

[58] M. Khatami, F. Benhiba, S. Tabti, A. Djedouani, et al,''Performance and computational studies of two soluble pyran derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl, Journal of Molecular Structure'', 1196 **(2019)**231-244.

[59] Z. Rouifi, M. Rbaa, F. Benhiba, T. Laabaissi, H. Oudda, et al,''Preparation and anti-corrosion activity of novel 8-hydroxyquinoline derivative for carbon steel corrosion in HCl molar: Computational and experimental analyses'', J. Mol. Liq., 307 **(2020)**112923.

[60] Fouda, A. S., Ismail, M. A., Abousalem, et al,'' Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition of 4-amidinophenyl-2, 20 -bifuran and its analogues in acidic media'', RSC Advances, 7 **(2017)**46414-46430.

[61] A. Koulou, F. Benhiba, M. Rbaa, et al, ''Synthesis of new epoxy glucose derivatives as inhibitor for mild steel corrosion in 1.0 M HCl: DMol3 theory and molecular dynamics simulation study: Part-2, Mor. J. Chem. 8 N°1 **(2020)**157-166.

Chapitre V

Effet inhibiteur d'une série des indanones sur la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique : etude expérimental et approche théorique (DFT, QSAR)

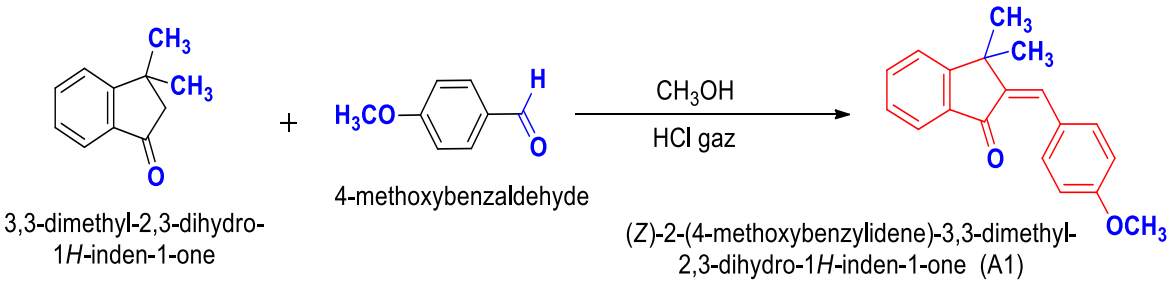
I. Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste à présenter les résultats des différentes expériences réalisées dans le cadre de cette étude. Nous avons évalué l'effet inhibiteur des quatre composés organiques à base de dérivés d'indanone, ces derniers connaissent en effet, un développement important dans plusieurs domaines : agricole, pharmaceutique, et surtout dans le traitement des maladies d'Alzheimer et de Parkinson, et des personnes infectées par le virus de l'hépatite C.

Dans ce contexte, nous trouvons intéressant de tester ces dérivés comme des inhibiteurs de corrosion dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire. Cette étude n'ayant pas fait l'objet de travaux antérieurs dans la littérature et aussi dans notre laboratoire, représente par conséquent, une première contribution à la compréhension de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'indanone. L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs est réalisée à l'aide des techniques électrochimiques précédemment citées et dans les mêmes conditions de l'étude effectuée dans HCl 1M. Nous discutons ainsi l'influence des substitutions de ces dérivés par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons, comme le methoxy, l'acide carboxylique, l'hydroxyde et le méthyle. Par la suite nous mettons en évidence l'existence, à l'aide des ressources de la chimie quantique, d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs testés et leur activité inhibitrice. Nous recourons ensuite à l'approche QSAR (relation quantitative d'activité structurelle) en vue de relier les propriétés avec les descripteurs afin de prédire l'inhibition de corrosion des structures étudiées.

Les composés étudiés dans ce chapitre se trouvent synthétisés par l'équipe du professeur Ghali Al Houari au sein de laboratoire de chimie organique (LCO) à la faculté des sciences Dhar Elmhraz-Fès.Ainsi que les réactions de synthèse de ces dérivés (A1, A2, A3 et A4) apparaissent illustrées dans la figure.V.1 **:**

- ***2-(4-methoxybenzylidene)-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-one (A1):***

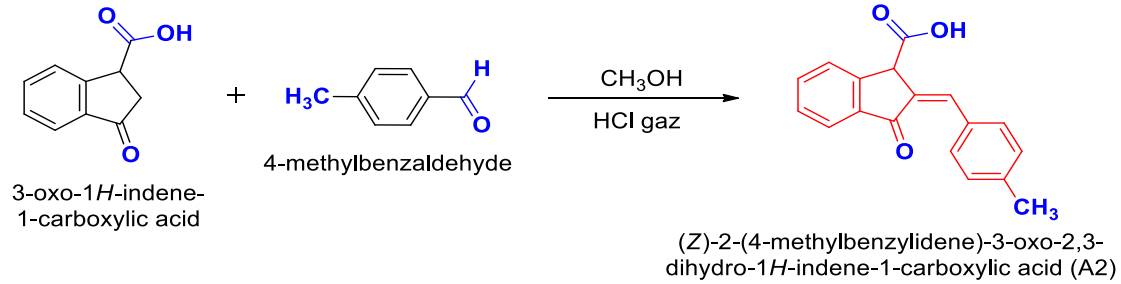


3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-one

4-methoxybenzaldehyde

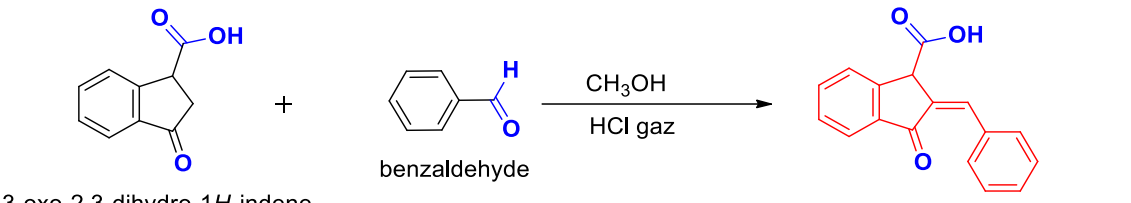
(Z)-2-(4-methoxybenzylidene)-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-one (A1)

➢ ***2-(4-methylbenzylidene)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-1-carboxylic acid (A2)***



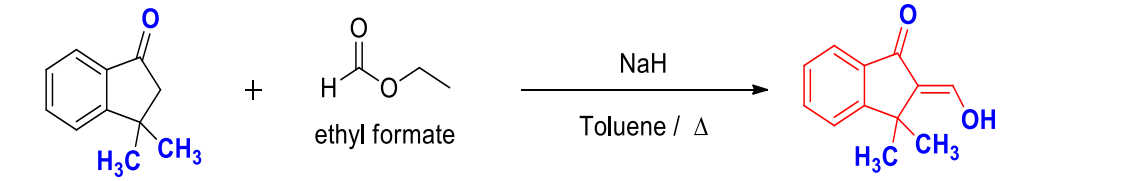
3-oxo-1*H*-indene-1-carboxylic acid + 4-methylbenzaldehyde → (*Z*)-2-(4-methylbenzylidene)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indene-1-carboxylic acid (A2)

➢ ***2-benzylidene-3-oxo-2, 3-dihydro-1H-indene-1-carboxylic acid (A3)***



3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indene-1-carboxylic acid + benzaldehyde → (*Z*)-2-benzylidene-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indene-1-carboxylic acid (A3)

➢ ***2-(hydroxymethylene)-3,3-dimethyl-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-1-one (A4)***



3,3-dimethyl-indanone + ethyl formate → (*E*)-2-(hydroxymethylene)-3-oxo-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-one (A4)

Figure. V.1 : Réactions de synthèse des dérives d'indanone (A1, A2, A3 et A4).

Partie.1. II. Etude éxpérimentale de l'activité anticorrosion des dérivés d'indanone

II.1. Effet de la concentration sur les inhibiteurs étudiés

II.1.1. Etude gravimétrique

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. La mesure des pertes de masse permet indirectement d'évaluer la vitesse de corrosion, évaluée en fonction du temps d'immersion.

Les valeurs liées à la vitesse de corrosion et à l'efficacité inhibitrice de chaque inhibiteur sont calculées à partir des mesures gravimétriques pour différentes concentrations pendant 2 h d'immersion à 303K et les résultats obtenus figurent dans le tableau.V.1 **:**

Tableau.V.1 : Paramètres de corrosion par la méthode de perde de poids sans et avec addition des inhibiteurs étudiés (A1, A2, A3 et A4) à 303 K.

Milieu	$Conc.$ (M)	W_{corr} mg cm^{-2} h^{-1}	Efficacité inhibitrice (%)	Taux de recouvrement θ
HCl	1	0,482	—	—
A1	10^{-3}	0,031	**93**	0,935
	10^{-4}	0,051	89	0,894
	10^{-5}	0,060	87	0,875
	10^{-6}	0,069	85	0,857
A2	10^{-3}	0,039	**92**	0,919
	10^{-4}	0,054	88	0,888
	10^{-5}	0,072	85	0,850
	10^{-6}	0,076	84	0,842
A3	10^{-3}	0,049	**90**	0,898
	10^{-4}	0,063	87	0,869
	10^{-5}	0,076	84	0,842
	10^{-6}	0,076	84	0,842
A4	10^{-3}	0,061	**87**	0,873
	10^{-4}	0,065	86	0,865
	10^{-5}	0,091	81	0,811
	10^{-6}	0,132	73	0,726

L'analyse des résultats du tableau.V.1, montre clairement que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque les concentrations des inhibiteurs A1, A2, A3 et A4 s'élèvent respectivement à 93%, 92 %, 90% et 87% à la concentration optimale de 10^{-3} M. Ces résultats s'expliquent par l'adsorption des inhibiteurs à la surface métallique, d'où l'augmentation de la surface recouverte par les composés étudiés. Ainsi l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface s'avère facilitée par les doublets non liants d'atomes d'oxygène des groupes fonctionnels tels que le cétone, l'acide carboxylique, le méthoxy, avec la présence de méthyle comme groupe donneur **[1-3]**, et des électrons π des cycles aromatiques pouvant également interagir avec la surface métallique.

On constate également que la vitesse de corrosion diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs, contribuant à un accroissement de l'efficacité de la protection contre la corrosion. Selon Obot **[4],** la diminution de la vitesse de corrosion résulte essentiellement de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal et de la formation d'une couche protectrice entre le métal et le milieu corrosif.

II.1.2. Etude électrochimique pour les dérivés d'indanone

II.1.2.1. Les Courbes de Polarisation

La deuxième technique se trouve consacrée aux techniques électrochimiques. Nous procédons ainsi aux mesures de polarisation potentiodynamiques afin de déterminer les informations sur la cinétique des réactions cathodiques et anodiques. Nous avons suivi les mêmes procédures que lors des chapitres précédents, et présentons les courbes de polarisation obtenues pour l'acier doux en présence des dérivés d'indanone dans la figure.V.2.

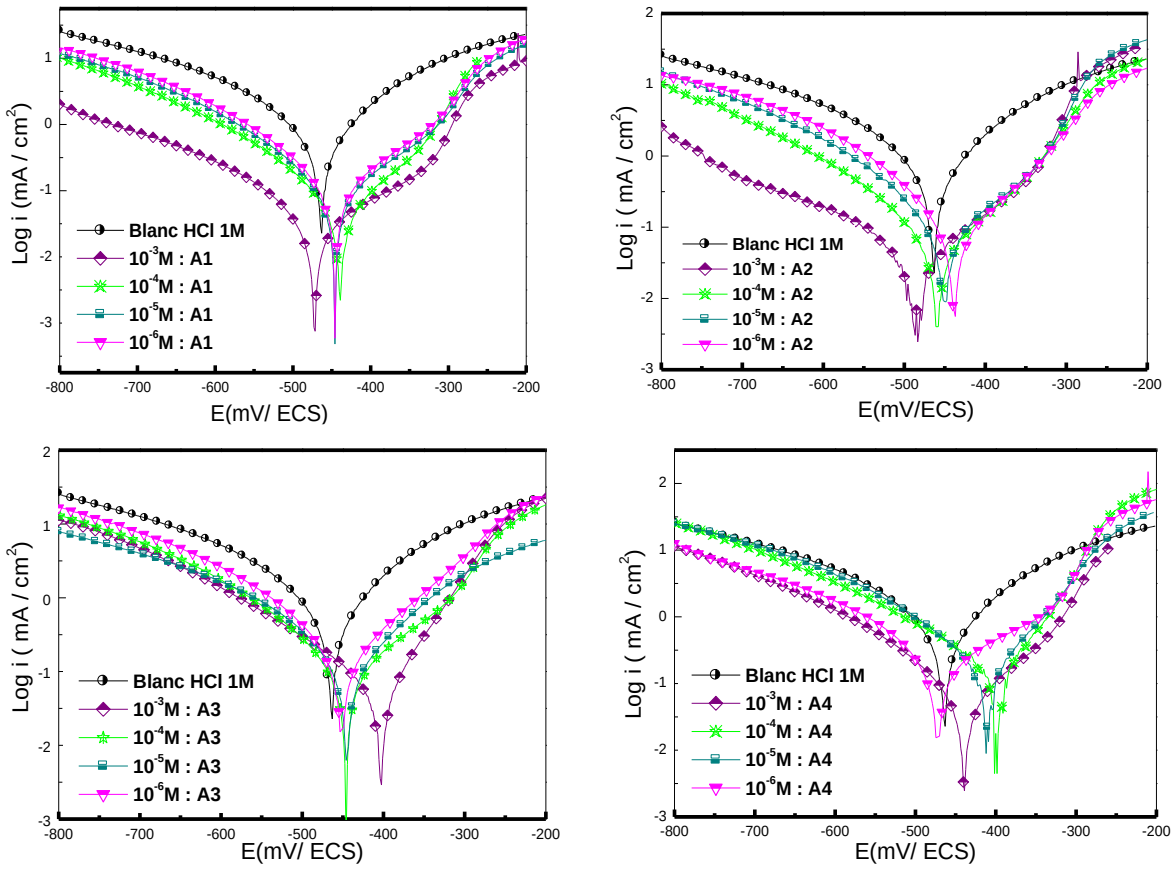


Figure. V.2 : Courbes de polarisation à différentes concentrations pour l'acier doux dans HCl 1M en présence et en absence des inhibiteurs A1, A2, A3 et A4.

L'analyse des résultats montre clairement que les dérivés d'indanone réduisent la densité du courant de corrosion pour les branches anodiques et cathodiques. Cela contribue donc à diminuer la dissolution de l'acier doux et retarde la réaction d'évolution de l'hydrogène, qui peut être attribuée à l'adsorption des inhibiteurs étudiés à la surface métallique. De plus, nous constatons que les composés A4 et A3 réduisent principalement la dissolution anodique de

l'acier doux par rapport à la réduction cathodique de l'hydrogène, alors qu'en présence des composés A2 et A1, les branches anodiques et cathodiques se déplacent vers des densités de courant inférieures. Nous observons également que la présence d'inhibiteurs entraîne une augmentation de la densité du courant lorsque le potentiel s'avère supérieur à -300 mV, ce qui indique que le mode d'adsorption de l'inhibiteur dépend du potentiel des électrodes. Ce comportement découle de la désorption de certaines molécules inhibitrices sur l'électrode anodique du métal.

Les courbes de polarisation dans la partie cathodique présentent un comportement Tafélien, indiquant que l'évolution de l'hydrogène s'avère sous contrôle d'activation pur. En revanche, la branche anodique n'affiche pas une ligne bien définie. Selon Mc-Cafferty **[5]** le taux de corrosion s'estime en extrapolant seulement une des régions du Tafel, qui correspond généralement à la partie cathodique et qui présente habituellement une meilleure définition des tracés de Tafel.

A partir de l'ajustement des droites de Tafel (figure.V.2), nous procédons à la détermination des différents paramètres concernant la cinétique de corrosion en absence et en présence de dérivés d'indanone, et reportons les résultats obtenus dans le tableau V.2.

Tableau.V.2 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs à 303 K.

Milieu	$Conc.$ (M)	$-E_{corr}$ mV/ECS	i_{corr} µA cm^{-2}	$-\beta_c$ $mV.dec^{-1}$	EI_{icorr} (%)	Taux de recouvrement θ
HCl	1	465	1038	200	——	——
A1	10^{-3}	472	057	191	**94**	0,945
	10^{-4}	439	096	150	90	0,907
	10^{-5}	446	140	150	86	0,864
	10^{-6}	446	180	152	82	0,826
A2	10^{-3}	484	062	142	**94**	0,940
	10^{-4}	459	100	150	90	0,903
	10^{-5}	451	170	151	83	0,836
	10^{-6}	439	193	148	81	0,813
A3	10^{-3}	402	067	150	**93**	0,935
	10^{-4}	446	161	150	84	0,844
	10^{-5}	445	250	192	76	0,759
	10^{-6}	451	316	165	69	0,695
A4	10^{-3}	439	108	152	**89**	0,896
	10^{-4}	398	188	160	82	0,818
	10^{-5}	410	276	156	73	0,733
	10^{-6}	471	360	193	65	0,654

L'analyse des résultats obtenus met en exergue que l'augmentation de la concentration s'accompagne d'une diminution de la densité du courant de corrosion (icorr), et par suite d'une augmentation de l'efficacité inhibitrice correspondante. En effet, la densité de corrosion se révèle réduite de 1038 µA cm^{-2} en absence d'inhibiteur jusqu'à 57 µA cm^{-2} ; 62 µA cm^{-2} ; 67 µA cm^{-2} et 108 µA cm^{-2} à 10^{-3} M respectivement en A1, A2, A3 et A4. Nous constatons également que la valeur maximale de l'efficacité inhibitrice s'obtient à la concentration 10^{-3}M, celle-ci atteignant 94% pour A1 et A2, 93% pour A3, et 89% pour A4. Ce phénomène survient suite à la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique.

On note également que la substitution du groupe hydroxyle (OH) dans le composé A4 par les groupes méthyle et phényle dans le composé A2 et aussi le groupe phényle dans le composé A3 améliore ainsi les propriétés inhibitrices de ces composés. De plus les composés A1 et A2 présentent approximativement les mêmes efficacités inhibitrices, ce qui s'explique par l'effet mésomère des groupements donneurs quasi-similaires de la méthoxy (OCH_3) et de méthyle (CH_3).

