République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des **S**ciences et de la **T**echnologie d'**O**ran

Mohamed BOUDIAF

FACULTÉ DE GÉNIE ÉLECTRIQUE.

DÉPARTEMENT D'ÉLECTRONIQUE

MÉMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE
OPTION : COMPOSANTS ET SYSTÈMES DE LA MICROÉLECTRONIQUE AVANCÉE

Présentée par

M^elle BENZAAMIA IKRAM

Thème

LA CONDUCTIVITÉ ELECTRIQUE DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES À BASE DE LITHIUM

Soutenue le :

Devant le jury composés de :

Président :	M^r T. BOUTCHACHA	Professeur	USTO-MB.
Rapporteur :	M^r M. KAMECHE	Professeur	USTO-MB.
Examinateur:	M^r N. TCHOUAR	Professeur	USTO-MB.
Examinateur:	M^r M. ADNANE	Professeur	USTO-MB.

Promotion 2012/2013

REMERCIEMENTS

Nous y voici ! L'heure des remerciements a sonné, et c'est avec grand plaisir que je m'attèle à la tache ! Sorte de cerise sur le gâteau, mais exercice également délicat, tant il est difficile de témoigner, en quelques lignes, toute ma reconnaissance à l'ensemble des gens que j'ai côtoyé, qui m'ont aidée (et supportée !) tout au long de ces quatre ans… (Aux oubliés, ne m'en veuillez pas trop !).

Ce travail a été réalisé au Laboratoire physicochimie des matériaux (LPCME) sous la direction de M^{r} Z. Derriche. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans leurs équipes et pour m'avoir permis de mener à terme ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr M. KAMECHE premiers moments où je découvrais ce qu'était réellement un électrolyte, jusqu'à la rude épreuve de la rédaction, tu as toujours su m'écouter et me conseiller… tout en conservant bonne humeur et surtout patience ! (et il en aura fallu !).

Je remercié chaleureusement Mr. T. BOUTCHACHA ; professeur de L'U.S.T.O et directeur de laboratoire d'étude des composants électronique au silicium qui m'a fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait messieurs N.TCHOUAR et M .ADDNANE en acceptant d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici tous mes remerciements distingués.

Enfin mes remerciements se portent vers tous les enseignants qui m'ont enseigné pendant l'année théorique.

Dédicaces

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mes grands parents Mima et Da.

A tous ceux qui me sont chers :

mon frère abdallah et à Mes soeurs Mounia, chahinez et houda , à A tous mes amis et mes collègues de L'I.T.P.A d'Oran

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENT…… I
DÉDICACE…….. II
TABLE DES MATIÈRES ……..... III
LISTE DES FIGURES……. VIII
LISTE DES TABLEAUX……. XI
INTRODUCTION GENERALE……..... 01

Chapitre I : Généralités sur les batteries

I. Introduction…….. 04
II. Histoire…… 04
III. Définition …….. 05
IV. Caractéristiques d'un accumulateur électrochimique……..... 07
V. Les types des batteries …….. 08
V.1 Les batteries Plomb (Pb) …… 08
V.1 .1 Les avantages des batteries Plomb……. 08
V.1.2 Les inconvénient des batteries Plomb …… 09
V.1.3 Recommandation des batteries Plomb …… 09
V.2 Les batteries Nickel Cadmium (Ni-cd)…… 10
V.2.1 Les avantages des batteries Nickel Cadmium (Ni-cd)…… 10
V .2.2 Les incoveniants des batteries Nickel Cadmium (Ni-cd)…….. 11
V.2.3 Recommandation des batteries Nickel Cadmium (Ni-cd)……. 11
V.3 Les batteries Nickel Metal Hydride (Nimh) ……. 11
V.3.1 Les avantages des batteries Nickel Metal Hydride (Nimh)…… 12
V.3.2 Les inconvéniants des batteries Nickel Metal Hydride (Nimh)……. 12
V.3.3 Recommandation des batteries Nickel Metal Hydride (Nimh)……. 12
V.4 Les batteries lithium – ion …….. 12
V.4.1Les avantages de la Lipo par rapport à la Li-Ion …….. 14
V.4.2 Les faiblesses de la Lipo par rapport à la Li-Ion …….. 14
V.4.3 Les avantages des batteries lithium – ion ……... 14
V.4.4 Les inconvénients des batteries lithium – ion …… 15