Par la suite, nous relevons que l'addition des composés étudiés en milieu corrosif, s'accompagne d'une légère modification des valeurs de la pente cathodique (β_c). Ce résultat nous indique que ces composés influencent très peu le mécanisme de réduction des protons. Ceci se traduit par la formation d'une couche protectrice à la surface du métal, l'épaisseur et la résistance de cette couche dépendant de la concentration et de la qualité de l'inhibiteur.

La littérature **[6]** fait ressortir que si la variation des valeurs de potentiel de corrosion de la solution inhibée par rapport aux valeurs de potentiel de corrosion de la solution non inhibée s'avère supérieure à 85 mV, l'inhibiteur peut être classé comme de type cathodique, anodique ou encore mixte s'il se révèle inférieur à 85 mV. En l'occurrence, le déplacement du potentiel de corrosion pour les composés A4 et A3 vers la branche anodique indique que ces composés relèvent de la catégorie mixte avec prédominance anodique, alors que les composés A2 et A1 font apparaitre un effet anodique et cathodique conduisant à les classer comme des inhibiteurs de type mixte en milieu chlorhydrique.

La comparaison des résultats résultant des courbes de polarisation montre que les inhibiteurs étudiés présentent des propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion du fer en milieu HCl.

II.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin d'approfondir notre étude, nous recourons à la méthode des impédances électrochimiques. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdale d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 0,01Hz.

Les diagrammes de Nyquist sont réalisés en milieu HCl 1M en présence et en absence des inhibiteurs après 30 min d'immersion et représentés dans la figure.V.3. Les paramètres issus des courbes d'impédance sont regroupés au tableau.V.3.

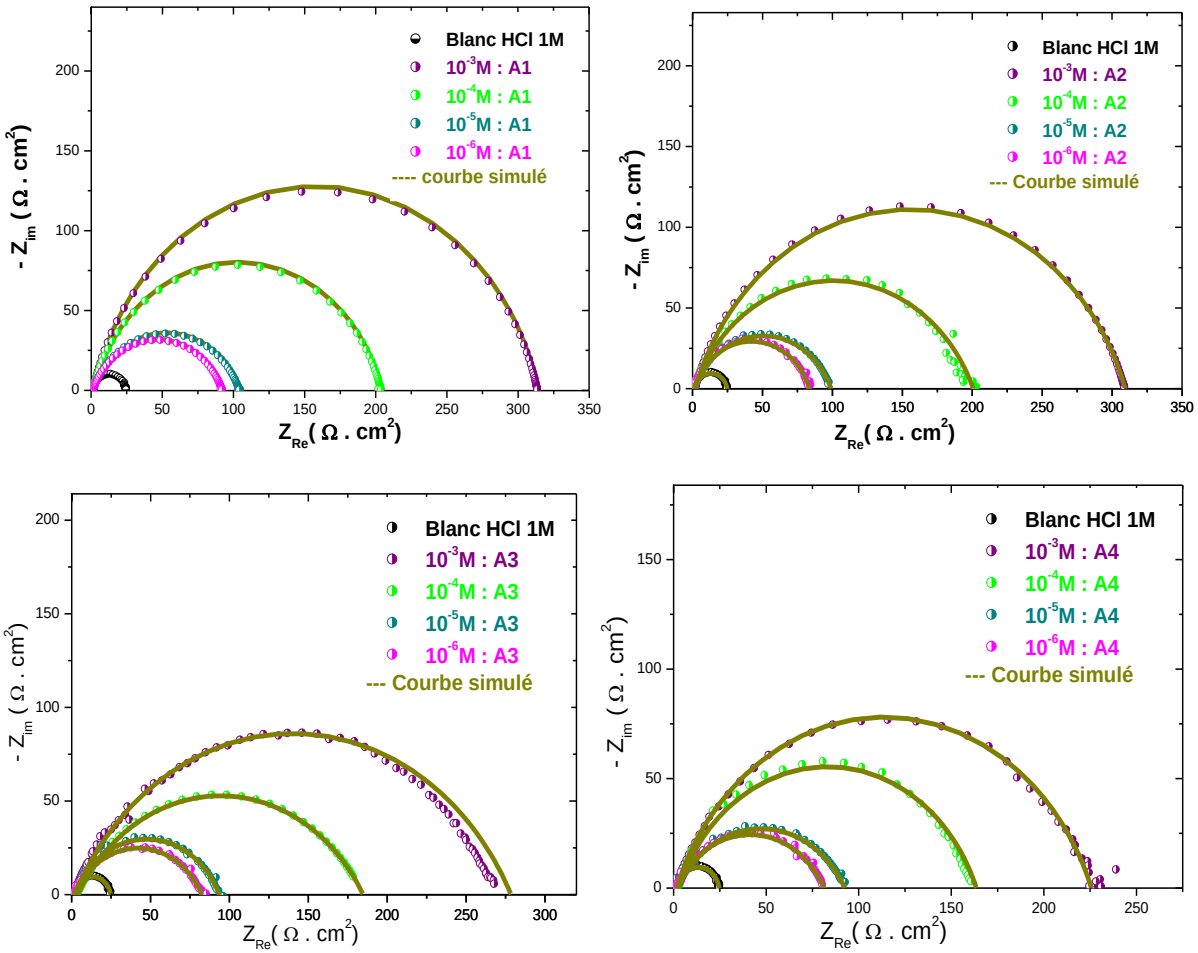


Figure.V.3 : Diagrammes de Nyquist de d'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique molaire pour différentes concentrations des inhibiteurs A1, A2, A3 et A4.

Les spectres d'impédance de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs se présentent sous forme d'une seule boucle capacitive, généralement associée au processus de transfert de charge de la corrosion métallique. La dépression dans les courbes d'impédance est généralement attribuée à la dispersion de fréquence résultant de l'hétérogénéité de la surface du métal. Cette dernière découle de la rugosité de la surface due au processus de corrosion, aux impuretés et aux dislocations ainsi qu'à l'adsorption d'inhibiteurs. Nous remarquons dans le même temps l'absence de changement dans la forme des diagrammes de Nyquist en présence de dérivés étudiés, ce qui suggère que l'ajout de ces composés ne modifie pas le

mécanisme de dissolution de l'acier doux dans le milieu d'étude **[7,8].** Par ailleurs, la taille de ces digrammes augmente avec l'augmentation de la concentration, améliorant ainsi la résistance à la corrosion **[9].**

En outre, nous relevons que les spectres d'impédance de l'acier dans le milieu HCl 1M et en présence des quatre inhibiteurs se trouvent mal ajustés au CEE classique (Rs + Cdc/Rp) , en raison de l'hétérogénéité de surface. Afin de tenir compte de l'aplatissement des demi-cercles lié à l'inhomogénéité de la surface, nous avons remplacé la capacité pure par l'élément à phase constante (CPE), nous permettant d'obtenir un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux dans le plan de Nyquist par l'utilisation du modèle de Randles modifié. Ce qui confirme que l'élément à phase constante (CPE) représente le meilleur moyen pour rendre-compte de la distribution de fréquences. On note également que la résistance du transfert de charge (Rtc) dans ce cas représente la résistance depolarisation (Rp).

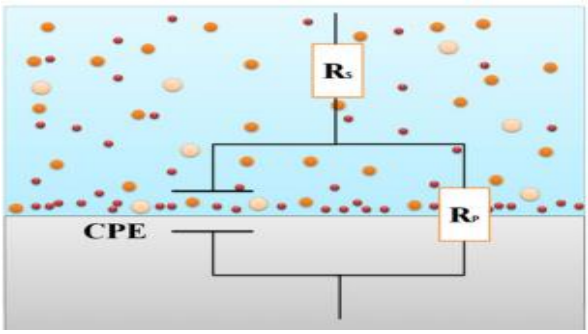


Figure.V.4 : Circuit électrique équivalent utilisé pour simuler les données expérimentales.

Tableau. V. 3 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations des dérivés d'indanone à 303K.

Milieu	$Conc.$ (M)	R_{tc} Ω cm^2	R_s Ω cm^2	CPE Q Ω^{-1} S^n cm^2	CPE n	C_{dc} µF cm-^{2}	EI_{Rtc} %	θ
HCl	1	022,8	2,01	340	0,897	194,6	—	—
A1	10^{-3}	312,1	1,98	245	0,856	159,0	**93**	0,930
	10^{-4}	202,4	1,76	304	0,837	176,3	88	0,881
	10^{-5}	102,8	1,83	457	0,765	178,4	78	0,777
	10^{-6}	090,8	1,74	570	0,766	230,1	75	0,748
A2	10^{-3}	307,0	2,21	237	0,806	126,1	**92**	0,925
	10^{-4}	199,6	1,07	341	0,761	146,5	88	0,885
	10^{-5}	097,3	1,75	420	0,765	157,3	76	0,765
	10^{-6}	082,0	1,51	421	0,801	182,4	72	0,721
A3	10^{-3}	276,5	1,97	270	0,710	094,0	**91**	0,917
	10^{-4}	181,0	3,81	480	0,674	147,6	87	0,874

	10^{-5}	092,0	1,65	524	0,732	173,0	75	0,751
	10^{-6}	081,0	1,65	623	0,704	178,0	72	0,720
A4	10^{-3}	224,8	1,69	287	0,777	131,0	**90**	0,900
	10^{-4}	161,4	2,77	348	0,771	148,2	86	0,858
	10^{-5}	090,6	2,27	570	0,692	151,7	75	0,748
	10^{-6}	080,0	1,61	610	0,705	172,7	71	0,714

Le tableau V.3 représente les données déduites de la modélisation de l'interface. Ce dernier montre que les valeurs de la résistance de transfert de charges (R_{tc}) équivalent à environ 22,8 Ω cm^2 sans inhibiteur, alors qu'elles s'élèvent à 312,1 Ω cm^2, 307 Ω cm^2, 276,5 Ω cm^2, et 224,8 Ω cm^2 en présence respectivement des inhibiteurs A1, A2, A3 et A4 à la concentration de 10^{-3}M. L'augmentation de la résistance de transfert de charge en présence des inhibiteurs résulte de la formation d'une couche protectrice qui bloque les réactions à la surface de l'électrode de fer, par l'adsorption des inhibiteurs à la surface métallique **[10]**. En revanche, les valeurs de la capacité de la double couche se trouvent diminuées avec l'augmentation de la concentration.

Nous relevons en outre, que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs, et constatons ainsi une efficacité inhibitrice maximale de 93% pour A1 à 10^{-3} M, 92% pour A2, 91% pour A3, et 90% pour A4 pour10^{-3}M. Néanmoins, la différence d'efficacité d'inhibition entre les quatre inhibiteurs découle de la différence de structure moléculaire. En effet, la substitution de méthyle dans le composé A2 par l'hydrogène dans le composé A3, permet de diminuer la densité électronique au niveau de ce site, et par conséquent l'efficacité inhibitrice (celle-ci diminuant). En revanche, la substitution de l'hydrogène dans le composé A3 par un methoxy dans le composé A1, augmente la densité électronique au niveau du benzène, l'adsorption sur la surface s'avère donc plus forte. De surcroît, on constate que la substitution du groupe hydroxyle dans A4 par un groupement méthoxy dans la molécule A1 augmente la délocalisation des électrons dans le motif étudié, élevant par conséquent l'efficacité inhibitrice. Ces constatations nous permettent d'affirmer que l'efficacité inhibitrice de ces quatre composés se révèle quasi-similaire. Dès lors l'existence de plusieurs sites renforce la liaison entre ces inhibiteurs et la surface du fer ce qui facilite l'adsorption à la surface d'acier doux.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique concordent avec ceux trouvés par le biais des courbes de polarisation et l'étude gravimétrique et confirment la littérature.

II.2. Effet de la température sur les inhibiteurs étudiés

II.2.1. Mesures de polarisation

En général, la température possède un effet important sur les phénomènes de corrosion. Son augmentation provoque en effet, l'augmentation de la vitesse de corrosion et favorise de nombreux changements au niveau de la surface des électrodes de travail. Afin de se rapprocher des conditions dans lesquelles l'inhibiteur se trouve placé en service, l'influence de la température sur la formation d'une couche protectrice par les dérivés d'indanone a été testée dans l'intervalle 303-333K à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires pendant 30 min d'immersion.

Nous représentons les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition des inhibiteurs à la concentration de 10^{-3}M dans les figures.V.5-6.

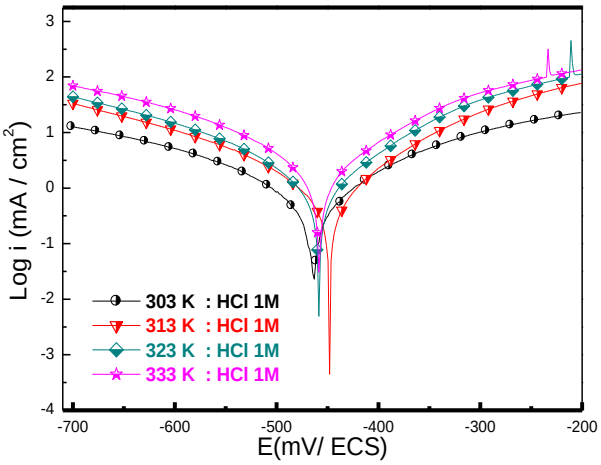
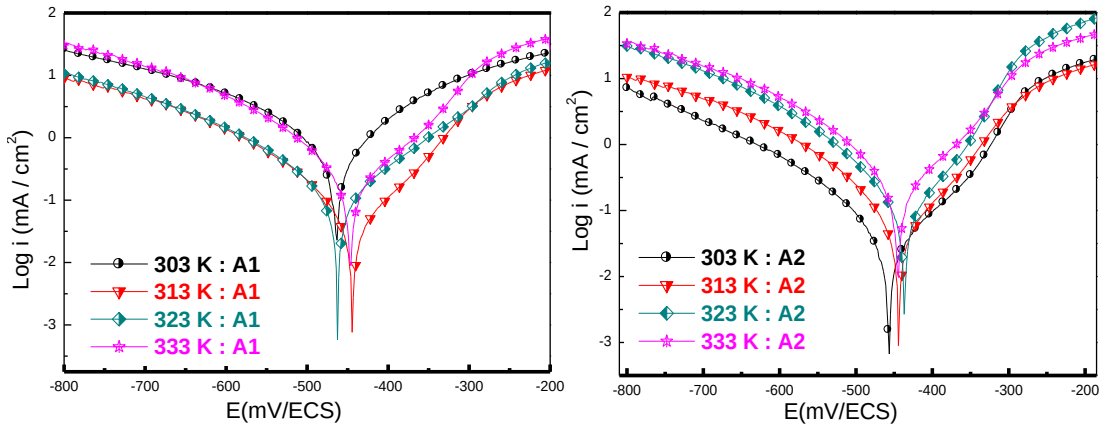


Figure.V.5 : Courbe de polarisation pour l'acier doux dans HCl 1M à différentes températures.



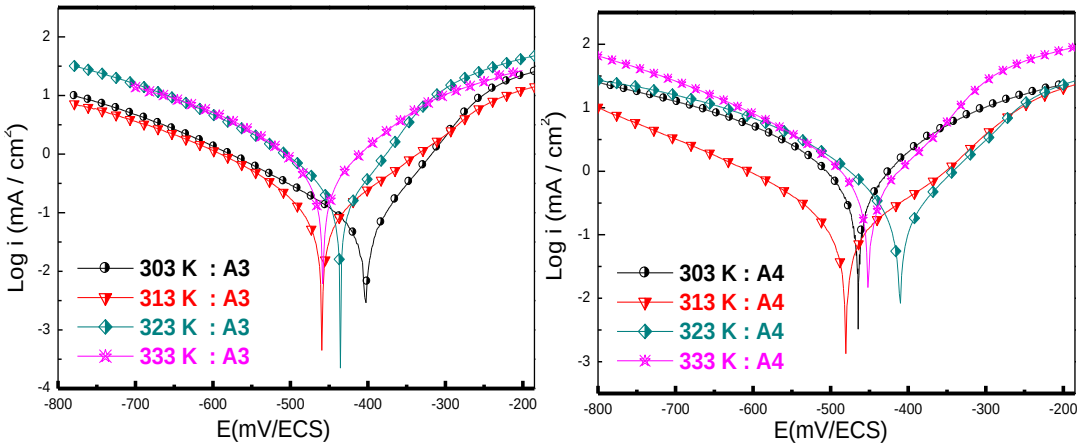


Figure.V.6 : Courbes de polarisation en présence de 10^{-3} M des inhibiteurs étudiés à différentes températures.

Aucun changement d'allure n'a été défini pour les courbes de polarisation en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteurs A1, A2, A3 et A4 dans HCl 1M pour toute la gamme de température. Cela indique que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier et la dissolution du métal se s'opèrent selon le même mécanisme.

Les paramètres électrochimiques de l'acier doux dans la solution HCl 1M sans et avec inhibiteurs et en fonction de la température figurent dans le tableau.V.4

Tableau.V.4 : Paramètres électrochimiques stationnaires en absence et en présence des inhibiteurs étudiés à différentes températures.

Milieu	T (K)	$-E_{corr}$ mV/ECS	i_{corr} µA cm^{-2}	-β_c mV dec^{-1}	EI_{icorr} %	Taux de recouvrement θ
HCl 1M	303	465	1037,8	200,0	—	—
	313	448	1407,4	172,9	—	—
	323	458	2163,7	173,9	—	—
	333	458	3945,9	179,0	—	—
A1	303	472	056,8	191,2	**94**	0,945
	313	443	113,7	147,3	92	0,919
	323	462	203,2	166,8	90	0,906
	333	446	452,6	153,4	88	0,885
A2	303	484	062,1	242,4	**94**	0,940
	313	444	131,4	148,4	90	0,906
	323	437	234,7	135,8	89	0,891
	333	445	495,1	152,2	87	0,874
A3	303	402	067,2	149,5	**93**	0,935
	313	460	153,8	163,8	89	0,890
	323	435	391,3	153,1	82	0,819
	333	456	734,9	167,1	81	0,810
A4	303	439	107,7	151,9	**89**	0,896
	313	480	179,5	170,6	87	0,872

323	410	496,3	162,9	77	0,770
333	452	993,1	164,7	75	0,758

Les résultats obtenus, mettent en exergue que :

✓ Les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température.

✓ L'efficacité inhibitrice diminue dans tout le domaine de température étudié.

✓ Les courbes de Tafel dans la partie cathodique s'avèrent parallèles, indiquant que la réduction des H^+ à la surface de l'acier s'opère selon le même mécanisme d'activation pure dans le domaine de la température étudié.

L'ensemble de ces éléments nous permettent d'en déduire que l'augmentation de la température favorise la destruction de la couche adsorbée physiquement, et accélère le processus de dissolution métallique. Nous relevons également que la diminution du phénomène d'inhibition résulte de l'augmentation de la température, ce qui déplace l'équilibre adsorption-désorption **[11, 12]** en faveur du processus de désorption. Le même comportement se trouve confirmé par plusieurs auteurs, dont Zhang F. et al **[13]** comparant la performance d'inhibition du 2- (4-pyridyl) -benzimidazole à celle du benzimidazole et de la pyridine vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M. Ils concluent ainsi que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, mais diminue avec l'augmentation de la température.

II.2.2. Paramètre Thermodynamique d'activation

L'influence de la température sur le phénomène de corrosion se révèle importante. De manière générale, le taux de corrosion et la température apparaissent directement proportionnels. En utilisant l'équation d'Arrhenius et l'état de transition **[14]**, les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation apparente (E_a), l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) sont déterminés ainsi :

$$i_{corr} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad (V.1)$$

$$i_{corr} = \frac{RT}{NH} e(-\frac{\Delta S_a}{R}) e(-\frac{\Delta H_a}{R}) \qquad (V.2)$$

Nous procédons ainsi au tracé de la variation $Ln\ (i_{corr}) = f\,(1000/T)$ de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition des composés étudiés à la concentration 10^{-3} M. Les droites d'Arrhenius obtenues sont représentées sur la figure. V. 7. Ce résultat nous permet de calculer les valeurs de l'énergie d'activation à partir de la pente $(-E_a/R)$ et du facteur pré-exponentiel.

Nous réalisons également le tracé de la variation de $\mathrm{Ln}(i_{corr}/T)$ en fonction de$(\frac{1}{T})$, tel que $(\frac{-\Delta Ha}{R})$ correspond à la pente et $(\Delta Sa/R + \ln(R/Nh))$ à l'ordonnée à l'origine, ce qui permet de déterminer les valeurs des paramètres d'activation du processus de corrosion : l'enthalpie ΔHa et l'entropie ΔSa d'activation. Les paramètres thermodynamiques obtenus se trouvent résumés dans le tableau V.5.

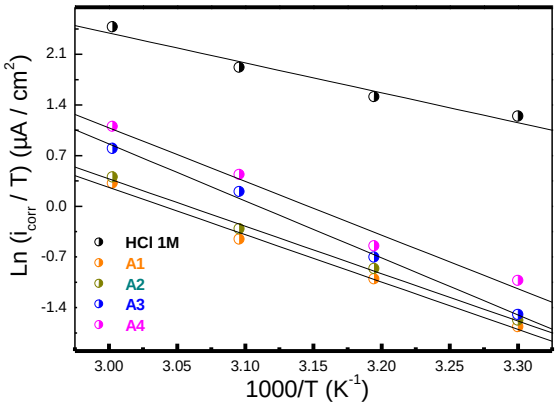


Figure. V.7 : Diagramme d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-3}M des inhibiteurs dans HCl 1M à différentes

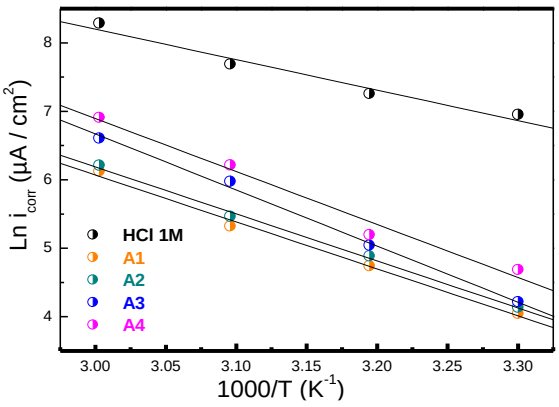


Figure. V.8 : Diagramme d'Arrhenius de ln (icorr /T) en fonction de $1000/T$ avec et sans 10^{-3}M des inhibiteurs.

Tableau.V.5 : Grandeurs thermodynamiques de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition d'inhibiteurs A1, A2, A3 et A4 à 10^{-3} M.

Milieu	$\mathbf{E_a}$ **(kJ/mol)**	$\mathbf{\Delta H_a}$ **(kJ/mol)**	$\mathbf{\Delta S_a}$ **(J/mol. K)**	$\mathbf{E_a - \Delta H_a}$ **(kJ/mol)**
HCl 1M	37,07	34,42	-74,50	2,65
A1	57,04	54,40	-32,31	2,64
A2	57,12	54,48	-31,08	2,64
A3	68,14	65,50	-02,33	2,64
A4	64,34	61,70	-03,54	2,64

La dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur en fonction de la température a été étudiée en tenant compte de l'énergie d'activation en présence (E'a) et en absence (Ea) d'inhibiteur. D'après nos résultats (E'a $>$ Ea), l'adsorption des inhibiteurs à la surface métallique résulte des liaisons faibles de type électrostatique, sensibles à l'augmentation de la température, induisant ainsi la diminution de l'efficacité inhibitrice.

On remarque également que la valeur de l'énergie d'activation a augmenté de 37,07 KJ / molpour le témoin, à une valeur moyenne de 57,04 KJ / mol pour A1 ; de 57,12 KJ / molpour A2 ; 68,14 KJ/mol pour A3 et 64,34 KJ/mol pour A4. Cette augmentation découle selon de nombreux auteurs, de sa physisorption sur la surface de l'acier.

Les valeurs positives de ΔHa décrivent le processus endothermique de la corrosion. L'oxydation du métal dans ce cas, révèle un processus lent en présence d'inhibiteurs **[15].** De plus, les valeurs négatives des entropies (ΔSa) indiquent que le complexe activé dans l'étape de détermination de la vitesse s'analyse en une étape d'association plutôt que de dissociation, ce qui signifie qu'une diminution du désordre a lieu entre les réactifs et le complexe activé **[16].**

Par la suite, nous avons cherché à corréler les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption, de façon à confirmer l'adsorption de l'inhibiteur basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal.

II.2.3. Propriétés thermodynamiques d'adsorption

Afin de comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion, le comportement d'adsorption de l'adsorbat organique sur la surface métallique, doit être connu. Le degré de couverture en surface (θ) fait l'objet d'une évaluation à partir des résultats de mesure de comportement électrochimique de l'acier doux dans la solution agressive en présence et en absence des quatre dérivés d'indanone effectuée à 303K.

Les données ont été testées graphiquement en les adaptant à divers isothermes les plus répandus cités dans les chapitres (III et IV), afin de chercher les propriétés thermodynamiques d'adsorption des dérivés étudiés à la surface de l'acier doux dans HCl 1M.

Les représentations graphiques des différentes isothermes d'adsorption testées pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M pour les inhibiteurs A1, A2, A3 et A4 se trouvent illustrés dans la figure.V.9, et les paramètres issus à partir de ces graphes figurent dans le tableau.V.6.

Figure.V.9 : Représentation graphique des différentes isothermes d'adsorption testées pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M pour les quatre dérivés étudiés.

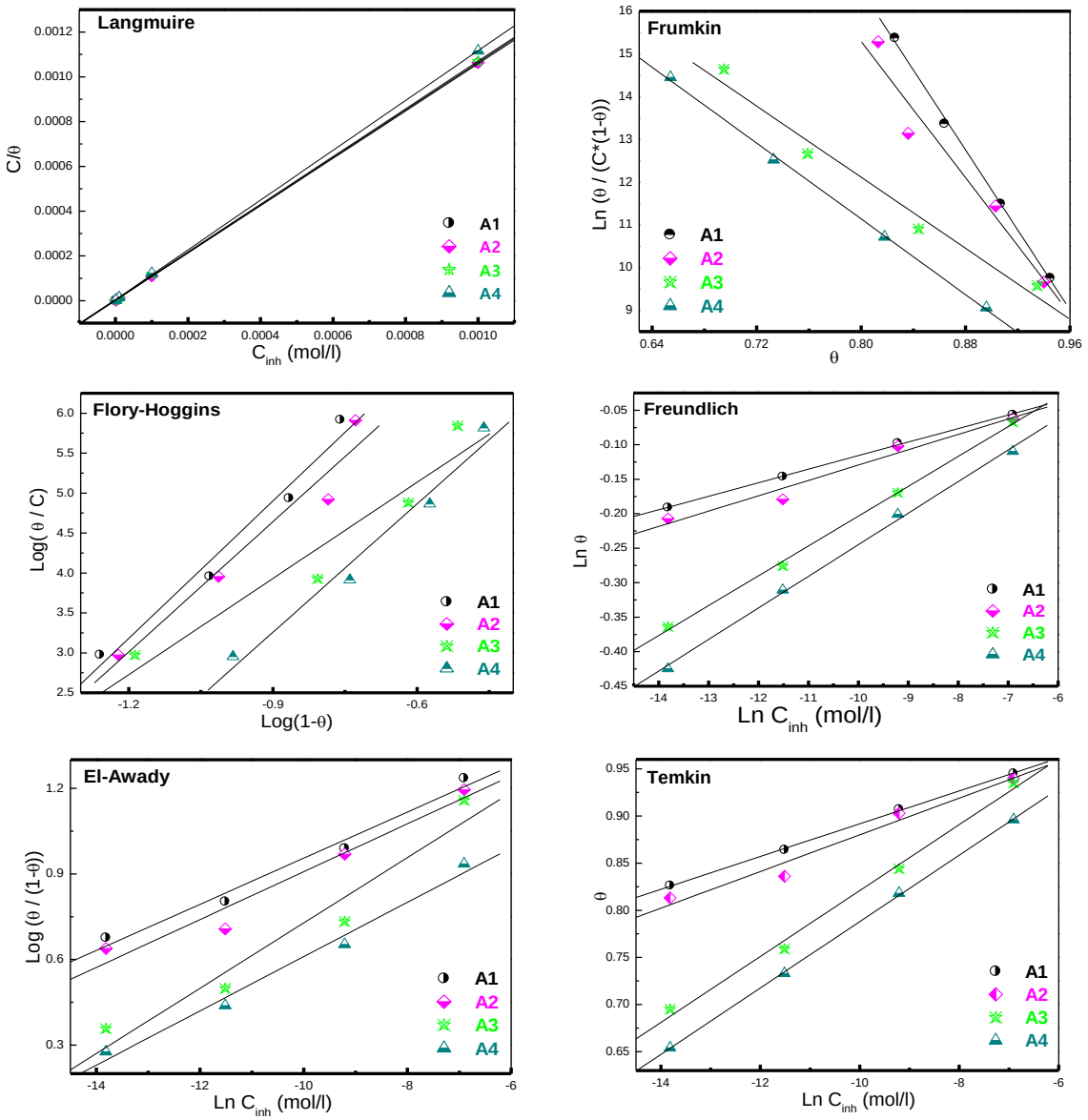


Tableau.V.6 : Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M contenant de 10^{-3}M des dérivés d'indanone.

Isothermes	Inhibiteurs	R^2	Paramètres		K_{ads}	ΔG^0_{ads}(kJ/mol)
Langmuir	A1	0,999		1,05	$5,48\times10^5$	-43,48
	A2	0,999	**Pente**	1,06	$5,18\times10^5$	-43,30
	A3	0,999		1,06	$2,12\times10^5$	-41,04
	A4	0,999		1,11	$2,25\times10^5$	-41,20
Temkin	A1	0,999		-28,78	166,74	——
	A2	0,969	**a**	-25,69	150,10	——
	A3	0,998		-14,30	022,75	——
	A4	0,997		-14,19	022,00	——

Flory-Huggins	A1	0,974	**x**	5,73	$2,34\times10^{4}$	-35,48
	A2	0,949		5,43	$1,38\times10^{4}$	-34,15
	A3	0,923		4,01	$1,88\times10^{2}$	-34,93
	A4	0,973		5,36	$3,22\times10^{4}$	-36,29
Frumkin	A1	0,999	**d**	-23,41	$3,71\times10^{-24}$	——
	A2	0,951		-19,93	$3,21\times10^{-21}$	——
	A3	0,974		-10,40	$3,22\times10^{-13}$	——
	A4	0,998		-11,08	$2,88\times10^{-13}$	——
Freundlich	A1	0,999	**z**	0,02	1,084	——
	A2	0,969		0,02	1,097	——
	A3	0,998		0,04	1,257	——
	A4	0,997		0,04	1,237	——
El-Awady	A1	0,979	**1/y**	12,36	$2,93\times10^{9}$	-65,07
	A2	0,955		11,92	$1,10\times10^{9}$	-62,60
	A3	0,944		08,73	$1,26\times10^{7}$	-51,34
	A4	0,985		10,51	$1,34\times10^{7}$	-51,49

L'analyse des différents paramètres des isothermes étudiés nous permet d'affirmer que Langmuir constitue le meilleur isotherme pour la description de type d'adsorption avec un coefficient de corrélation proche de 1, tandis que la pente s'avère supérieure à l'unité. Ce dernier ne vérifie pas l'une des hypothèses de Langmuir, selon laquelle chaque site occupe une seule molécule inhibitrice, dans ce cas non vérifié (pente supérieure à 1). Donc Langmuir comme déjà énoncé précédemment ne peut pas rendre compte de l'adsorption des inhibiteurs.

Nous constatons ensuite que la constante d'adsorption (Kads) se révèle insignifiante pour les trois isothermes {Temkin, Frumkin, Freundlich}, l'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface métallique s'avérant quant à elle très faible. Ceci nous amène à considérer l'isotherme d'El-Awady, qui se caractérise par une constante d'adsorption la plus élevée par rapport à celle de Flory-Huggins, ce qui implique une adsorption efficace et donc une meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion **[17]**.

En effet, le modèle de Flory-Huggins met en lumière qu'une molécule d'inhibiteurs peut éliminer quatre à cinq molécules d'eau. Une seule molécule des inhibiteurs étudiés occupe ainsi plusieurs sites actifs, soulignant par ce fait une contradiction pour Langmuir, ce qui confirme à nouveau que ce modèle ne s'avère pas juste.

Le calcul du coefficient d'adsorption (K_{ads}), nous permet ensuite de calculer l'énergie libre d'adsorption standard à partir de l'équation de Van't Hoff cité dans le chapitre III.

Les valeurs obtenues de ΔG^{0}_{ads}mentionnées dans le tableau.V.6 apparaissent négatives pour les quatre indanones, mettant en exergue la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Par ailleurs, les données de la littérature **[18, 19]**, indiquent que l'énergie libre d'adsorption (ΔG^{0}_{ads}) équivaut à - 40 KJ.mol^{-1} associée à l'adsorption chimique des inhibiteurs

à la surface de l'acier doux par la formation de liaisons de coordination. Le composé A1 possède la plus basse valeur de ΔG°ads montrant une forte adsorption sur la surface de l'acier, ce qui concorde avec les résultats expérimentaux. Nos résultats se situent en adéquation avec les résultats de Bentiss et al **[20].** En effet, selon ces auteurs, la diminution de l'énergie libre d'adsorption montre que 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl) 1, 3,4-thiadiazole apparait chimisorbé sur la surface métallique.

Pour compléter ces études et afin de les confirmer et visualiser la couche protectrice, nous avons analysé la surface par la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)

Notre objectif ici consiste à établir si l'inhibition découle de la formation d'un film de molécules organiques à la surface de l'acier. Pour ce faire, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des échantillons d'acier après polissage au papier abrasif puis, après 6 h d'immersion dans le milieu corrosif seul et également en présence des inhibiteurs étudiés (A1, A2, A3 et A4) à la concentration de 10^{-3} M à 303 K. Nous recourons dans le cadre de cette étude au microscope électronique à balayage JEOL 5300, les observations étant réalisées à tension accélératrice de 20 kV.

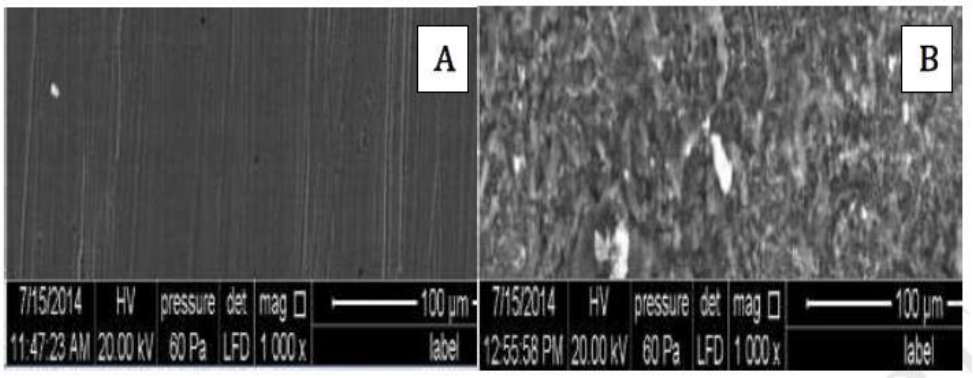


Figure.V.10 : Micrographies MEB de surface en acier doux **(A)** avant l'immersion et **(B)** après 6 h d'immersion dans une solution de HCl 1M.