V.4.5 Recommandation des batteries lithium – ion …… 15

VI. Comparatif…… 16

V.4.1 D'définition de L'électrolyte……. 17

V.4.2 Les solvants…… 17

V.4.2.1 Définition de la solvatation……. 17

Chapitre II : Théorie Des Électrolytes

II.1.Introduction …….. 19

II.2.Postulat d'Arrehnius……..... 19

II.3.Loi de dilution d'Oswald…….. 19

II.4.Loi empirique de Kohlrausch …….. 19

II.5.Equation de Debye-Hückel-Onsager…… 20

II.5.1.Relaxation…… 20

II.5.2. Effets de l'électrophorèse …… 21

II.6. Domaine de validité et limites…….. 21

II.7. L'association ionique ……... 21

II.7.1.Hypothèse de Bjerrum (1926) …….. 21

II.7.2.Equation de Fuoss Kraus (1933) …….. 22

II.7.3 Equation Loi limite de D.H.O …….. 22

II.7.4Equation de Pitts (1953) et Fuoss-Onsager (1957) …….. 22

II.7.5 Equation de Pitts actualisée…….. 23

II.7.6 Différence entre les approches de Pitts et Fuoss-Onsager…….. 24

II.8 Distance de Bjerrum …… 25

II.9 Modele de Fuoss……..... 26

II.9.1 Regroupement des ions ……..... 26

II.9.2 Les fractions……..... 26

II.9.3 Équations fondamentales …….. 27

II.9.3.1 Terme de relaxation…… 27

II.9.3.1.A Terme de relaxation électrostatique …….. 27

II.9.3.1.B Terme de relaxation Hydrodynamique …… 28

II.9.3.2 Terme de l'électrophorèse Hydrodynamique …….. 28

II.9.3.3 La constante d'équilibre K_R …… 29
II.9.3.4 La constante d'équilibre K_S …… 30
II.9.3.5 La fraction p …….. 30
II.9.4 L'équation de Fuoss de la conductance électrique ……..... 30
II.9.4.1 Termes ι, $ι^2$ et $ι^3$ …… 31
II.9.4.2 Équation de la conductivité ……. 31
II.10 La variation de la conductivité avec la température…….. 32
II.11 Étude de la conductivité aux bases températures……..... 35
II.11.1 Introduction …… 35
II.11.2 Genèse de l'état vitreux ……. 36
II.11.3 La dévitrification……..... 36
II.11.4 La transition vitreuse……. 38

Chapitre III : Les Procédures Expérimentales : Mesure De La Conductivité D'un Plyéléctrolyte Biodégradable

III.1 L'objectif …… 42
III.2 La nature et le rôle de l'expérience……... 42
III.3 les matériaux utilisés ……. 42
III.3.1 Le chlorure de potassium (KCL) …….. 42
III.3.1.1 Les propriétés physico-chimiques du KCl …… 43
III.3.1.2 Utilisation de chlorure de potassium ……. 43
III.3.2 Le chlorure de sodium (NaCl) …… 44
III.3.2.1 Les propriétés physico-chimiques du NaCl…… 45
III.3.3 Lithium chloride (LiCl) …….. 45
III.3.3.1 Utilisation de Lithium chloride …….. 46
III.3.4 L'hydroxyde de lithium(LiOH) ……. 46
III.3.4.1 Utilisation de L'hydroxyde de lithium…… 47
III.3.5 L'eau(H_2O) et l'eau distillée ……. 47
III.3.5.1 Les propriétés physico-chimiques de l'eau…… 48
III.3.5.2 Utilisation de l'eau (H_2O)……. 48
III.3.6. L'éthanol (C_2H_6O) ou l'alcool éthylique …….. 49
III.3.6.1 Les propriétés physico-chimiques de l'éthanol……..... 50

III.3.6.2 Utilisation…….. 50

III.3.7 Le Chitosane (polymère biodégradable)…… 51

III.3.7.1 Historique du chitosane ……... 51

III.3.7.2 Source et structure du chitosane…….. 52

III.3.7.3 production de la chitine et du chitosane…….. 52

III.3.7.4 Caractérisation du chitosane……... 54

III.3.7.5 Propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane……... 54

III.3.7.6 Applications du chitosane…… 55

III.3.7.7 Conclusion……. 56

III.4 L'équipements utilisés pour la préparation et la mesure des solutions…… 56

III.4.1 Le conductimètre (HANNA EC 215)…… 56

III.4.1.1 Mesure d'une conductivité…….. 57

III.4.2 Un agitateur magnétique à plaque chauffante……. 58

III.4.2.1 Principe de l'agitateur magnétique…… 58

III.4.2.2 Critères de choix de l'agitateur…….. 59

III.4.2.3 Choix du barreau magnétique…… 59

III.4.3 Thermomètre Électronique (Checktemp) - 50 à +150°C……. 59

III.4.3.1 Caractéristiques du thermometre électronique …… 60

III.4.4 La propipette et la pipette…….. 60

III.4.4.1Prélèvement d'un liquide à l'aide d'une pipette et d'une propipètte…… 61

III.4.5 Le Bain thermique (thermomix 1440)……... 62

III.5 Procédures ……. 62

Chapitre IV Résultats Et Discussions

IV.1 Introduction ……..... 69

VI.2 Résultats dans le milieu aqueux…… 69

VI.2.1 Résultats des conductivités molaires 25°C…… 70

VI.2.2 Les résultats de L'hydroxyde de lithium (LiOH)+ Chitosane……. 73

VI.2.2.1 Discussions…… 74

VI.2.3 Résultats de la conductivité à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2,5°C…….. 75

VI.2. 3 .1 Les résultats de (KCL)……..……. 75

VI.2. 3 .2 Les résultats de (LiCl) ..……... 76

VI.2.3.3 Les résultats de (LiOH)…… 77

VI.2.3.4 Les résultats de LiOH+chitosane…… 78

VI.2.3.5 Discussion …… 79

VI.3 Les résultat dans le milieu hydro organique ……. 70

VI.3.1 Résultats des conductivités molaires à 25°C……. 83

VI3.1.1Discussion……. 84

VI.3.2 Résultats de la conductivité en fonction de la température…….. 85

VI.3.2.1 Résultats de la conductivité en fonction de la température du…… 86
KCl (50%l'eau distillée + 50%l'éthanol)

VI.3.2.2 Résultats de la conductivité en fonction de la température du…… 87
KCl (70%l'eau distillée + 30%l'éthanol)

VI.3.2.3 Discussion……... 89

VI.4 Conclusion…….... 90

CONCLUSION GÉNÉRALE……. 94

NOMENCLATURE……. 96

BIBLIOGRAPHIE……... 98

RSUME …….. 103

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités sur les batterie

Figure I-1 : principe de fonctionnement d'un accumulateur…… 6
Figure I-2 : Les batteries Plomb (Pb)…….... 8
Figure I-3 : Les batteries Nickel Cadmium (Ni-cd)…… 10
Figure I-4: Les batteries Nickel Metal Hydride (Nimh)…… 11
Figure I-5 : Les batteries lithium – ion…… 12
Figure I-6 : Comparaison (1995-2000) des densités d'énergie des batteries……. 15
rechargeables.