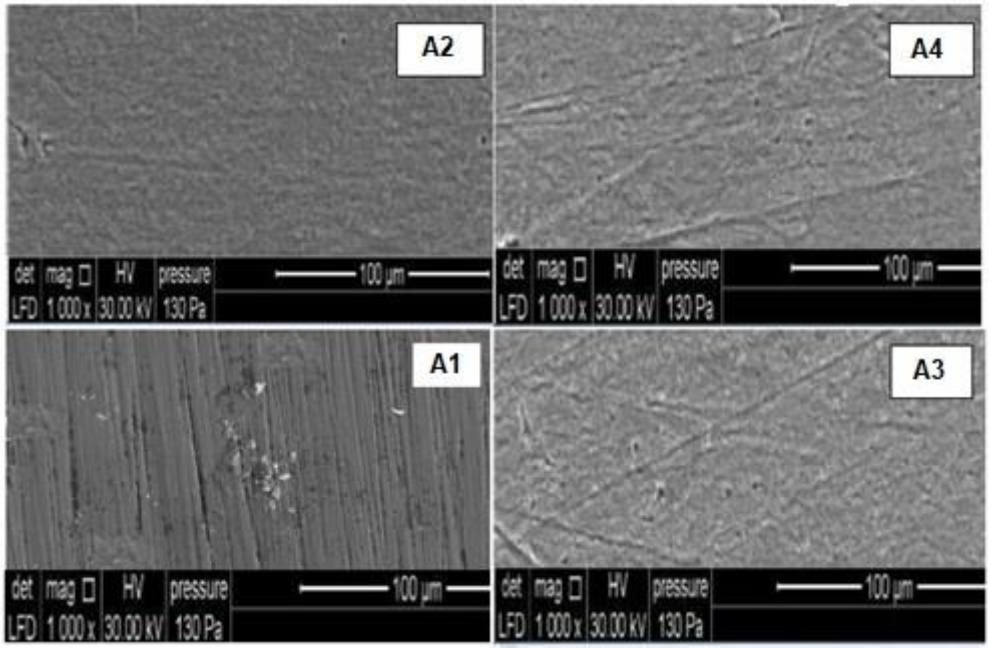


Figure.V.11 : Micrographies MEB de surface d'acier doux après 6 heures d'immersion dans une solution de HCl 1M avec 10^{-3} M d'inhibiteurs A1, A2, A3 et A4.

En premier lieu, nous constatons que la surface de l'acier après 6h d'immersion dans le milieu HCl 1M (figure.V.10) se trouve attaquée, ceci montre clairement que l'acier doux subit une corrosion en absence d'inhibiteur **[21].**En revanche, la surface de l'acier doux immergé dans HCl 1M contenant 10^{-3}M de chaque inhibiteur testé (figure.V.11) est devenue lisse et moins endommagée ce qui confirme que les dérivés d'indanone protègent la surface de l'acier doux en formant une couche protectrice adsorbée, stable et insoluble limitant l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

Nos résultats se révèlent en adéquation avec les résultats de M. Talebian et al **[22].** Ces auteurs rapportent en effet, que l'analyse des images de la surface de l'acier par le MEB en l'absence et en présence des bases de Schiff confirme la formation d'une couche adhérente insoluble sur la surface métallique.

III. La réactivité globale des dérivés d'indanone

Pour mieux approcher les résultats expérimentaux obtenus au moyen des techniques électrochimiques, nous avons orienté nos investigations vers les calculs théoriques basés sur la fonctionnelle de densité (DFT). Cette méthode établit le lien entre la structure ou les caractéristiques moléculaires et la capacité de la molécule d'inhibiteur à inhiber la corrosion des surfaces.

III.1. Structure optimisée des dérivés étudiés

Les composés étudiés ont été optimisées à leur état fondamental par DFT/B3LYP/6-31G (d, p) en phase gazeuse et aqueuse. Le recours à cette méthode et cette base semblent constituer l'approche la plus appropriée pour notre étude.

Le logiciel de Marvinskitsch, met en lumière que les dérivés d'indanone se présentent sous forme neutre à pH acide. Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons de nous focaliser sur les formes neutres à l'état gazeux et en présence de solvant. L'objectif pour suivi ici consiste à extraire les paramètres quantiques globaux et locaux (les indices de Fukui), pour déterminer la réactivité de ces molécules vis-à-vis de la surface métallique.

Les structures optimisées des différentes molécules des inhibiteurs étudiés sont représentées sur la figure V.12, et l'énergie totale correspondant à chaque composé se trouve regroupée dans le tableau. V.7.

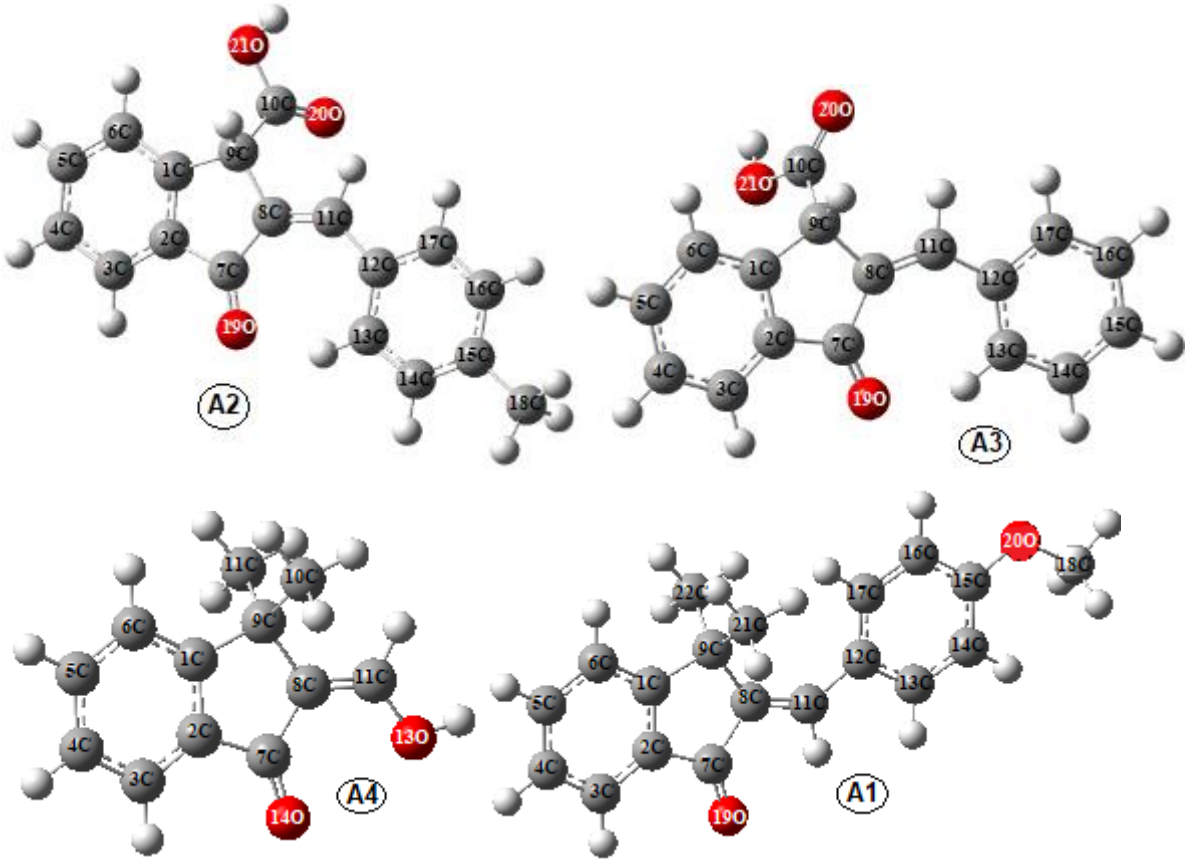


Figure.V.12 : Structures Optimisés des dérivés d'indanones (A1, A2, A3 et A4) pour l'état neutre en phase gazeuse.

III.2. Les paramètres chimiques quantiques des dérivés d'indanone

Dans le but de corréler les efficacités inhibitrices calculées expérimentalement avec les propriétés électroniques des molécules étudiées et d'interpréter leur mode d'adsorption à la surface du métal, nous avons calculé un certain nombre de descripteurs électroniques intrinsèques globaux, au moyen du programme Gaussian 09 **[23].** Les résultats obtenus se trouvent retranscrits dans le tableau.V.7.

Tableau.V.7 : Paramètres chimiques quantiques des molécules à base d'indanone en phase gazeuse et aqueuse calculés en utilisant l'approche $\mathbf{DFT/B3LYP/6-31G\,(d,p)}$.

Descripteur	Phase	A1	A2	A3	A4
$\mathbf{E_T}$ **(a.u)**	G	-885,33	-920,06	-880,74	-614,93
	A	-885,34	-920,07	-880,75	-614,97
$\mathbf{E_{HOMO}}$ **(eV)**	G	-5,731	-6,036	-6,269	-6,112
	A	-5,844	-6,226	-6,415	-6,395
$\mathbf{E_{LUMO}}$ **(eV)**	G	-1,837	-2,147	-2,270	-1,470
	A	-2,101	-2,384	-2,441	-1,737
$\Delta\boldsymbol{E_{Gap}}$ **(eV)**	G	3,894	3,889	4,001	4,642
	A	3,743	3,842	3,974	4,658
$\mu(\boldsymbol{D})$	G	3,478	2,756	1,662	4,340
	A	4,904	4,263	2,404	6,095
PI (eV)	G	5,731	6,036	6,269	6,112
	A	5,844	6,226	6,415	6,395
AE (eV)	G	1,837	2,147	2,270	1,469
	A	2,101	2,384	2,441	1,737
$\boldsymbol{\chi}$ **(eV)**	G	3,784	4,092	4,268	3,790
	A	3,972	4,305	4,428	4,066
$\boldsymbol{\eta}$ **(eV)**	G	1,948	1,943	2,000	2,321
	A	1,871	1,921	1,987	2,329
$\boldsymbol{\sigma}$ $(\mathbf{eV^{-1}})$	G	0,513	0,514	0,491	0,431
	A	0,534	0,520	0,503	0,429
$\Delta\mathbf{N}$	G	0,825	0,748	0,683	0,691
	A	0,809	0,701	0,647	0,621
EI (%)		**93,00**	**92,00**	**91,00**	**90,00**

La stabilité des composés étudiés suit l'ordre : $E_T(A2) < E_T(A1) < E_T(A3) < E_T(A4)$, la molécule A2 se révélant donc la plus stable. Autrement dit, elle correspond à l'énergie totale la plus basse.

Selon plusieurs études, plus E_{HOMO} augmente plus la molécule témoigne d'une capacité de donner des électrons à un accepteur ayant une faible énergie moléculaire vide. Au contraire une valeur inférieure d'E_{LUMO} suggère la capacité d'une molécule à accepter facilement des

électrons **[24].** Par conséquent, l'adsorption dépend principalement des valeurs d'E_{HOMO} et d'E_{LUMO}.

Dans la présente étude, les calculs théoriques révèlent que l'E_{HOMO} de ces dérivés augmente dans l'ordre suivant :E_{HOMO} (A3) < E_{HOMO} (A4) < E_{HOMO} (A2) < E_{HOMO} (A1). Ceci indique que la molécule A1 dispose de la capacité la plus élevée à donner les électrons à l'orbital d vide de métal, ce que nous pouvons associer à une meilleure efficacité d'inhibition (93%) **[25].** La substitution de l'hydrogène dans le composé A3 par le groupe méthyle dans le composé A2 conduit à l'augmentation de la valeur de l'E_{HOMO} de (-6,269 eV) à (-6,036 eV), ce qui permet d'augmenter sa capacité de donner les électrons, et par conséquent l'inhibition efficace de la corrosion. Pareillement, la substitution du groupe méthyle dans l'inhibiteur A2 par le groupe méthoxy OCH_3 dans A1 améliore E_{HOMO} influençant ainsi l'efficacité inhibitrice.

Nos résultats corroborent les résultats des études expérimentales, tandis que l'efficacité inhibitrice ne garde pas la même tendance des énergies HOMO. Concernant l'énergie LUMO, aucune relation claire n'a été objectivée entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion et l'E_{LUMO}.

La différence d'énergie représente l'un des descripteurs les plus importants pour la réactivité de la molécule inhibitrice. Les résultats mettent en lumière que les inhibiteurs A1 et A2 possèdent les gaps énergétiques les plus faibles (3,889 eV et 3,894 eV respectivement). Cela implique que ces deux inhibiteurs peuvent s'adsorber facilement sur la surface métallique, ce qui justifie leur haut rendement. La même tendance est enregistrée en présence de solvant.

Le moment dipolaire constitue une mesure de la polarité de liaison pour les molécules. En l'espèce, le moment dipolaire pour les dérivés étudiés s'avère plus élevé que (μ_{H2O}=1,88 D), ce qui indique probablement d'une part, une forte interaction dipôle-dipôle entre les molécules de l'inhibiteur lui-même, et d'autre part entre l'inhibiteur et la surface métallique. Il apparait clairement que l'inhibiteur A4 révèle un moment dipolaire le plus élevé (4,340 D), ce qui suggère la plus forte adsorption sur la surface **[26].** L'étude expérimentale quant à elle, montre que ce composé s'avère le moins efficace, donc aucune corrélation significative ne transparait entre ce descripteur et l'efficacité inhibitrice.

En général, la dureté globale (**η**) révèle la capacité d'accepter des électrons. Plus leurs valeurs s'avèrent faibles, plus leurs capacités à donner des électrons apparaissent élevées. Nous constatons que les inhibiteurs A1 et A2 disposent des valeurs de dureté les plus faibles (1,943 eV et 1,948 eV) par rapport à A3 et A4, et les valeurs de la mollesse (**σ**) la plus élevée (0,514 eV et 0,513 eV), ce qui confirme que son efficacité d'inhibition constitue la plus élevée.

III.3. Distribution des densités électroniques des orbitales frontalières HOMO et LUMO

L'analyse des orbitales HOMO et LUMO s'avère utile pour prédire les centres d'adsorption de la molécule responsable de l'interaction avec la surface du métal. Nous présentons les distributions des densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des dérivés d'indanone à l'état neutre dans la phase gazeuse et en présence de solvant à l'aide de jeu de base B3LYP / 6-31G (d, p) dans la figure V.13.

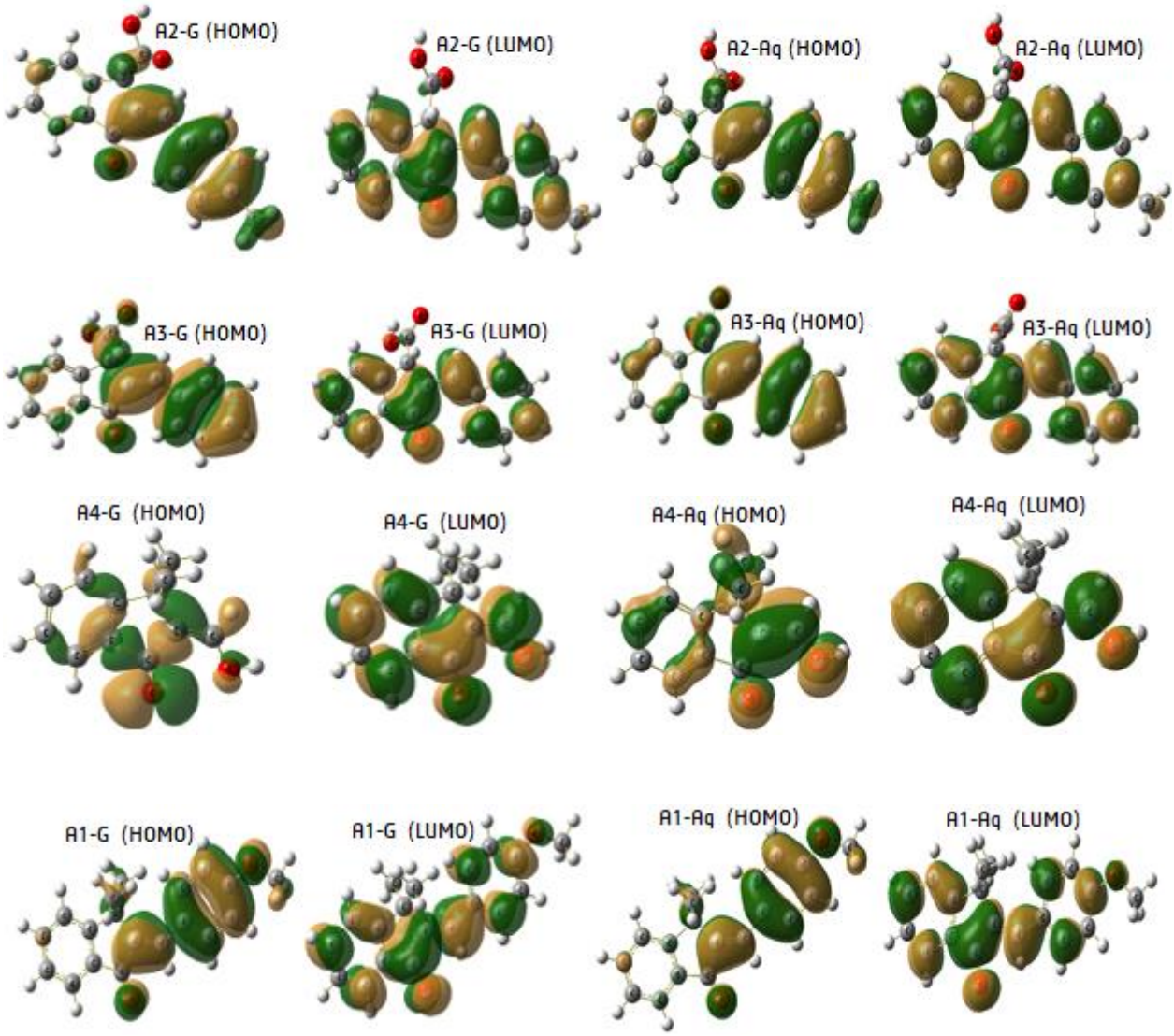


Figure.V.13 : Répartition des densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des dérivés d'indanone en phase gazeux (G) et aqueuse (Aq).

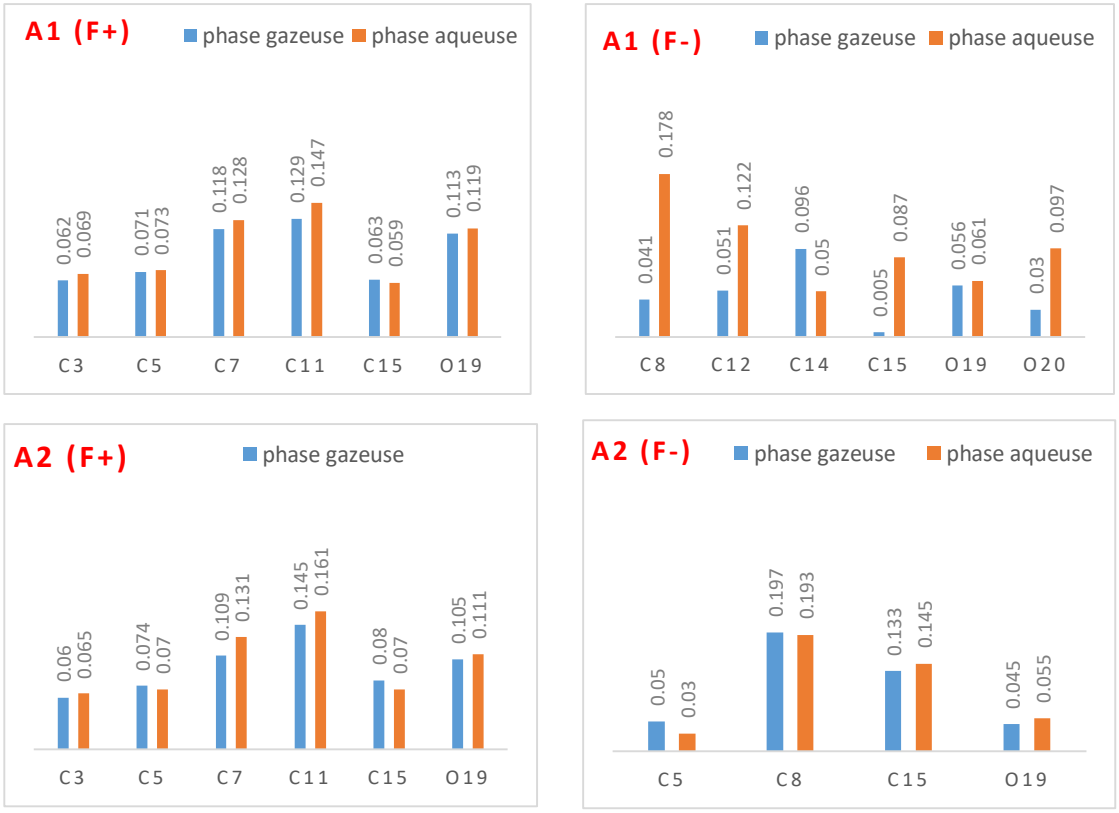
On constate que la densité électronique de l'emplacement des orbitales HOMO et LUMO se trouve distribuée presque sur l'ensemble des molécules testées. Ceci découle de la présence

de plusieurs groupements donneurs d'électrons comme l'acide carboxylique dans les composés A2 et A3, le méthyle dans les composés A1 et A4, ainsi que la présence des atomes d'oxygène. Il en résulte donc que l'orbitale d, inoccupée de l'atome de Fer peut accepter des électrons à partir de ces groupes pour former des liaisons de coordination. Sur la base de ces résultats on constate que la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO joue le double rôle de donneur et d'accepteur d'électrons.

III.4. Etude des descripteurs de la sélectivité (les indices de Fukui)

Les études de chimie quantique fournissent également des informations sur les paramètres de sélectivité moléculaire, qui incluent les fonctions de Fukui. Lorsqu'un atome d'une molécule a tendance à donner un électron ou une paire d'électrons, on dit que cette molécule possède un caractère nucléophile, tandis que celle qui a tendance à accepter des électrons revêt un caractère électrophile. Afin de connaitre les sites les plus sensibles à l'attaque électrophile ou nucléophile, nous avons calculé les descripteurs de selectivité (f^{k-}et f^{k+}) de tous les atomes (à l'exception de ceux des atomes d'hydrogène).

La figure V.14 représente les indices de Fukui les plus signifiants pour les quatre dérivés d'indanone.



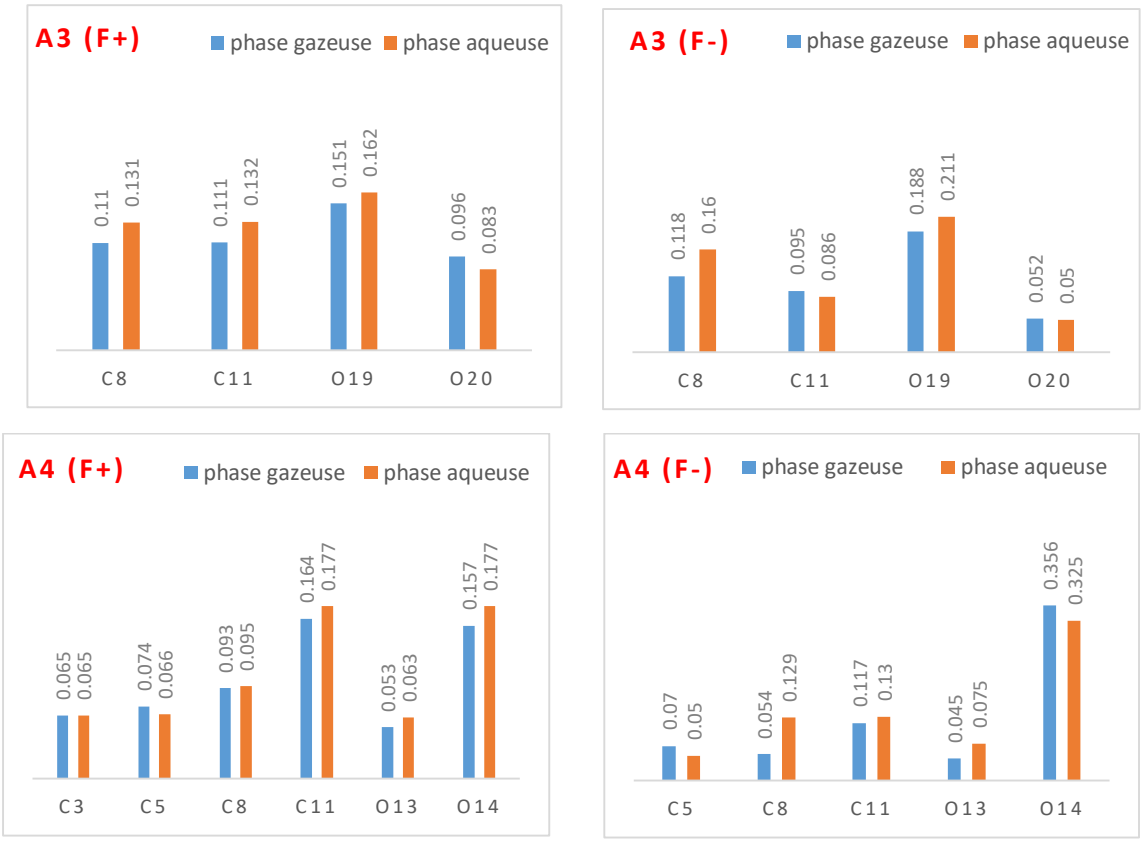


Figure.V.14 : Valeurs des indices de Fukui des dérivés d'indanones à l'état isolé **(**bleu**)** et en solution (orange) calculés au niveau DFT (B3LYP) /6-31G (d, p).

On constate que les atomes (C_3, C_7, C_{11}), (C_3) et (C_3, C_5, C_7, C_{11}) des composés A1, A2 et A4 respectivement possèdent des valeurs élevées de f^{k+} indiquant que ces atomes s'avèrent disponibles pour accepter des électrons de la surface du métal (attaque nucléophile). D'autre part, les atomes C_8, C_{12}, C_{14} et O_{20} de la molécule A1 possèdent des valeurs élevées de f^{k-}, ce qui signifie qu'ils donnent des électrons au niveau de l'orbital vide de Fer (attaque électrophile). En revanche, les atomes (C_5, C_{15}, C_{19}) ; (C_5, C_8, C_{11}, O_{13}, O_{14}) ; (C_8, C_{11}, O_{19}, O_{20}) et (C_{15}, O_{19}) des composés A2, A4, A3 et A1 respectivement, possèdent des valeurs élevées pour les deux descripteurs de sélectivité f^{k+} et f^{k-}, ce qui indique que ces sites peuvent présenter un double comportement de réactivité vis-à-vis des attaques nucléophiles et électrophiles. Nous constatons également que la substitution de groupe méthyle dans la molécule A2 par un groupe de méthoxy dans la molécule A1 augmente les valeurs de f^{k+} concernant les sites qui se révèlent semblables à ces deux molécules. Cela implique donc que la molécule A1 accepte mieux les électrons que la molécule A2. Ces constatations se trouvent en accord avec l'étude expérimentale.

En guise de résumé, les distributions de densité électronique d'HOMO et d'LUMO sur chaque inhibiteur s'avèrent relativement compatibles avec les atomes qui présentent de plus grandes valeurs de fonctions de Fukui nucléophiles et électrophiles, ce qui démontre que ces atomes actifs jouent un rôle important dans l'interaction avec la surface du fer.

IV. Corrélation entre structure moléculaire et l'activité anticorrosion

IV.1. Introduction

Le travail décrit dans ce chapitre consiste à étudier les corrélations possibles entre l'efficacité inhibitrice des composés organiques étudiés, et leurs structures moléculaires. Parmi les méthodes utilisées pour modéliser l'activité anticorrosion avec la structure moléculaire, nous recourons à la relation quantitative structure-activité QSAR (pour Quantitative Structure-Activity Relationship) **[27].**

Une relation QSAR renvoie à un modèle ou une formule mathématique qui permet de relier, d'une manière quantitative, la structure d'une molécule à une propriété ou à une activité donnée. Dans la présente étude nous avons corrélé les descripteurs moléculaires qui sont déterminés à l'aide de la mécanique quantique à savoir E_{HOMO}, E_{LUMO} et le moment dipolaire (μ) par l'efficacité inhibitrice. La littérature justifie l'utilité de cette approche pour corréler les paramètres de chimie quantique et les paramètres descriptifs de la réactivité des molécules organiques avec leurs pouvoirs inhibiteurs, car elle permet de construire un modèle QSAR et de tester la qualité de ce dernier.

La qualité du modèle dépend de l'ajustement et de la capacité de prévision. L'application du QSAR dans l'étude de quelques inhibiteurs organiques de la corrosion des métaux en milieu acide a été réalisée par Growcock et al **[28],** Abdul-Ahad et Al-Madfai **[29].** Ces auteurs démontrent l'intérêt de cette approche pour corréler les paramètres de chimie quantique et les paramètres descriptifs de la réactivité des molécules étudiées avec leurs pouvoirs inhibiteurs.

Les valeurs des descripteurs quantiques calculées par la méthode DFT et les valeurs de l'efficacité inhibitrice à partir des mesures des techniques électrochimiques de l'impédance (SIE), figurent dans le tableau.V.8.

Tableau. V. 8 : Paramètres chimiques quantiques des dérivés d'indanone, en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP/ 6-31G (d, p).

Inhibiteurs	Ci	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	I	A	χ	η	σ	ΔN	EI%
A1	10^{-3}	-5,73	-1,84	3,89	3,48	5,73	1,84	3,78	1,95	0,51	0,82	**93**
	10^{-4}	-5,73	-1,84	3,89	3,48	5,73	1,84	3,78	1,95	0,51	0,82	89
	10^{-5}	-5,73	-1,84	3,89	3,48	5,73	1,84	3,78	1,95	0,51	0,82	78
	10^{-6}	-5,73	-1,84	3,89	3,48	5,73	1,84	3,78	1,95	0,51	0,82	75
A2	10^{-3}	-6,04	-2,15	3,88	2,76	6,04	2,15	4,09	1,94	0,51	0,75	**92**
	10^{-4}	-6,04	-2,15	3,88	2,76	6,04	2,15	4,09	1,94	0,51	0,75	88
	10^{-5}	-6,04	-2,15	3,89	2,76	6,04	2,15	4,09	1,94	0,51	0,75	76
	10^{-6}	-6,04	-2,15	3,89	2,76	6,04	2,15	4,09	1,94	0,51	0,75	72
A3	10^{-3}	-6,27	-2,27	4,00	1,66	6,27	2,27	4,27	2,00	0,49	0,68	**91**
	10^{-4}	-6,27	-2,27	4,00	1,66	6,27	2,27	4,27	2,00	0,49	0,68	87
	10^{-5}	-6,27	-2,27	4,00	1,66	6,27	2,27	4,27	2,00	0,49	0,68	75
	10^{-6}	-6,27	-2,27	4,00	1,66	6,27	2,27	4,27	2,00	0,49	0,68	72
A4	10^{-3}	-6,11	-1,47	4,64	4,34	6,11	1,47	3,79	2,32	0,43	0,69	**90**
	10^{-4}	-6,11	-1,47	4,64	4,34	6,11	1,47	3,79	2,32	0,43	0,69	86
	10^{-5}	-6,11	-1,47	4,64	4,34	6,11	1,47	3,79	2,32	0,43	0,69	75
	10^{-6}	-6,11	-1,47	4,64	4,34	6,11	1,47	3,79	2,32	0,43	0,69	71

IV.2. Corrélation entre les descripteurs électroniques

Pour obtenir un modèle mathématique acceptable par la méthode choisie, il s'avère nécessaire de sélectionner les descripteurs moléculaires les plus pertinents afin de déterminer la relation structure-activité adéquate.

Il convient pour ce faire d'établir la matrice de corrélation afin de vérifier les colinéarités des descripteurs choisis, les résultats obtenus se trouvent illustrés dans le tableau. V.9.

Tableau. V.9 : Matrice de Corrélation entre les descripteurs chimiques quantiques obtenus.

Variables	Ci	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	PI	AE	χ	η	σ	ΔN	EI%

Ci	1											
E_{HOMO}	0,00	1										
E_{LUMO}	0,00	0,29	1									
ΔE	0,00	-0,33	0,80	1								
μ	0,00	0,46	0,96	0,66	1							
I	0,00	-1,00	-0,29	0,33	-0,46	1						
A	0,00	-0,29	-1,00	-0,80	-0,96	0,29	1					
χ	0,00	-0,69	-0,89	-0,44	-0,94	0,69	0,89	1				
η	0,00	-0,33	0,80	0,99	0,66	0,33	-0,80	-0,45	1			
σ	0,00	0,43	-0,73	-0,99	-0,56	-0,43	0,73	0,35	-0,99	1		
ΔN	0,00	0,96	0,04	-0,56	0,22	-0,96	-0,04	-0,49	-0,56	0,64	1	
EI%	0,76	0,10	-0,05	-0,12	-0,02	-0,11	0,05	-0,02	-0,12	0,12	0,13	1

La matrice de corrélation obtenue, met en exergue une forte corrélation entre (ΔN et E_{LUMO}), (μ et E_{LUMO}), (I et E_{HOMO}), (A et E_{LUMO}), (A et μ), (χ et E_{LUMO}), (χ et μ), (χ et A), (η et E_{LUMO}), (η et ΔE), (η et A), (σ et ΔE), (σ et η), (ΔN et E_{HOMO}) et (ΔN et I). Il s'avère donc nécessaire d'éliminer ceux qui apparaissent redondants, et ceux pour lesquels les effets explicatifs sur l'activité anticorrosion semblent négligeables. Par suite, les différents calculs opérés ont permis d'éliminer les variables ΔE, I, A, X, η, σ et ΔN.

IV. 3. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anticorrosion

IV.3.1. Les modèles utilisés

Afin de corréler l'efficacité inhibitrice d'une série de composés organiques avec leurs structures moléculaires, plusieurs modèles QSAR sont proposés dans la littérature **[30, 31].** Ainsi dans le présent travail, nous portons notre choix sur deux modèles de régression QSAR :

- **Modèle de régression linéaire multiple MLR** : il s'agit d'un modèle linéaire multidimensionnel qui relie l'efficacité d'inhibition aux paramètres chimiques quantiques des molécules étudiées. Il se traduit par l'équation V.3 :

$$\mathbf{EI_{Cal}\ \%} = a_0 + \sum_i^n a_i x_i \qquad \text{(V.3)}$$

- **Modèle de régression polynomiale multiple (MPR)** : cela renvoie à un polynôme quadratique homogène de second degré avec plusieurs variables. Son équation (IV.4) générale prend la forme suivante :

$$\mathbf{EI_{cal}}\% = \mathbf{a_0} + \sum_i^n \mathbf{a_i x_i} + \sum_i^n \mathbf{b_i x_i^2} \qquad \text{(V.4)}$$

Où, $\mathbf{EI}_{cal}$: L'efficacité inhibitrice calculée ; $\boldsymbol{a_0}$: La constante de la régression ;

$\mathbf{a_i}$ et b_i : représentent les coefficients de régression,

$\mathbf{x_i}$: représentent les variables dépendantes (descripteurs).

Tous les calculs de la régression linéaire et quadratique ont été effectués par la méthode de moindres carrés moyennant le programme XLSTAT (**version 2015**).

L'évaluation expérimentale du pouvoir inhibiteur des molécules étudiées a été réalisée à partir des mesures des techniques électrochimiques de l'impédance (SIE), et la proche QSAR a été effectuée sur quatre dérivés d'indanone, chacun participant par la voie de quatre concentrations. Ainsi nous avons procédé à 16 observations afin de mener l'étude QSAR (les structures sur la figure. V.1).

IV.3.1.1. Modèle de la régression linéaire multiple (MLR)

La corrélation entre l'efficacité inhibitrice et les descripteurs quantiques en utilisant le modèle de régression linéaire multiple (MLR) se traduit par l'équation suivante :

$$\mathrm{EIcal\%} = 111{,}550 + 14623 \times \mathrm{Ci} + 5{,}884 \times \mathrm{EHOMO} - 1{,}478 \times \mathrm{ELUMO} - 0{,}296 \times \mu \qquad (V.5)$$

Les paramètres statistiques extraits par ce modèle sont les suivants :

N=16 **R^2= 0,604** ; **R^2_{adj}= 0,460** ; **MSE = 36, 88**

F_{obs} = 4, 20 ; **F_{stat} = 3, 36** ; **P = 0, 02** **SD = 7, 32**

Où : **N** : nombre de composés, **R^2 :** est le coefficient de détermination, **R_{adj}^2 :** est le coefficient de détermination ajusté, MSE l'erreur quadratique moyenne, **SD** : est l'erreur standard de l'estimation, **F :** est le statistique de Fisher.