Chapitre II : Théorie Des Électrolytes

Figure II-1 Effet de relaxation…… 20
Figure II-2 Effet d'électrophorèse…….. 21
Figure II-3 : vitesse de croissance des wollastonites α et β est de la dévitrée dans….. 37
une composition silico-sodo-calcique
Figure II-4 : Genèse de l'état vitreux…….. 38
Figure II-5 : Représentation schématiquement du domaine de transition vitreuse… 40
de la température fictive T_F d'un verre.
Figure II-6 : Les différents états de liquide pour l'eau……... 40

Chapitre III : Les Procédures Expérimentales : Mesure De La Conductivité D'un Plyéléctrolyte Biodégradable

Figure III-1 : Chlorure de potassium……... 43
Figure III-2 : Chlorure de sodium…… 44
Figure III-3: lithium chloride…… 45
Figure III-4: l'hydroxyde lithium…… 46
Figure III-5: l'eau distillée (Pissette d'eau distillée à droite)…… 48
Figure III-6: Le chitosane…….. 52
Figure III-7: Procédé et composition de la chitine et du chitosane……... 53
Figure III-8 : Conductimètre HANNA EC215…… 57

Figure III-9: un agitateur magnétique à plaque chauffante de type…… 58
Velp Scientifica
Figure III-10: Principe de fonctionnement d'un agitateur magnétique……... 58
Figure III-11: Principe de fonctionnement d'un agitateur magnétique……... 59
Figure III-12: La propipètte…….. 60
Figure III-13: pipettes graduées de 1, 5, 10 et 20ml…… 61
Figure III-14 : Thermomix 1440……... 62
Figure III-15: la solution de KCl…….. 65
Figure III-16: l'agitation et l'échauffement de la solution…… 67
Figure III-17: La mesure de la conductivité de la solution de LiOH + le polymère à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C…… 68

Chapitre IV Résultats Et Discussions

Figure IV-1 : la conductivité molaire en fonction de la racine carrée du KCl, NaCl, LiCl, LiOH dans l'eau à 25°C…….. 70
Figure IV-2 : La conductivité molaire à dilution infinie de KCl, NaCl, LiOH, LiCl, HCl dans l'eau à 25°C ……. 71
Figure IV-3 : la variation de la conductivité molaire en fonction de la racine carrée de la solution du, LiOH, LiOH +chitosane à 25°C…… 74
Figure IV-4 : La conductivité molaire à dilution infinie de LiOH, LiOH+Chitosane, dans l'eau à 25°C ……. 75
Figure IV-5 : La conductivité de KCl à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l ……. 77
Figure IV-6: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C……. 77
Figure IV-7 : La conductivité de LiCl à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l ……. 78
Figure IV-8: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C……. 79
Figure IV-9 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C…….. 80

Figure IV-10 : La conductivité de LiOH à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l ……. 80

Figure IV-11 : La conductivité de LiOH+Chitosane à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l…….. 81

Figure IV-12: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH + CHITOSANE à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C…….. 82

Figure IV-13 : Variation de la conductivité du KCl en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher…….. 83

Figure IV-14 : Variation de la conductivité du LiCl en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher…….. 84

Figure IV-15 : Variation de la conductivité de LiOH en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher…….. 84

Figure IV-16 : Variation de la conductivité de LiOH+ CHITOSANE en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher…… 85

Figure IV-17 : la variation de la conductivité molaire en fonction de la racine carrée du KCl (50%l'eau distillée+50%l'éthanol) et KCl (70%l'eau distillée +30%l'éthanol) à 25°C……... 87

Figure IV-18: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (50%l'eau distillé +50%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C……. 90

Figure IV-19 : Variation de la conductivité de KCl (50%l'eau distillée + 50% l'éthanol) en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher……. 87

Figure IV-20: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (70%l'eau+30%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C…… 91

Figure IV-21: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl(70%l'eau+30%l'éthanol)à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C…….. 92

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralités sur les batteries

Tableau I-1 : les propriétés physiques de lithium…….. 13

Tableau I-2 : comparaison des caractéristiques de différents accumulateurs …… 16

Chapitre III : Les Procédures Expérimentales : Mesure De La Conductivité D'un Plyéléctrolyte Biodégradable

Tableau III-1 : les propriétés chimiques et physiques de KCl…….. 43

Tableau III-2: les propriétés chimiques et physiques de NaCl…….. 45

Tableau III-3: les propriétés chimiques et physiques de L'eau……. 48

Tableau III-4: les propriétés chimiques et physiques de L'éthanol…….. 50

Tableau III-5: La quantité du sel de lithium en fonction de la concentration…….. 68

Chapitre IV Résultats Et Discussions

Tableau IV-1 : la conductivité molaire de KCl, NaCl, LiCl, LiOH , HCl à 25°C…… 70

Tableau IV-2 : La conductivité molaire à dilution infinie de KCl, NaCl, LiOH, LiCl 71

Tableau IV-3 : la variation de la concentration du LiOH et LiOH + chitosane en fonction de la conductivité molaire à 25°C……..…..... 73

Tableau IV-4 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C……..... 76

Tableau IV-5 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C…….... 78

Tableau IV-6 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C……..... 79

Tableau IV-7 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH + CHITOSANE à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C……..... 81

Tableau IV-8 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du ... 82

LiOH + CHITOSANE à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

Tableau IV-9 : Paramètres de l'équation VTF de la conductivité……. 85

Tableau IV-10 : la conductivité molaire de KCl(50%l'eau distillé +50%l'éthanol) et KCl(70%l'eau distillé +30%l'éthanol) à 25°C……

Tableau IV-11 : La conductivité molaire à dilution infinie de KCl..... 87
(50%l'eau+50%l'éthanol) et KCl(70%l'eau+30%l'éthanol)

Tableau IV-12 : Les valeurs de l'effet de relaxation et de l'effet d'électrophorèse…. 88

Tableau IV-13 : La comparaison entre les valeurs théorique et les valeurs pratiquede la conductivité molaire de KCl dans le milieu hydro- organique…….. 88

Tableau IV-14 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (50%l'eau distillé + 50%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C……. 89