Les coefficients statistiques correspondants indiquent que l'équation établie possède un faible pouvoir d'explication et de prédiction de l'activité anticorrosion à partir de la structure moléculaire des dérivés étudiés. Ce qui se traduit par des valeurs faibles des coefficients de détermination R^2 et de détermination ajusté R^2_{adj} , ainsi que des valeurs élevées de l'erreur quadratique moyenne (MSE) et la déviation standard SD, en dépit de valeurs acceptables de F-ficher et de la p-value. Ce modèle est donc écarté. La faible prédiction de ce modèle se trouve justifiée à travers la courbe de régression lors de la corrélation entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice mesurée et celles calculées par ce module.

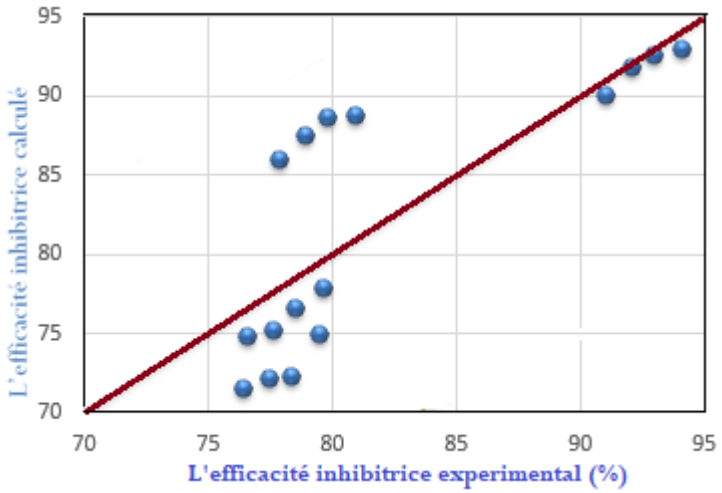


Figure. V. 15 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice expérimentale et prédite

L'analyse de la figure V.15 montre une grande dispersion entre les valeurs de l'activité anticorrosion calculées et celles expérimentales autour de droite d'ajustement. Les résultats statistiques obtenus montrent que le modèle MLR est écarté. Donc nous nous sommes mis à la recherche d'autres modèles, dans l'optique de rapprocher les résultats expérimentaux à ceux théoriques, et de mieux prédire la propriété inhibitrice de la corrosion à partir des structures moléculaires des inhibiteurs étudiés.

IV.3.1.2. Modèle de la régression polynomiale multiple (MPR)

Devant cet état de fait, nous avons entrepris d'essayer la régression polynomiale multiple, afin de trouver un modèle mathématique décrivant mieux la relation entre l'activité inhibitrice de corrosion des molécules testées et leurs structures moléculaires. Dans ce cas, l'équation de régression polynomiale multiple obtenue revêt la forme suivante :

$$EI_{cal\%} = 107{,}019 + 156848 \times Ci + 5{,}884 \times E_{HOMO} - 1{,}478 \times E_{LUMO} - 0{,}296 \times \mu - 1385 \times 10^5 \times Ci^2 \quad (V.6)$$

Les caractéristiques statistiques de cette équation sont :

N=16 $R^2 = 0,99$; $R^2_{adj} = 0,95$; **MSE = 3, 73**

$F_{obs} = 25$; $F_{stat} = 8,74$; **P < 0, 0001** **SD = 4, 46**

L'analyse des caractéristiques statistiques du modèle de régression non linéaire vérifie tous les critères de la validité du model QSAR. Ainsi :

- Le coefficient de détermination atteignant $R^2 = 0,99$ indique que les descripteurs sélectionnés peuvent expliquer 99% des résultats obtenus par ce module.

- L'erreur quadratique moyenne (MSE) s'avérant faible, cela nous permet d'affirmer que le modèle obtenu se révèle fiable.
- La valeur de P étant inférieure à 0,0001 cela montre que l'équation de régression apparait statistiquement significative.

La corrélation entre les valeurs prédites par le modèle et observées se trouve illustrée dans la figure V.16.

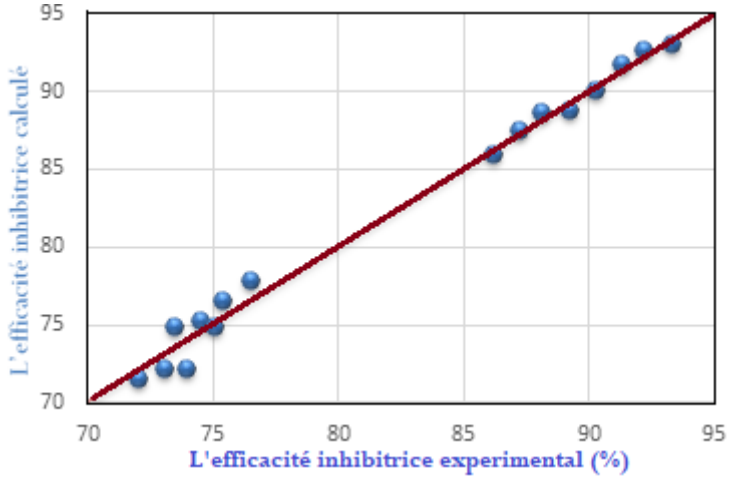


Figure.V.16 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice expérimentale et prédite

L'analyse de la figure.V.16 met en lumière une faible dispersion autour de la droite d'ajustement, ce qui traduit la faiblesse des erreurs entres les valeurs de l'activité inhibitrice expérimentale et celle prédite par ce module.

Par conséquent, la robustesse du modèle étudié (MPR) au niveau de l'explication et de la prédiction de l'activité anticorrosion peut être exploitée pour prédire les efficacités inhibitrices de corrosion d'autres composés de la même famille dont la synthèse où l'étude expérimentale ne sont pas encore réalisés. Dans notre cas, les résultats obtenus indiquent que ce modèle, peut s'appliquer avec succès pour prédire l'activité inhibitrice de cette série de molécules.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice de corrosion (Ecal %) calculées à partir des Eqs.V.5-6 citées auparavant à l'aide des modèles MLR et MPR, accompagnées des valeurs des erreurs résiduelles (RE) figurent dans le tableau V.10.

Tableau. V.10 : Valeurs **de EI_{cal} (%)** et l'erreur résiduelle pour les deux modèles (Regression linéaire polynomial) et la (Regression linéaire multiple).

Résultats Expérimentaux			EI_{cal} (%)		**Erreurs Résiduel (RE)**	
Inhibiteurs	C_{inh} (M)	E_{exp} (%)	MLR	MPR	MLR	MPR

A1	10^{-3}	75	79	75	-4,675	-0,286
	10^{-4}	78	79	76	-1,867	1,255
	10^{-5}	89	81	89	7,757	-0,549
	10^{-6}	93	94	93	-1,214	-0,419
A2	10^{-3}	72	78	74	-6,243	-1,854
	10^{-4}	76	78	75	-2,004	1,118
	10^{-5}	88	80	88	8,709	0,403
	10^{-6}	92	93	92	-0,461	0,333
A3	10^{-3}	72	77	73	-5,488	-1,099
	10^{-4}	75	78	74	-2,519	0,603
	10^{-5}	87	79	87	8,414	0,107
	10^{-6}	91	92	91	-0,406	0,388
A4	10^{-3}	71	76	72	-5,015	-0,626
	10^{-4}	75	77	73	-1,807	1,315
	10^{-5}	86	78	86	7,917	-0,389
	10^{-6}	90	91	90	-1,094	-0,299

Une première comparaison des valeurs des caractéristiques statistiques des deux modèles, en particulier le coefficient de détermination R^2, le coefficient de détermination ajusté R^2adj et l'écart-type montre que le modèle de la régression polynomiale multiple (RPM) se révèle très satisfaisant par rapport au modèle linéaire multiple (RLM), ce dernier ne vérifiant pas les critères d'un bon modèle. Cela implique qu'il existe une très bonne corrélation entre l'efficacité d'inhibition et la structure moléculaire. En effet, les paramètres sélectionnés possèdent des coefficients de régression significatifs et contribuent fortement à expliquer le modèle de régression polynomiale multiple.

Références Bibliographiques

[1] N. P**.** Udhayakala, T.V. Rajendiran, S. Gunasekaran,'' Theoretical evaluation on the efficiencies of some Flavonoids as corrosion inhibitors on Copper ''. Chem.J.Biol. Phys. SCI.A. 2 **(2012)**1151- 1165.

[2] P. Singh., A. Singh, M.A. Quraishi.'' brilliant yellow 3G-P by nanosized ZnO catalyst under simulated solar light '', Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 60 **(2016)** 588–601.

[3] P. Singh, V. Srivastava, M.A. Quraishi. '' Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies''. J. Mol Liq. 216 **(2016)**164–173.

[4] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi,''Acenaphtho [1, 2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H_2SO_4''. Corrosion Science 52 **(2010)**923–926.

[5] S. Rengamani, S. Muralidharan, M. AnduKulandainathan, S. Venkatakrishna,'' Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions''. J. Appl.Electrochem. 24 **(1994)**355-360.

[6] K.F. Khaled, S.S. Abdel-Rehim, G.B. Sakr, '' On the corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions, Part I: Electrochemical DC and AC studies''. Arabian Journal of Chemistry, 5 **(2012)** 213-218.

[7] F. El-Hajjaji, M. Messali, A. Aljuhani, et al, 'Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-cysteine methyl ester hydrochloride'' Journal of Molecular Liquids. 249 **(2018)** 997–1008.

[8] F. El-Hajjaji, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, et al, ''Comparative Study of Novel N-Substituted Quinoxaline Derivatives towards Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid: Part 1''. J. Mater. Environ. Sci. 5 **(2014)** 255-262.

[9] Y. EL Aoufir, H. Lgaz, H. Bourazmi, Y. Kerroum, et al,''Quinoxaline Derivatives as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Hydrochloridric Acid Media: Electrochemical, DFT and Monte Carlo simulations studies''. 7 **(2016)**4330-4347.

[10] A. Ghazoui, N. Benchat, F. El-Hajjaji, M. Taleb, et al,'' The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl''. Journal of Alloys and Compounds. 693 **(2016)**510-517.

[11] A. BOUOIDINA, F. EL-HAJJAJI, M. DRISSI, M. TALEB et al,'' Towards a Deeper Understanding of the Anticorrosive Properties of Hydrazine Derivatives in Acid Medium: Experimental, DFT and MD Simulation Assessment''. Metall and Mat Trans A 49 **(2018)**5180–5191.

[12] Rahmani H, Alaoui KI, Emran KM, El Hallaoui A, Taleb M, et al,''Experimental and DFT Investigation on the Corrosion Inhibition of MildSteel by 1. 2. 3- triazole Regioisomers in 1M hydrochloric Acid Solution. Int J Electrochem Sci .14 **(2019)**985-998.

[13] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, et al,'' Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl) -benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid''. Corrosion Science, 61 **(2012)**1-9.

Références Bibliographiques

[14] Ehteram A. Noor, et al,''Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4 (-X) -styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems''. J. Mater.Chem. Phys. 110 **(2008)**145-154.

[15] P. R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph, ''Effective inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using EBIMOT, a 1, 3, 4-oxadiazole derivative bearing a 2-ethylbenzimidazole moiety: Electro analytical, computational and kinetic studies''. Egyptian Journal of Petroleum **(2017).**

[16] N. Mahato, M.M. Singh, '' Investigation of Passive Film Properties and Pitting Resistance of AISI 316 in Aqueous Ethanoic Acid Containing Chloride Ions using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)''. Portugaliae Electrochimica Acta. 29 **(2011)**233-251.

[17] X. Wang, Y. Wan, et al,''Investigation of Benzimidazole Compound as a Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution'' International Journal of Electrochemical Science, 7 **(2012)** 2403-2415.

[18] A. Dutta, S. Kr. Saha, U. Adhikari, et al, ''substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1M HCl solution: a combined experimental and theoretical approach. Corros Sci'' 123 **(2017)**256–266.

[19] P.R. Ammal, A.R. Prasad, et al,''Comparative studies on the electrochemical and physicochemical behaviour of three different benzimidazole motifs as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid''. Egyptian Journal of Petroleum, 27 **(2018)**1067-1076.

[20] F. Bentiss, M. Traisnel, et al, '' Influence of 2, 5-bis (4-dimethylaminophenyl)-1, 3, 4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media''. J. Appl. Electrochem., 31 **(2001)** 41-48.

[21] Heydari, H., Talebian, M., Salarvand, et al, "Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution." Journal of Molecular Liquids 254 **(2018)**177-187.

[22] N. Labjar, S. El Hajjaji, M. Lebrini, et al, ''enhanced corrosion resistance properties of carbon steel in hydrochloric acid medium by aminotris-(methylenephosphonic): Surface characterizationsJ. Mater. Environ. Sci., 2 **(2011)**2028-2508.

[23] M. Frisch, J.G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., ''Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT'' **(2009).**

[24] F.M. Donahue, K. Nobe.'' Theory of Organic Corrosion Inhibitors-Adsorption and Linear Free Energy Relationships''. J. Electrochem. Soc. 112 **(1965)** 886.

[25] C. Verma, M.A. Quraishi, et al,''2-Amino-5-nitro-4, 6-diarylcyclohex-1-ene-1, 3, 3-tricarbonitriles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical studies''. J Mol Liq, 212 **(2015)**804-812.

[26] E. Ech-chihbi, M.E. Belghiti, R. Salim et al, 'Experimental and computational studies on the inhibition performance of the organic compound "2-phenylimidazo [1, 2-a] pyrimidine-3-carbaldehyde" against the corrosion of carbon steel in 1M HCl solution''. Surfaces and Interfaces. 9 **(2017)** 206–217.

Références Bibliographiques

[27] C. Hansch, A. Leo, ‘’Exploring QSAR: Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology, American Chemical Society, Washington, DC **(1995)** -557.
[28] F.B. Growcock, W.W. Frenier, et al, ‘’Inhibition of steel corrosion in HCl by derivatives of cinnamaldehyde: Part II. Structure–activity correlations Structure activity correlations Corrosion (USA) 45 **(1989)** 1007-1015.

[29] P.G. Abdul-Ahad, et al, **‘’**P.G. Abdul-Ahad, S.H.F. Al-Madfai,’’Elucidation of Corrosion Inhibition Mechanism by Means of Calculated Electronic’ ’Indexes Corrosion, 45 **(1989)**978-980.

[30] C. Hansch, A. Leo, ‘’Exploring QSAR: Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology’’, American Chemical Society, Washington, DC **(1995).**

[31] W. R. Purcell, G. E. Bass, et al,’’ Strategy of Drug Design: A Guide to Biological Activity’’, New York, NY: John Willey & Sons, **(1973)**120.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif visé par ce travail de thèse est la contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire par des composés organiques de trois séries différentes se sont les anilines, les indanones et l'imidazopyridine. Nous avons adopté une démarche conventionnelle en se référant à la méthode de la perte de masse aussi bien qu'aux techniques électrochimiques stationnaire et transitoire.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à évaluer l'efficacité inhibitrice des composés étudiés par la méthode gravimétrique. Nous avons remarqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre au voisinage l'efficacité 90% àla concentration optimale pour chaque série étudiée. Par ailleurs l'étude des courbes de polarisation relatives aux différents composés testés a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Nous avons enregistré le caractère mixte des inhibiteurs qui agissent en même temps sur les branches anodiques en réduisant la dissolution du métal et sur la branche cathodique en diminuant la vitesse de la réduction des protons en solution pour les dérives des anilines et d'imidazopyridine, tandis que les composés A4 et A3 des indanones le déplacement du potentiel de corrosion a été détecté vers la branche anodique donc ces composes est de type mixte avec prédominance anodique, alors que les composés A2 et A1 est de type mixte.

Les spectres d'impédance électrochimique pour l'ensemble des cas étudiés montrent que plus la concentration en inhibiteur croit plus les valeurs de la résistance de transfert de charge (Rtc) augmentent au moment où celles de la capacité de la double couche diminuent, ces constatations montrent l'adsorption de ces composés par formation d'une couche protectrice. La modélisation de l'interface électrochimique a été faite au moyen des circuits électriques équivalents, pour extraire les différents paramètres électrochimiques. Les résultats montrent que le CEE proposé modélise adéquatement l'interface acier/milieu acide puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais de la valeur du facteur d'erreur χ^2. L'interface métal/solution pour les indanones sont simulés par un circuit de Randles modifié, alors les résultats expérimentaux pour les deux autres sériés sont simulés par le circuit précédente, et aussi par un circuit a deux constante de temps, à cause de l'apparition du deuxième boucle manifeste de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface, tandis que la première traduit le transfert de charge.

Egalement nous avons traité l'effet de la température sur les composés testés au moyen de la méthode gravimétrique, nous avons trouvé que les dérivés des anilines présentent des efficacités élevées même à température 60°C par rapport au dérivé d'imidazopyridine. Ce comportement a été expliqué par le fait que les anilines s'adsorbent à la surface par des liaisons très fortes de type chimique par rapport au dérivés d'imidazopyridine, par contre l'effet de la température pour les dérivés d'indanone a été traité au moyen de la méthode de Tafel, ainsi que l'analyse des résultats suive les mêmes tendances des dérivés susmentionnées, mais la méthode de tafel reste le plus appropriés concernant l'étude de l'effet de la température, à cause de la fiabilité et de reproductibilité de la méthode de Tafel.

Par ailleurs, les valeurs de l'énergie d'activation ont permis de conclure que lorsque la température augmente les énergies d'activation en présence d'inhibiteur augmentent, ce qui confirme la nature physique de l'adsorption pour toutes les séries des inhibiteurs étudiés sur la surface du métal à température élevé. Ce résultat nous laisse penser que l'élévation de la température est accompagnée par une diminution de la densité électronique autour des centres actifs des molécules inhibitrices.

Egalement, nous avons testé plusieurs isothermes afin de chercher les propriétés thermodynamiques d'adsorption des composés étudiés à la surface de l'acier dans HCl 1 M, alors les résultats obtenus montrent que les séries étudiées s'adsorbentsur la surface d'acier doux par le biais de l'isotherme d'El-Awady. Nous avons par la suite calculé la constante d'adsorption qui nous a permis de déduire les valeurs de l'énergie d'adsorption libre, qui est à son tour confirmé l'existante d'interaction chimique avec la surface, et par conséquent formation des liaisons covalentes forte.