Tableau IV-15 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (70%l'eau+30%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C…… 91

Tableau IV-16 : Paramètres de l'équation VTF de la conductivité……... 93

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

I. Contexte général

Actuellement le thème des énergies renouvelables est parmi les plus importants et le plus étudié par la (recherche scientifique et les entreprises, car il est nécessaire de trouver des nouvelles sources énergétiques comme alternatives aux combustibles fossiles, notamment avec les nouvelles technologies liées aux véhicules électriques ou hybrides. Du point de vue performance électrochimique, les batteries au lithium semblent les plus adaptées car elles présentent un système de stockage performant avec un haut voltage et une haute densité d'énergie [1]. En particulier les batteries Lithium-ion commercialisées pour la première fois par Sony en 1992 apparaît comme une méthode moderne de hautes performances pour le stockage et la restitution de l'énergie dans les accumulateurs [2]. Elle offre des améliorations importantes par rapport aux systèmes classiques : haute densité d'énergie, énergie spécifique élevée, durée de vie importante. Ses applications sont variées [3-4] : le véhicule électrique, les appareils électroniques portables, l'utilisation comme système énergétique pour l'armée et les programmes spatiaux… En effet, les batteries lithium-ion remplacent les batteries nickel - cadmium et nickel - hydrogène qui sont les deux principales sources d'énergie pour les applications spatiales. Les satellites et les sondes spatiales utilisent les systèmes de stockage d'énergie pour assurer la permanence en alimentation électrique. Ces systèmes sont rechargés à partir des générateurs solaires et restituent leur énergie pendant la période d'ombre.

D'une manière générale un accumulateur est constitué d'un couple de deux électrodes (positive et négative) séparées par un électrolyte dans lequel les ions se déplacent tandis que les électrons circulent dans le circuit électrique extérieur. Ainsi, à chaque cycle de charge et de décharge les réactions électrochimiques s'inversent à chaque électrode tandis que les ions lithium font la navette d'une électrode à l'autre. On comprend aisément que l'électrolyte joue un rôle clé dans le fonctionnement de l'accumulateur. Il a une influence majeure sur les performances à basse température ainsi que sur la longévité et la sécurité qui sont des aspects essentiels pour l'usage spatial. L'accumulateur *Lithium-ion* s'impose aujourd'hui comme la solution de choix pour les missions spatiales. Sa légèreté (140 Wh/kg), sa compacité (200

Wh/l), son rendement énergétique sont en effet incomparablement supérieurs à tous les autres dispositifs de stockage existants [5].

L'optimisation de ces générateurs dépend des différents éléments du système : électrolyte / électrode (négative et positive). Ainsi, l'électrolyte composé d'un sel de lithium et d'une matrice doit permettre le transfert des cations lithium en régime de décharge et de charge. Notons que la structure du sel de lithium présent dans l'électrolyte est importante car il permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges et d'obtenir de bonnes conductivités ioniques, tandis que la matrice qui peut être: liquide, solide ou polymère influe sur la dissociation de la charge et la tenue mécanique du système.

II. Objectif et méthodologie

Le lithium est souvent utilisé comme anode de batterie du fait de son grand potentiel électrochimique. Les batteries lithium sont très utilisées dans le domaine des systèmes embarqués du fait de leur grande densité énergétique aussi bien massique que volumique.

L'élaboration de piles hautement conductrices à basses températures se base sur le choix du sel et solvant organique donc Le but recherché au travers ce projet est d'optimiser l'élaboration d'électrolyte de la pile au lithium qui devra :

1-peu visqueux pour assurer une bonne mobilité ionique entre anode et cathode de la pile.

2- suffisamment conducteur aux basses températures (pour les missions spatiales).

3-stable thermiquement.

4-résistant à l'oxydation anodique.

5-capables de dissoudre les sels de lithium.

6-moins polluant pour l'environnement.

III. Plan de la thèse

Le travail de cette thèse est à la frontière de l'électrochimie, ce domaine a atteint, avec l'expérience, une maturité qui aujourd'hui nous donne la possibilité de le confronter. C'est précisément l'objet de cette thèse afin de mieux cerner les processus électroniques et structurels mis en jeu lors de l'intercalation du lithium au sein de composés d'électrodes positives et négative de batteries au lithium.

Pour cette raison, Le manuscrit s'organise en 4 chapitres. Le chapitre 1, généralités sur les différentes batteries. Le chapitre 2 présente la théorie des électrolytes. Le chapitre 3 est basé sur les procédures expérimentales : mesure de la conductivité d'un polyélectrolyte biodégradable. Le chapitre 4 est réservé aux résultats et interprétations et enfin nous terminons par une conclusion.

Chapitre I :
Généralités sur les batteries

I. Introduction

Il y a nécessité de stockage chaque fois que la demande énergétique est décalée dans le temps vis-à-vis de l'apport énergétique solaire [6].

En effet : la demande énergétique est en fonction de la charge à alimenter, demande continue ou discontinue des appareils d'utilisation.

L'apport énergétique solaire est périodique (alternances jour/nuit, été/hiver) et aléatoire (nuages ou non).

Ce décalage entre la demande et l'apport énergétique nécessite un stockage d'électricité. Le système tampon le plus couramment utilisé pour les systèmes photovoltaïques est la batterie d'accumulateurs électrochimiques bien connue dans le domaine automobile.

Dans le langage courant, les mots pile, accumulateur et batterie sont diversement employés. Ainsi le consommateur désigne par pile, un objet jetable lorsqu'il est déchargé. En revanche, le terme accumulateur ne figure pas dans son vocabulaire courant. Il parlera plutôt de pile rechargeable pour un accumulateur vendu ou non avec son chargeur ou de batterie pour l'objet rechargeable incorporé dans son mobile, son outillage électroportatif… Or une batterie désigne un assemblage de piles ou d'accumulateurs, couplés pour obtenir un voltage supérieur ou une plus grande réserve d'énergie.