Afin de concrétiser les résultats obtenus, cette étude devrait être suivie par destechniques d'analyse de la surface (MEB et EDX) qui permettront de donner des informations précises concernant la composition de la structure et l'organisation de la couche formée sur la surface d'acier. Ces analyses ont été faites pour les dérives d'indanone et d'imidazopyridine. Les constatations de MEB obtenu montrent que ces inhibiteurs s'adsorbent bien sur la surface par formation d'une couche adhérent stable insoluble, la technique EDX a été traité seulement pour l'imidazopyridine, et l'analyse des résultats montre quelques pics qui se caractérise les atomes de la structure des inhibiteurs, ce qui confirme les constatations obtenues expérimentalement. Nous avons aussi vérifié la formation d'un complexe Fe-inhibiteur par UV-visible par le déplacement des bandes d'absorption.

Conclusion Générale et Perspectives

Parallèlement à toutes ces mesures expérimentales, nous avons réalisé des calculs, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le jeu de base 6-31G (d, p), afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique d'une part, et d'autre part pour chercher la concordance avec les résultats expérimentaux présentés dans ce travail.

D'abord la première étape c'est l'optimisation géométrique de tous les molécules testées, pour obtenir des résultats fiables, et par la suite nous avons calculés les descripteurs chimiques locales et globales, afin de déterminer la réactivité des inhibiteurs testés contre la corrosion.

Nous avons trouvé que la majorité des paramètres calculés pour l'imidazopyridinesont en très bon accord avec les résultats expérimentaux, confirmant la fiabilité de la méthode employée, donc la DFT-B3LYP a prouvé son efficacité dans le domaine de la corrosion. Par contre nous avons remarqué qu'il y a des déviations pour quelques paramètres concernant les dérivés d'indanone et d'aniline. Cela revient à la complexité des systèmes moléculaire étudiés. Néanmoins, l'analysé de ces paramètres donne une signification important concernant la réactivité totale de ces dérivés. Egalement nous avons trouvé que les dérivés d'imidazopyridine et les anilines subissent une protonation dans le milieu acide, tandis que les dérives d'indanone ne subissent aucune protonation. Donc l'analyse des résultats obtenus montre que la protonation des inhibiteurs étudiés modifie d'une façon significative les propriétés chimiques quantiques en augmentant leurs capacités d'interagir et d'adsorber sur la surface métallique du fer en jouant plus particulièrement sur les paramètres intrinsèques des molécules étudiées. Par la suite nous avons traité les descripteurs de sélectivité pour chercher les sites possibles d'attaques nucléophiles et électrophiles. Les résultats obtenus manifestent plusieurs sites actifs localisés sur les sites riches en électrons, sur les hétéroatomes (O et N), et aussi sur les cycles aromatiques riches en liaison π pour lestrois sériés étudiées. Ces sites facilitent ainsi l'adsorption des dérivés étudiés sur la surface d'acier au moyen des liaisons covalentes fortes.

Nous avons abordé par la suite la simulation de dynamique moléculaire (SDM), cette technique a été réalisée seulement pour les dérivés d'imidazopyridine. Les résultats obtenus indiquent que tous les dérivés d'imidazopyridine étudiés (SB9a, SB14a et SB15a) sont adsorbés en mode parallèle par rapport à la surface du métal, ce qui assure les fortes interactions entre ces derniers. En plus les valeurs de l'énergie d'adsorption et de l'énergie de liaison calculées indiquent que le composé SB15a présente l'énergie d'adsorption la plus

négative et l'énergie de liaison la plus élevée et par conséquents les interactions inhibiteurs /surface les plus stables.

En perspectives, nous envisageons de :

- Etudier le pouvoir inhibiteur de ces familles de produits dans d'autres milieux acides tels que H_2SO_4, H_3PO_4, ainsi d'autre type d'acier fréquemment utilisés dans l'industrie.
- Elargir le champ d'étude, avec d'autres familles des composés, soit des composés organiques, des huiles naturelles, des extraits, etc.
- Les recherches doivent être concentrées sur la formulation des mélanges d'inhibiteurs efficaces (l'effet de synergie) dans des conditions du fonctionnement réel.
- Effectuer la caractérisation de surface par la spectroscopie des photoélectrons (XPS) pour l'ensemble des molécules étudiées, en vue de bien expliciter le mécanisme d'inhibition.
- Elargir le champ de connaissance dans l'étude quantique.

Tableau 1 : Les indices de Fukui de la forme Neutre (N), monoprotonée (P) et diprotonée (DIP) de l'inhibiteur M1 à l'état isolé (G) et en solution (A) calculées au niveau DFT (B3LYP) /6-31 G (d, p).

Inhibiteur	Atome	Forme	phase	P(N)	P(N+1)	P(N-1)	f_k^+	f_k^-	f_k^0
M1	C5	N	G	6,200	6,273	6,178	**0,073**	0,022	0,047
			A	6,353	6,497	6,167	**0,144**	0,186	0,165
		P	A	6,354	6,493	6,375	0,139	-0,021	0,059
		DIP		6,346	6,466	6,341	0,120	0,005	0,060
	C4	N	G	5,987	5,988	5,924	0,001	0,063	0,032
			A	5,967	6,088	5,915	**0,121**	0,052	0,086
		P	A	5,958	6,084	5,778	0,126	**0,180**	0,153
		DIP		5,916	6,070	5,908	0,154	0,008	0,077
	C9	N	G	5,796	5,853	5,807	**0,060**	-0,011	0,023
			A	5,691	5,739	5,793	**0,050**	-0,102	-0,027
		P	A	5,701	5,748	5,652	0,047	**0,049**	0,048
		DIP		5,692	5,761	5,689	0,069	0,003	0,034
	C8	N	G	6,277	6,304	6,195	0,027	0,082	0,054
			A	6,439	6,522	6,162	**0,083**	0,277	0,180
		P	A	6,433	6,514	6,305	0,081	**0,128**	0,104
		DIP		6,394	6,435	6,394	0,041	0	0,020
	C7	N	G	6,197	6,315	6,197	**0,118**	0	**0,060**
			A	6,330	6,537	6,195	**0,207**	0,135	**0,171**
		P	A	6,331	6,539	6,341	0,208	-0,010	0,099
		DIP		6,394	6,536	6,313	0,142	**0,081**	0,071
	C6	N	G	6,272	6,281	6,137	0,009	0,135	0,072
			A	6,433	6,423	6,122	-0,010	0,311	0,150
		P	A	6,424	6,415	6,224	-0,009	**0,200**	0,095
		DIP		6,363	6,368	6,361	0,005	0,002	0,002
	N2	N	G	6,491	6,587	6,502	**0,096**	-0,011	0,042
			A	5,889	6,085	6,493	**0,196**	-0,604	-0,204
		P	A	5,883	6,079	5,890	0,196	-0,007	0,094
		DIP		5,859	6,055	5,892	0,196	-0,033	0,098
	O3	N	G	8,400	8,584	8,373	**0,184**	0,027	**0,105**
			A	8,630	8,733	8,385	**0,103**	0,245	**0,105**
		P	A	8,631	8,732	8,621	0,101	0,010	0,055
		DIP		8,627	8,723	8,087	0,096	0,540	0,048
	O1	N	G	8,395	8,574	8,327	**0,179**	0,070	**0,123**
			A	8,641	8,735	8,371	**0,094**	0,270	**0,182**
		P	A	8,634	8,729	8,611	0,095	0,023	0,059
		DIP		8,593	8,697	8,166	0,104	0,427	0,052
	N10	N	G	7,618	7,643	7,397	0,025	0,221	**0,123**
			A	7,719	7,734	7,357	0,015	0,362	**0,188**
		P	A	7,724	7,738	7,299	0,014	**0,425**	0,219
		DIP		7,610	7,608	7,579	-0,002	0,031	-0,001
	C11	N	G	6,265	6,255	6,287	-0,01	-0,022	-0,016
			A	6,454	6,457	6,290	0,003	0,164	**0,083**
		P	A	6,457	6,460	6,463	0,003	-0,006	-0,001
		DIP		6,410	6,413	6,408	0,003	0,002	0,001
	N13	N	G	7,908	7,905	7,819	-0,003	0,089	0,043
			A	8,143	8,143	7,920	0	0,223	**0,111**
		P	A	7,877	7,877	7,874	0	0,003	0,001
		DIP		7,872	7,872	7,872	0	0	0
	C12	N	G	6,270	6,267	6,285	-0,003	-0,015	-0,009
			A	6,474	6,474	6,167	0	0,307	**0,153**
		P	A	6,417	6,419	6,390	0,002	0,027	0,014

		DIP		6,408	6,408	6,407	0	0,001	0

Tableau.III. 2 : Les indices de Fukui de la forme Neutre (N) et monoprotonée (P) de l'inhibiteur **M2** à l'état isolé (**G**) et en solution (**A**) calculées au niveau DFT (B3LYP) /6-31 G (d, p).

Inhibiteur	Atomes	Forme	Phase	P(N)	P(N+1)	P(N-1)	f_k^+	f_k^-	f_k^0
M2	**C5**	**N**	**G**	6,196	6,285	6,178	0,088	0,017	0,053
			A	6,202	6,293	6,166	0,091	0,036	0,063
		P	**A**	6,650	6,342	0,117	0,006	0,061	0
	C4	**N**	**G**	5,990	5,980	5,922	-0,010	0,068	0,029
			A	5,991	5,985	5,908	-0,006	0,082	0,038
		P	**A**	6,069	5,899	0,155	0,015	0,085	0
	C9	**N**	**G**	5,787	5,836	5,799	0,050	-0,013	0,018
			A	5,781	5,839	5,786	0,058	-0,005	0,026
		P	**A**	5,695	5,765	5,687	0,070	0,008	0,039
	C8	**N**	**G**	6,301	6,341	6,207	0,040	0,093	0,067
			A	6,300	6,339	6,174	0,039	0,126	0,082
		P	**A**	6,393	6,432	6,394	0,040	-0,001	0,019
	C7	**N**	**G**	6,186	6,300	6,190	0,114	-0,004	0,055
			A	6,182	6,285	6,187	0,103	-0,004	0,049
		P	**A**	6,319	6,536	6,306	0,217	0,013	0,115
	C6	**N**	**G**	6,282	6,288	6,143	0,005	0,139	0,072
			A	6,284	6,297	6,125	0,013	0,159	0,086
		P	**A**	6,363	6,368	6,358	0,005	0,005	0,005
	N2	**N**	**G**	6,494	6,590	6,500	0,096	-0,007	0,045
			A	6,497	6,613	6,494	0,116	0,002	0,059
		P	**A**	5,859	6,055	5,893	0,196	-0,034	0,081
	O3	**N**	**G**	8,445	8,613	8,403	0,168	0,042	0,105
			A	8,465	8,646	8,412	0,180	0,053	0,116
		P	**A**	8,626	8,723	8,100	0,097	0,526	0,311
	O1	**N**	**G**	8,393	8,569	8,312	0,176	0,081	0,128
			A	8,435	8,625	8,359	0,190	0,076	0,133
		P	**A**	8,596	8,700	8,172	0,104	0,424	0,264
	N10	**N**	**G**	7,601	7,648	7,405	0,046	0,196	0,121
			A	7,586	7,640	7,352	0,054	0,234	0,143
		P	**A**	7,613	7,612	7,586	-0,001	0,027	0,013
	C11	**N**	**G**	6,268	6,254	6,297	-0,014	-0,028	-0,021
			A	6,273	6,263	6,301	-0,009	-0,028	-0,019
		P	**A**	6,374	6,378	6,373	0,004	0,001	0,002
	C12	**N**	**G**	6,484	6,478	6,496	-0,006	-0,012	-0,009
			A	6,486	6,482	6,494	-0,003	-0,008	-0,006
		P	**A**	6,742	6,742	6,741	0	0,001	0
	C13	**N**	**G**	6,258	6,255	6,274	-0,003	-0,015	-0,009
			A	6,259	6,258	6,262	0	-0,003	-0,002
		P	**A**	6,378	6,378	6,378	0	0	0
	N14	**N**	**G**	7,902	7,903	7,807	0	0,095	0,048
			A	7,926	7,927	7,918	0	0,007	0,004
		P	**A**	7,876	7,876	7,876	0	0	0

Tableau.III.3 : Les indices de Fukui de la forme Neutre (N), et diprotonée (DIP) de l'inhibiteur **M3** à l'état isolé (**G**) et en solution (**A**) calculées au niveau DFT (B3LYP) /6-31 G (d, p).

Inhibiteur	Atome	Forme	phase	P(N)	P(N+1)	P(N-1)	fk^+	fk^-	fk^0
M3	C7	N	G	6,185	6,272	6,188	0,087	-0,003	0,042
			A	6,321	6,516	6,334	0,195	-0,013	0,091
		DIP		6,317	6,229	6,183	-0,088	0,134	0,023
	C6	N	G	6,281	6,287	6,165	0,006	0,116	0,061
			A	6,457	6,444	6,239	-0,013	0,218	0,102
		DIP	A	6,456	6,285	6,108	-0,171	0,348	0,088
	C5	N	G	6,195	6,263	6,179	0,068	0,016	0,042
			A	6,350	6,516	6,372	0,166	-0,022	0,072
		DIP	A	6,346	6,242	6,157	-0,104	0,189	0,042
	C4	N	G	5,989	5,979	5,934	-0,010	0,055	0,022
			A	5,981	6,075	5,773	0,094	0,208	0,151
		DIP	A	5,98	5,983	5,908	0,003	0,072	0,037
	C9	N	G	5,787	5,825	5,796	0,040	-0,009	0,014
			A	5,688	5,715	5,668	0,027	0,020	0,023
		DIP	A	5,685	5,815	5,774	0,130	-0,089	0,020
	C8	N	G	6,300	6,329	6,223	0,029	0,077	0,053
			A	6,461	6,568	6,311	0,107	0,150	0,128
		DIP	A	6,461	6,314	6,171	-0,147	0,290	0,071
	N2	N	G	6,493	6,571	6,498	0,078	-0,005	0,036
			A	5,890	6,096	5,904	0,206	-0,014	0,096
		DIP	A	5,896	6,552	6,491	0,656	-0,595	0,0305
	O1	N	G	8,389	8,530	8,321	0,141	0,068	0,104
			A	8,631	8,736	8,610	0,105	0,021	0,063
		DIP	A	8,637	8,519	8,348	-0,118	0,289	0,085
	O3	N	G	8,444	8,575	8,410	0,131	0,034	0,082
			A	8,641	8,744	8,628	0,103	0,013	0,058
		DIP	A	8,642	8,551	8,410	-0,091	0,232	0,070
	N10	N	G	7,607	7,643	7,451	0,036	0,156	0,096
			A	7,686	7,696	7,292	0,010	0,394	0,202
		DIP	A	7,685	7,628	7,372	-0,057	0,313	0,128
	C11	N	G	6,274	6,262	6,298	-0,012	-0,024	-0,018
			A	6,448	6,446	6,466	-0,002	-0,018	-0,010
		DIP	A	6,445	6,29	6,322	-0,155	0,123	-0,016
	C12	N	G	6,274	6,271	6,285	-0,003	-0,011	-0,007
			A	6,466	6,466	6,466	0	0	0
		DIP	A	6,414	6,274	6,283	-0,14	0,131	-0,0045
	N13	N	G	7,685	7,686	7,625	0,001	0,060	0,030
			A	7,806	7,807	7,802	0,001	0,004	0,002
		DIP	A	7,567	7,613	7,610	0,050	-0,043	0,0015
	C14	N	G	6,305	6,304	6,313	-0,001	-0,008	-0,004
			A	6,483	6,482	6,482	-0,001	0,001	0
		DIP	A	6,428	6,301	6,301	-0,127	0,127	0
	C16	N	G	6,115	6,117	6,100	0,002	0,015	0,008
			A	6,308	6,306	6,305	-0,002	0,003	0,000
		DIP	A	6,166	6,015	5,985	-0,151	0,181	0,015
	C20	N	G	6,274	6,271	6,279	-0,003	-0,005	-0,004
			A	6,445	6,443	6,443	-0,002	0,002	0
		DIP	A	6,43	6,273	6,277	-0,157	0,153	-0,002
	C21	N	G	6,066	6,093	6,044	0,027	0,022	0,024
			A	6,005	6,004	6,004	-0,001	0,001	0
		DIP	A	6,012	6,089	6,102	0,077	-0,09	-0,0065
	C22	N	G	6,237	6,237	6,242	0	-0,005	-0,002

			A	6,350	6,349	6,349	-0,001	0,001	0
		DIP	**A**	6,346	6,241	6,235	-0,105	0,111	0,003
	C26	**N**	**G**	6,224	6,252	6,207	0,028	0,017	0,022
			A	6,349	6,348	6,348	-0,001	0,001	0
		DIP	A	6,342	6,225	6,221	-0,117	0,121	0,002
	C23	**N**	**G**	6,230	6,254	6,208	0,024	0,022	0,023
			A	6,341	6,341	6,341	0	0,0003	0
		DIP	**A**	6,341	6,231	6,228	-0,11	0,113	0,0015
	C25	**N**	**G**	6,226	6,229	6,223	0,003	0,003	0,003
			A	6,341	6,340	6,340	-0,001	0,001	0
		DIP	**A**	6,341	6,231	6,227	-0,11	0,114	0,002
	C24	**N**	**G**	6,233	6,274	6,194	0,041	0,039	0,04
			A	6,359	6,358	6,358	-0,001	0,001	0
		DIP	**A**	6,355	6,233	6,224	-0,122	0,131	0,0045
	C15	**N**	**G**	5,905	5,901	5,905	-0,004	0	-0,002
			A	5,885	5,889	5,888	0,004	-0,003	0
		DIP	**A**	5,883	5,939	5,886	0,056	-0,003	0,0265
	N17	**N**	**G**	7,255	7,269	7,236	0,014	0,019	0,016
			A	7,385	7,388	7,388	0,003	-0,003	0
		DIP	**A**	7,567	7,343	7,287	-0,224	0,280	0,028
	N18	**N**	**G**	7,079	7,095	7,048	0,016	0,031	0,023
			A	7,014	7,016	7,016	0,002	-0,002	0
		DIP	**A**	6,901	7,097	6,958	0,196	-0,057	0,0695
	N19	**N**	**G**	7,195	7,195	7,195	0	0	0
			A	7,001	6,995	6,995	-0,006	0,006	0
		DIP	A	6,916	7,167	7,101	0,251	-0,185	0,033

Tableau.IV.1 : Les indices de Fukui de la forme Neutre **(N)** et monoprotonée **(P)** de l'inhibiteur **SB9a** à l'état isolé (**G**) et en solution (**A**) calculées au niveau DFT (B3LYP) /6-31 G (d, p).