II. Histoire des accumulateurs

L'histoire des accumulateurs débute avec l'histoire des piles [7]. Petit retour en arrière...

1789 : Luigi Galvani découvre l'électrochimie.

A la fin du 18ème siècle, le médecin et physicien italien Luigi Galvani, constate que les muscles d'une cuisse de grenouille se contractent lorsqu'elle est mise en contact avec des métaux. Il découvre également que la réaction est plus forte si l'instrument utilisé se compose de deux métaux différents. Galvani met ainsi en évidence un phénomène nouveau, point de départ de tous les développements de la science moderne : « l'électricité animale »

1800 : Allessandro Volta crée la première pile.

À partir des travaux de Galvani, Alessandro Volta crée près de dix années plus tard, la première pile à colonne. En effet, le physicien italien découvre que l'on peut générer de l'électricité avec deux plaques de métal mises en contact par un liquide conducteur. Volta superpose alors des disques de zinc et de cuivre et des rondelles de carton imbibées d'eau salée pour conduire le courant, formant ainsi une pile, d'où le nom donné à son invention.

1805 : Johann Ritter invente l'accumulateur.

Cinq ans plus tard, le physicien et physiologiste allemand Johann W. Ritter découvre le principe de la pile rechargeable. Il construit une colonne faite de plaquettes de cuivre séparées par des disques de cuivre et imprégnées d'une solution salée, qu'il raccorde à une colonne de Volta. Il observe que sa colonne se charge et que ce processus peut être répété à plusieurs reprises. C'est la naissance de l'accumulateur. En 1859, Gaston Planté réalise le premier accumulateur au plomb que l'on trouve aujourd'hui dans les batteries automobiles.

III. Définition d'un accumulateur

Un accumulateur permet de stocker l'énergie fournie par réaction chimique et la restitue sous une forme électrique. Parfois appelé à tort "batterie", il peut se recharger 500 à 2000 fois. Même si sa réserve d'énergie est inférieure à l'énergie disponible dans une pile chargée, il peut en remplacer jusqu'à 500 !

Les accumulateurs électrochimiques sont des systèmes servant à stocker réversiblement de l'énergie électrique sous forme chimique [7]. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, exprimée en watt/heure (W/h), l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques (oxido-réduction). Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire entre deux électrodes baignant dans un électrolyte lorsqu'une charge, un moteur électrique par exemple, est branché à ses bornes. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible. Il est rechargeable par opposition à une pile qui ne l'est pas. Le terme batterie est alors utilisé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires (en général rechargeables).

Comment ça marche ?

Tout comme la pile, l'accumulateur est composé de deux électrodes - un pôle positif (ou cathode) et un pôle négatif (ou anode) - plongées dans une solution (appelée électrolyte).

Lorsque ces électrodes sont reliées par un fil conducteur à un consommateur électrique, une ampoule par exemple, cela ferme le circuit. Il se crée alors un courant d'électrons ou courant électrique qui circule à travers le conducteur d'un pôle à l'autre de la pile. Le fonctionnement d'un accumulateur permet ainsi de prélever l'énergie d'une réaction chimique [8]. A la différence de la pile, il est rechargeable. En effet, en appliquant un courant électrique inverse à celui produit par l'utilisation de l'accumulateur, la réaction chimique peut être inversée et les matériaux de départ reconstitués.

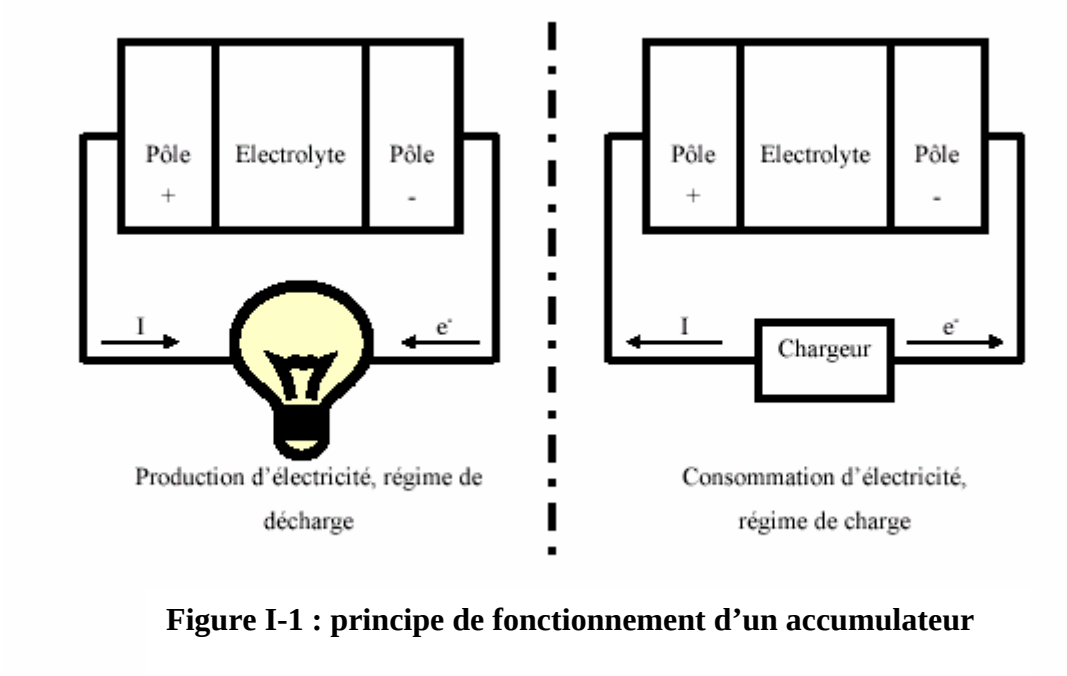


Figure I-1 : principe de fonctionnement d'un accumulateur

Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par trois grandeurs [9] :

- Sa densité d'énergie massique (ou volumique), en wattheure par kilogramme, Wh/kg (ou en wattheure par litre, Wh/l), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) d'accumulateur.
- Sa densité de puissance massique, en watt par kilogramme (W/kg), représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur.
- Sa cyclabilité, exprimée en nombre de cycles, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale, cette valeur étant la valeur la plus souvent demandée pour les applications portables.

IV. Caractéristiques d'un accumulateur électrochimique

- La tension ou potentiel (en volt) est un paramètre important. Fixée par le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox utilisé [10], elle est de l'ordre de quelques volts pour un élément. Pour augmenter la tension on raccorde des éléments en série au sein d'une batterie d'accumulateurs ; (c'est sans doute l'origine du terme " batterie ").

- La capacité électrique est généralement indiquée en A.h (Ampère(s) pendant une heure) par le constructeur. Elle se mesure dans la pratique par référence au temps de charge/décharge.

- L'énergie stockée se mesure usuellement en Wh (watt-heure) mais l'unité officielle (SI) est le joule.

- Le débit maximum d'un accumulateur se mesure en ampère.
  L'impédance interne, exprimée en ohm, impédance parasite qui limite le courant de décharge, ainsi que la fréquence de ce courant, en transformant en chaleur par effet joule une partie de l'énergie restituée. En pratique, on assimile souvent l'impédance à la seule résistance pure.

- La densité massique est une des caractéristiques importantes d'un accumulateur [7], elle correspond à la quantité d'électricité (Ah/kg) ou d'énergie (Wh/kg) qu'il peut restituer par rapport à sa masse.

- La densité volumique est une autre caractéristique qui peut avoir son importance, elle correspond à la quantité d'électricité (Ah/m³) ou d'énergie (Wh/m³) qu'il peut restituer par rapport à son volume.

V. Les types des batteries

On distingue principalement 4 grandes familles que l'on retrouve dans 99,9% des applications de la vie de tous les jours [11].

Malgré ce qu'on entend souvent, il est impossible d'affirmer, avant de savoir à quoi elle va servir, comment elle va être mise en œuvre, etc... que telle ou telle batterie est supérieure ou inférieure à une autre. On peut par contre donner une tendance en se basant sur des caractéristiques techniques. Chaque type de batterie a une application spécifique, des avantages et inconvénients respectifs.

On ne parlera pas ici des piles électriques (éléments non rechargeables) ni des batteries Nickel-Fer, très peu développées.

Une chose est sûre, une batterie reste un élément chimique qui se détériore dans le temps. Des recommandations simples peuvent vous permettent de la tenir en bon état de nombreuses années.

V.1 Les batteries Plomb (Pb)



Figure I-2 : Les batteries Plomb (Pb)

Techniquement, une batterie Pb a une tension nominale de 2,1 V environ. Une batterie de 12 V est donc constituée intérieurement de 6 éléments.

Contrairement aux idées reçues, une batterie plomb est entièrement recyclable.

V.1 .1 Les avantages des batteries plomb

- Prix dérisoires,
- Solides,
- Capables de fournir des courants élevés,
- Éléments standards trouvables n'importe où dans le commerce,
- Facilité de mise en œuvre,

- Sans effet mémoire (c'est à dire qu'on peut les recharger quand on veut, à n'importe quel niveau de décharge),
- Souplesse d'utilisation,
- Excellent rapport prix/durée de vie (3/4 ans) [12],
- Ne pollue pas si bien recycle.

V.1.2 Les inconvénients des batteries plomb

- Poids,
- Autodécharge (1% par jour environ),
- Sensibles aux températures négatives (perte d'autonomie jusqu'à -25% à -10°C),
- Risque de cristallisation de sulfate de Pb si laissée trop longtemps déchargée et donc perte de capacité irréversible.

V.1.3 Recommandation des batteries plomb

La batterie plomb reste une valeur sûre et fiable depuis de nombreuses années dans beaucoup de secteurs d'activité. Sur un vélo électrique, c'est un excellent compromis d'utilisation.

Sa durée de vie est en moyenne de 300 à 400 cycles (charge/décharge) ou 3/4 ans. Elle n'aime pas les décharges profondes. Préférez des recharges plus répétées et n'excédez jamais 3 mois sans la recharger. Après une charge, retirez toujours le chargeur du secteur (maxi 12 heures) ou prévoyez un programmateur. Après 3/4 ans, votre autonomie chutera logiquement de manière progressive.

A stocker chargé en cas de non utilisation prolongée.

Si vous suivez ces recommandations simples, vous garderez longtemps votre batterie plomb et elle vous donnera de bonnes performances.

La standardisation de ces batteries est un gage de sécurité et de pérennité pour le client qui est sûr de pouvoir les retrouver n'importe où dans plusieurs années.

V.2 Les batteries Nickel Cadmium (Ni-cd)



Figure I-3 : Les batteries Nickel Cadmium (Ni-cd)

Elles se présentent sous forme de "piles bâtons". Les batteries Ni-Cd sont aujourd'hui relativement dépassées au profit des batteries Nimh [13], elles mêmes concurrencées par les batteries Lithium. Leur principal défaut est l'effet mémoire (toujours attendre qu'elle soit déchargée avant de la recharger).

Une batterie Ni-cd a une tension nominale de 1,25 V.

Le cadmium est un métal lourd qui a été interdit par un arrêté depuis 2000 mais que l'on continue à trouver, notamment pour des applications de modélisme.

Les batteries Ni-Cd sont les premières générations d'accumulateurs rechargeables utilisées sur les téléphones portables. C'est pour cette raison que l'on vous rabâchait : "Il faut bien décharger votre batterie avant de la recharger !" C'est ce que font encore beaucoup de personnes avec leur portable alors qu'on peut maintenant recharger son mobile quand on veut ! Eh oui, on est passé sans s'en rendre compte au Nimh puis au Lithium qui ne souffrent pas, eux, de l'effet mémoire.