Inhibiteur	Atomes	Forme	Phase	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	f_k^+	f_k^-	f_k^0
SB9a	**C1**	**N**	**G**	5,904	5,908	5,857	0,004	0,050	0,026
			A	5,907	5,922	5,839	0,015	0,067	0,041
		P	**A**	5,873	5,874	5,823	0,0003	0,050	0,025
	C2	**N**	**G**	5,636	5,632	5,563	-0,003	0,073	0,035
			A	5,632	5,637	5,544	0,005	0,087	0,046
		P	**A**	5,619	5,622	5,550	0,003	0,068	0,036
	C3	**N**	**G**	5,994	6,072	5,895	0,078	0,099	0,088
			A	5,996	6,083	5,884	0,086	0,112	0,099
		P	**A**	5,966	6,031	5,886	0,065	0,079	0,073
	C4	**N**	**G**	6,171	6,165	6,151	-0,006	0,021	0,007
			A	6,172	6,173	6,135	0,0006	0,037	0,019
		P	**A**	6,157	6,175	6,115	0,018	0,041	0,029
	C5	**N**	**G**	6,211	6,319	6,199	0,108	0,012	0,060
			A	6,213	6,341	6,195	0,128	0,018	0,073
		P	**A**	6,202	6,309	6,190	0,107	0,013	0,059
	C6	**N**	**G**	5,567	5,649	5,523	0,082	0,044	0,063
			A	5,558	5,655	5,498	0,096	0,060	0,078
		P	**A**	5,463	5,622	5,447	0,158	0,016	0,087
	C9	**N**	**G**	6,105	6,133	6,064	0,027	0,04	0,034
			A	6,111	6,138	6,072	0,027	0,040	0,033
		P	**A**	6,147	6,141	6,072	-0,005	0,075	0,034
	C10	**N**	**G**	6,196	6,244	6,168	0,047	0,028	0,038
			A	6,200	6,249	6,168	0,049	0,032	0,041
		P	**A**	6,178	6,229	6,157	0,051	0,021	0,036
	C11	**N**	**G**	6,177	6,218	6,146	0,040	0,031	0,036
			A	6,185	6,230	6,149	0,046	0,035	0,041
		P	**A**	6,180	6,229	6,158	0,049	0,022	0,036
	C12	**N**	**G**	6,248	6,263	6,226	0,015	0,021	0,018

			A	6,247	6,263	6,229	0,016	0,018	0,017
		P	A	6,237	6,248	6,208	0,012	0,028	0,020
	C14	N	G	6,249	6,269	6,234	0,020	0,015	0,017
			A	6,249	6,268	6,235	0,019	0,014	0,016
		P	A	6,237	6,250	6,208	0,013	0,029	0,021
	C16	N	G	6,034	6,107	5,978	0,073	0,056	0,064
			A	6,036	6,103	5,979	0,067	0,056	0,062
		P	A	6,021	6,080	5,962	0,058	0,059	0,059
	Cl19	N	G	16,995	17,072	16,883	0,076	0,113	0,094
			A	17,009	17,057	16,935	0,050	0,074	0,061
		P	A	16,982	17,029	16,869	0,046	0,112	0,079
	N20	N	G	7,482	7,538	7,439	0,055	0,043	0,049
			A	7,504	7,568	7,454	0,064	0,049	0,056
		P	A	7,342	7,384	7,321	0,042	0,020	0,031
	N21	N	G	7,396	7,418	7,381	0,021	0,015	0,018
			A	7,389	7,412	7,374	0,022	0,015	0,019
		P	A	7,446	7,527	7,432	0,080	0,015	0,047
	N22	N	G	7,469	7,547	7,458	0,077	0,012	0,044
			A	7,477	7,566	7,464	0,089	0,013	0,051
		P	A	7,503	7,553	7,490	0,050	0,013	0,031
	C24	N	G	6,327	6,324	6,331	-0,003	-0,004	-0,003
			A	6,328	6,325	6,330	-0,002	-0,002	-0,002
		P	A	6,327	6,324	6,328	-0,003	-0,001	-0,002
	C25	N	G	6,058	6,020	6,093	-0,037	-0,035	-0,036
			A	6,062	6,047	6,076	-0,015	-0,014	-0,014
		P	A	6,078	6,060	6,090	-0,018	-0,012	-0,015
	C26	N	G	6,196	6,243	6,149	0,047	0,046	0,047
			A	6,211	6,239	6,185	0,027	0,026	0,027
		P	A	6,178	6,213	6,154	0,034	0,024	0,029
	Br23	N	G	34,935	35,013	34,789	0,078	0,146	0,112
			A	34,945	34,998	34,822	0,053	0,125	0,089
		P	A	34,894	34,952	34,713	0,057	0,181	0,119

Tableau.IV.2 : Les indices de Fukui de la forme Neutre **(N)** et monoprotonée **(P)**de l'inhibiteur **SB14a** à l'état isolé **(G)** et en solution (**A**) calculées au niveau DFT (B3-LYP) /6-31 G (d, p)

Inhibiteur	Atomes	Forme	Phase	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	f_k^+	f_k^-	f_k^0
SB14a	C1	N	G	5,907	5,911	5,851	0,003	0,055	0,029
			A	5,908	5,922	5,837	0,014	0,071	0,042
		P	A	5,874	5,876	5,823	0,001	0,051	0,026
	C2	N	G	5,638	5,635	5,566	-0,003	0,072	0,035
			A	5,633	5,638	5,547	0,005	0,084	0,045
		P	A	5,623	5,628	5,556	0,004	0,066	0,035
	C3	N	G	5,996	6,069	5,900	0,074	0,095	0,085
			A	5,998	6,081	5,889	0,082	0,109	0,096
		P	A	5,969	6,040	5,893	0,068	0,077	0,072
	C4	N	G	6,172	6,167	6,144	-0,005	0,028	0,012
			A	6,175	6,177	6,133	0,002	0,042	0,022
		P	A	6,157	6,176	6,112	0,019	0,045	0,032
	C5	N	G	6,213	6,317	6,205	0,104	0,008	0,056
			A	6,215	6,340	6,198	0,125	0,016	0,071
		P	A	6,205	6,322	6,190	0,117	0,014	0,066
	C6	N	G	5,575	5,648	5,521	0,073	0,054	0,064
			A	5,564	5,654	5,500	0,090	0,063	0,077
		P	A	5,468	5,621	5,446	0,153	0,022	0,087
	C9	N	G	6,106	6,146	6,075	0,039	0,031	0,035
			A	6,111	6,144	6,077	0,033	0,033	0,033
		P	A	6,146	6,140	6,076	-0,005	0,069	0,032
	C10	N	G	6,207	6,257	6,179	0,050	0,027	0,038
			A	6,202	6,254	6,169	0,052	0,032	0,042
		P	A	6,187	6,233	6,166	0,046	0,022	0,034

C11	**N**	**G**	6,181	6,217	6,152	0,036	0,028	0,032
		A	6,186	6,232	6,149	0,046	0,036	0,041
	P	**A**	6,182	6,226	6,162	0,043	0,021	0,032
C12	**N**	**G**	6,249	6,265	6,228	0,016	0,021	0,018
		A	6,248	6,265	6,231	0,016	0,017	0,016
	P	**A**	6,237	6,249	6,212	0,011	0,026	0,018
C14	**N**	**G**	6,248	6,273	6,233	0,025	0,015	0,020
		A	6,250	6,271	6,237	0,021	0,012	0,017
	P	**A**	6,238	6,251	6,209	0,013	0,028	0,021
C16	**N**	**G**	6,037	6,113	5,985	0,076	0,052	0,064
		A	6,039	6,110	5,984	0,070	0,055	0,063
	P	**A**	6,024	6,077	5,967	0,053	0,056	0,055
Cl19	**N**	**G**	16,996	17,073	16,891	0,076	0,105	0,090
		A	17,007	17,057	16,937	0,050	0,069	0,059
	P	**A**	16,986	17,028	16,879	0,043	0,106	0,074
N20	**N**	**G**	7,483	7,538	7,450	0,054	0,033	0,044
		A	7,511	7,574	7,466	0,063	0,045	0,054
	P	**A**	7,507	7,553	7,496	0,046	0,011	0,028
N21	**N**	**G**	7,398	7,423	7,377	0,024	0,022	0,023
		A	7,391	7,416	7,369	0,024	0,021	0,023
	P	**A**	7,340	7,383	7,317	0,043	0,022	0,033
N22	**N**	**G**	7,466	7,541	7,451	0,075	0,014	0,044
		A	7,477	7,565	7,462	0,088	0,015	0,051
	P	**A**	7,445	7,535	7,428	0,090	0,016	0,053
Br23	**N**	**G**	34,939	35,015	34,783	0,076	0,156	0,116
		A	34,947	34,999	34,819	0,052	0,127	0,089
	P	**A**	34,898	34,959	34,712	0,061	0,186	0,124
C24	**N**	**G**	6,258	6,251	6,266	-0,007	-0,007	-0,007
		A	6,260	6,254	6,265	-0,006	-0,005	-0,005
	P	**A**	6,259	6,254	6,263	-0,006	-0,003	-0,004
C27	**N**	**G**	6,476	6,476	6,475	0,0001	0,0005	0,0005
		A	6,475	6,474	6,476	-0,001	-0,0008	-0,001
	P	**A**	6,477	6,476	6,477	-0,002	0,0002	-0,0008
C30	**N**	**G**	6,466	6,463	6,469	-0,003	-0,003	-0,003
		A	6,467	6,466	6,468	-0,001	-0,0008	-0,001
	P	**A**	6,468	6,467	6,468	-0,0009	-0,0006	-0,0007
C33	**N**	**G**	6,458	6,453	6,461	-0,004	-0,003	-0,004
		A	6,458	6,457	6,458	-0,0006	-0,0004	-0,0005
	P	**A**	6,458	6,458	6,459	-0,00058	-0,0002	-0,0004
C36	**N**	**G**	6,462	6,460	6,464	-0,001	-0,001	-0,001
		A	6,462	6,462	6,463	-0,0005	-0,0005	-0,001
	P	**A**	6,463	6,462	6,463	-0,0005	-0,0004	-0,0004
C39	**N**	**G**	6,459	6,459	6,459	0,0003	0,0001	0,0002
		A	6,461	6,460	6,491	-0,0002	-0,030	-0,015
	P	**A**	6,461	6,460	6,461	-0,0002	-0,0002	-0,0002
C42	**N**	**G**	6,459	6,459	6,459	0,0002	0,0002	0,0002
		A	6,459	6,459	6,459	-0,00002	-0,00002	-0,00002
	P	**A**	6,459	6,459	6,459	0	0	0
C45	**N**	**G**	6,458	6,459	6,458	0,00008	0,00008	0,0001
		A	6,460	6,460	6,460	-0,00002	-0,00003	-0,00002
	P	**A**	6,460	6,460	6,460	0	0	0
C48	**N**	**G**	6,460	6,460	6,460	0,00008	0,00022	0,0001
		A	6,460	6,460	6,460	0,00001	-0,00003	0
	P	**A**	6,460	6,460	6,460	0	0	0
C51	**N**	**G**	6,689	6,688	6,691	-0,002	-0,002	-0,002
		A	6,691	6,691	6,691	-0,00004	-0,00004	0
	P	**A**	6,691	6,691	6,691	0	0	0

Tableau.IV.3 : Les indices de Fukui de la forme Neutre **(N)** et monoprotonée **(P)**de l'inhibiteur **SB15a** à l'état isolé (**G**) et en solution (**A**) calculées au niveau DFT (B3LYP) /6-31G (d, p).

Inhibiteur	Atomes	Forme	Phase	P(N)	P (N+1)	P (N-1)	f_k^+	f_k^-	f_k^0
SB15a	C1	N	G	5,906	5,915	5,865	0,008	0,041	0,025
			A	5,907	5,932	5,869	0,024	0,038	0,031
		P	A	5,875	5,877	5,844	0,002	0,031	0,017
	C2	N	G	5,638	5,635	5,578	-0,003	0,059	0,028
			A	5,634	5,643	5,578	0,008	0,038	0,032
		P	A	5,621	5,627	5,590	0,006	0,030	0,018
	C3	N	G	6,000	6,079	5,914	0,078	0,086	0,082
			A	6,004	6,098	5,924	0,094	0,079	0,087
		P	A	5,973	6,039	5,926	0,067	0,046	0,056
	C4	N	G	6,172	6,165	6,131	-0,006	0,040	0,017
			A	6,175	6,177	6,174	0,001	0,001	0,003
		P	A	6,164	6,186	6,140	0,021	0,023	0,022
	C5	N	G	6,216	6,334	6,202	0,118	0,014	0,066
			A	6,219	6,371	6,194	0,152	0,025	0,088
		P	A	6,209	6,331	6,199	0,122	0,009	0,065
	C6	N	G	5,569	5,661	5,542	0,092	0,027	0,059
			A	5,558	5,666	5,541	0,108	0,017	0,062
		P	A	5,469	5,628	5,491	0,159	-0,021	0,068
	C9	N	G	6,134	6,149	6,067	0,014	0,067	0,041
			A	6,144	6,147	6,046	0,002	0,098	0,050
		P	A	6,182	6,163	6,037	-0,018	0,145	0,063
	C10	N	G	6,206	6,248	6,192	0,042	0,014	0,028
			A	6,205	6,246	6,188	0,041	0,017	0,029
		P	A	6,186	6,230	6,183	0,044	0,003	0,023
	C11	N	G	6,172	6,215	6,144	0,043	0,028	0,035
			A	6,180	6,227	6,143	0,047	0,036	0,042
		P	A	6,174	6,227	6,158	0,052	0,016	0,034
	C12	N	G	6,276	6,290	6,232	0,014	0,044	0,029
			A	6,280	6,289	6,225	0,009	0,056	0,032
		P	A	6,271	6,280	6,187	0,009	0,083	0,046
	C14	N	G	6,321	6,331	6,292	0,011	0,029	0,019
			A	6,321	6,328	6,279	0,007	0,041	0,024
		P	A	6,314	6,321	6,237	0,007	0,076	0,042
	C16	N	G	5,668	5,752	5,606	0,084	0,062	0,073
			A	5,666	5,726	5,595	0,059	0,071	0,065
		P	A	5,635	5,695	5,567	0,059	0,068	0,064
	N20	N	G	7,489	7,540	7,448	0,051	0,041	0,046
			A	7,519	7,576	7,461	0,056	0,060	0,057
		P	A	7,516	7,559	7,493	0,043	0,023	0,033
	N21	N	G	7,401	7,424	7,380	0,023	0,021	0,022
			A	7,395	7,416	7,375	0,022	0,019	0,020
		P	A	7,348	7,388	7,317	0,039	0,030	0,035
	N22	N	G	7,468	7,555	7,455	0,087	0,013	0,050
			A	7,479	7,590	7,467	0,111	0,012	0,061
		P	A	7,449	7,543	7,437	0,094	0,012	0,053
	Br23	N	G	34,945	35,025	34,819	0,080	0,126	0,103
			A	34,951	35,012	34,882	0,061	0,068	0,065
		P	A	34,895	34,956	34,825	0,062	0,069	0,065
	C22	N	G	6,258	6,250	6,265	-0,007	-0,007	-0,007
			A	6,259	6,254	6,264	-0,006	-0,005	-0,005
		P	A	6,260	6,254	6,263	-0,006	-0,003	-0,005
	C24	N	G	6,476	6,476	6,475	0,0003	0,001	0
			A	6,476	6,474	6,575	-0,001	-0,099	0,001
		P	A	6,479	6,477	6,478	-0,002	0,0007	-0,0005
	C25	N	G	6,467	6,464	6,470	-0,003	-0,003	0,001
			A	6,468	6,467	6,470	-0,001	-0,001	0,0005
		P	A	6,468	6,467	6,469	-0,001	-0,0008	-0,001
	C26	N	G	6,457	6,452	6,461	-0,004	-0,004	-0,004

			A	6,457	6,457	6,458	-0,0006	-0,0005	-0,0005
		P	**A**	6,458	6,457	6,458	-0,0006	-0,0004	-0,0005
	C27	**N**	**G**	6,463	6,461	6,465	-0,002	-0,002	-0,002
			A	6,464	6,463	6,464	-0,0006	-0,0005	0
		P	**A**	6,465	6,464	6,465	-0,0007	-0,0005	-0,0006
	C28	**N**	**G**	6,462	6,464	6,461	0,001	0,001	0,0015
			A	6,463	6,463	6,463	0	0	0
		P	**A**	6,463	6,463	6,463	-0,0002	0	-0,0001
	C29	**N**	**G**	6,457	6,456	6,458	-0,001	-0,001	-0,001
			A	6,458	6,458	6,458	-1E-04	-0,0001	0
		P	**A**	6,458	6,458	6,458	0	0	0
	C30	**N**	**G**	6,461	6,462	6,458	0,001	0,002	0,002
			A	6,459	6,460	6,460	0,0005	0,001	0
		P	**A**	6,459	6,459	6,458	0,0002	0,0005	0,0004
	O32	**N**	**G**	8,516	8,539	8,443	0,023	0,073	0,048
			A	8,523	8,540	8,438	0,017	0,085	0,102
		P	**A**	8,506	8,528	8,380	0,021	0,126	0,074
	C33	**N**	**G**	6,329	6,319	6,345	-0,010	-0,015	-0,013
			A	6,334	6,330	6,347	-0,004	-0,013	0,008
		P	**A**	6,337	6,332	6,352	-0,0044	-0,015	-0,009
	C31	**N**	**G**	6,683	6,680	6,685	-0,002	-0,002	-0,002
			A	6,686	6,686	6,686	0	-0,0001	0
		P	**A**	6,686	6,686	6,686	0	0	0