V.2.1 Les avantages des batteries Nickel Cadmium

Aptes à supporter de grands courants de charge et décharge grâce à leurs faibles résistances internes.

- Faible coût
- Solidité mécanique et électrique
- Recharge facile et grande tolérance face aux surcharges

V .2.2 Les inconvénients des batteries Nickel Cadmium

- Effet mémoire
- Densité énergétique moyenne
- Recyclage compliqué à cause du cadmium qui est un métal lourd et polluant

V.2.3 Recommandation des batteries Nickel Cadmium

Sa durée de vie est en moyenne de 500 cycles ou 4 / 5 ans. Il est conseillé de la décharger en profondeur (ne pas descendre quand même sous 0,8 V/élément) avant de la recharger. Il faut vraiment un chargeur approprié. A stocker déchargé en cas de non utilisation prolongée.

Les batteries Ni-cd sont de plus en plus rares et maintenant dépassées. Dans un format identique, optez plutôt pour du Nimh [14].

V.3 Les batteries Nickel Metal Hydride (Nimh)



Figure I-4: Les batteries Nickel Metal Hydride (Nimh)

Comme les Ni-cd, elles se présentent le plus souvent sous forme de "piles bâtons", assemblées en série pour obtenir la tension désirée. Commercialisées au début des années 1990 [15], elles remplacent les Ni-cd pour des raisons écologiques bien que leur recyclage doit être effectué très soigneusement. En effet, l'hydroxyde de potassium, un composant de la batterie Nimh, réagit violemment avec l'eau. Il est irritant et corrosif pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives.

Leur densité d'énergie est 1,5 fois plus élevé que pour les Ni-cd et ne souffrent pas d'effet mémoire (du moins pas au début de leur vie) [16]. Elles sont aujourd'hui assez répandues car elles représentent une alternative entre le Ni-cd et le Lithium.

V.3.1 Les avantages des batteries Nickel Metal Hydride

- Bonne densité d'énergie,
- Pas d'effet mémoire, pas officiellement du moins,
- Supporte des courants importants car résistance interne faible (les Ni-cd gardent cependant l'avantage dans ce domaine),
- Simples à stocker et à transporter,
- Ne pollue pas si bien recyclé [17].

V.3.2 Les inconvénients des batteries Nickel Metal Hydride

- Fragile car ne supporte pas la surcharge, nécessitant par conséquent l'usage de chargeurs automatiques beaucoup plus performants et couteux que les Ni-cd.
- Détection de fin de charge difficile.
- Durée de vie plus faible que les Ni-cd[18].
- Auto-décharge importante.
- Technologie dépassée au profit du Lithium.

V.3.3 Recommandation des batteries Nickel Metal Hydride

Les Nimh supportent environ 400/500 cycles de charge - décharge. En fin de vie, l'autonomie chutera progressivement. A stocker chargé en cas de non utilisation prolongée en raison d'un taux d'auto-décharge important. Le Nimh est une technologie éprouvée mais qui est aujourd'hui dépassée au profit des batteries Lithium. Les batteries Lithium (Li), regroupant les Lithium ion (Li-Ion) et les Lithium ion Polymère (Lipo).

V.4 Les batteries lithium – ion



Figure I-5 : Les batteries lithium – ion

La batterie lithium occupe aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable. Ses principaux avantages sont une densité d'énergie spécifique et volumique élevée (4 à 5 fois plus que le Nimh par exemple) ainsi que l'absence d'effet mémoire [19]. L'auto-décharge est relativement faible par rapport à d'autres accumulateurs. Cependant le coût reste important mais le rapport prix/prestation est exceptionnel.

Le lithium est un élément chimique, de symbole Li et de numéro atomique 3. Dans le tableau périodique des éléments, il est situé dans le groupe 1, parmi les métaux alcalins. Comme tous les métaux alcalins, il est très réactif et est généralement conservé dans de l'huile minérale pour le préserver de l'air. Le lithium pur est un métal mou, de couleur blanc argenté, qui se ternit et s'oxyde très rapidement au contact de l'air et de l'eau, prenant une teinte grise virant rapidement à l'anthracite et au noir. C'est l'élément solide le plus léger et le métal ayant la plus faible masse molaire. Il est essentiellement utilisé pour réaliser des verres et des céramiques réfractaires, des alliages à la fois légers et résistants pour l'aéronautique, et surtout des piles au lithium et des batteries au lithium.

Tableau I-1 : les propriétés physiques de lithium

État ordinaire	**Solide diamagnétique**
Point de fusion	**180,5 °C**
Point d'ébullition	**1342 °C**
Énergie de fusion	**3 kJ·mol^{-1}**
Énergie de vaporisation	**145,92 kJ·mol^{-1}**
Température critique	**3 223 °C**
Pression critique	**68,9 MPa**
Volume critique	**66 cm^3·mol^{-1}**
Volume molaire	**13,02×10^{-6} m^3·mol^{-1}**
Pression de vapeur	**1,63×10^{-8} Pa à 180,54 °C**

On distingue les batteries Lithium ion (Li-Ion) et les batteries Lithium ion Polymère (Lipo) où l'électrolyte de cette dernière est un polymère gélifié.

La tension d'un élément Li-Ion est de 3,6 V et de 3,7 V pour une Lipo. La batterie Lipo utilise une chimie semblable aux batteries Li-Ion et a des caractéristiques proches mais possèdent tout de même quelques différences [19]. La tension varie avec l'état de charge de l'élément.

Elle est de 4,2V en fin de charge et de 3V déchargé, le seuil limite étant à 2,5V sous peine de destruction irréversible de l'élément.

V.4.1 Les avantages de la Lipo par rapport à la Li-Ion sont [20] :

- Batterie pouvant prendre des formes fines et variées.
- Batterie pouvant être déposée sur un support flexible.
- Faible poids (le Lipo permet parfois d'éliminer l'enveloppe de métal lourde du Li-Ion).
- Plus sûre que les Li-Ion (plus résistante à la surcharge et aux fuites d'électrolytes)

V.4.2 Les faiblesses de la Lipo par rapport à la Li-Ion sont [20] :

- Plus cher.
- Charge soumise à des règles strictes en terme de charge/décharge.

Noter que la technologie Lithium s'use même quand on ne s'en sert pas (corrosion interne et augmentation de la résistance interne). Les courants de charge et de décharge admissibles sont plus faibles qu'avec d'autres technologies mais restent tout à fait adapté au domaine du vélo à assistance électrique dans la mesure où le cahier des charges est bien pensé au départ.

Il faut éviter les décharges profondes et idéalement, stocker la batterie aux alentours de la moitié de sa capacité, à 15°C.

V.4.3 Les avantages des batteries lithium – ion

- Densité énergétique très élevée grâce aux propriétés physiques du lithium [21].
- Autodécharge très faible (5% par mois).
- Aucun effet mémoire.
- Poids.
- Agrément d'utilisation.
- Accepte un nombre de cycles important (jusqu'à 1500 pour les meilleures).
- Faible résistance interne.

V.4.4 Les inconvénients des batteries lithium – ion

- Prix.
- Nécessite un circuit de protection sérieux (B.M.S. et P.C.M.) pour gérer la charge et la décharge afin d'éviter la destruction des éléments... coûteux.
- Usure même en cas de non utilisation.

V.4.5 Recommandation des batteries lithium – ion

Sa durée de vie varie de quelques mois pour les plus mauvaises à plus de 1500 cycles pour les meilleures.Très grandes disparités entre les fabricants où le pire côtoie le meilleur.

Attention, les prix varient aussi sur une échelle de 1 à 10 pour des caractéristiques techniques apparemment identiques... sur le papier...

Nous pouvons vous assurer que les moins chères sont rarement les meilleures. En Lithium, un prix élevé est souvent synonyme de qualité.

A stocker idéalement entre 45 et 60 % de charge résiduelle. A recharger cependant tous les 6 mois en cas de non utilisation prolongée [22].

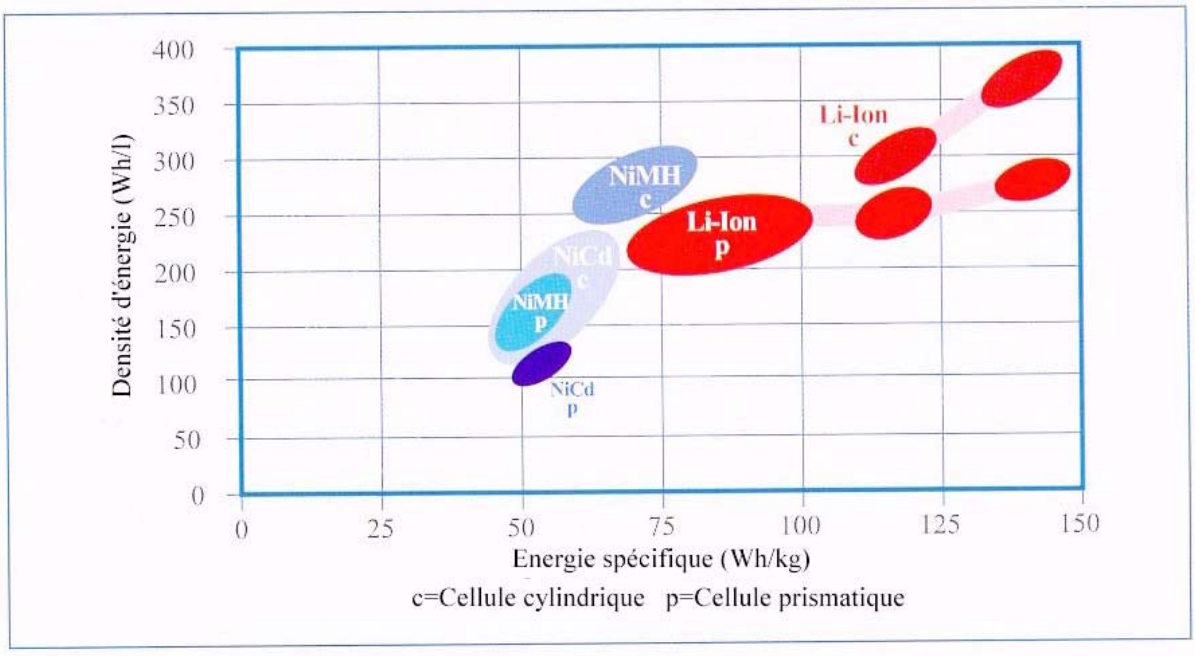


Figure I-6 : Comparaison (1995-2000) des densités d'énergie des batteries rechargeables.

Nous pouvons remarquer que les propriétés de stockage de ce type de batteries rechargeables sont très intéressantes comparées aux autres accumulateurs existant sur le marché.

VI. Comparatif

Tableau I-2 : comparaison des caractéristiques de différents accumulateurs

Type d'accumulateur Pole – pole +	Tension théorique (pratique) (V)	Capacité massique théorique (pratique) (Ah/Kg)	Capacité volumique théorique (pratique) (Ah/dm3)	Energie massique théorique (pratique) (Wh/Kg)	Energie volumique théorique (pratique) (Wh/dm3)	Nombre De cycles
Plomb acide Pb/PbO_2	2.1 (2.0)	120 (18)	240 (58)	252 (35)	454 (70)	50-500
Nickel Cadnium Cd/NiOOH	1.35 (1.2)	181 (29)	517 (83)	244 (35)	695 (100)	> 500
Nickel métal Hydrure MH/NiOOH	1.35 (1.2)	178 (63)	570 (200)	240 (75)	668 (240)	≈ 500
Lithium ion	4.1 (4.1)	100 (37)	270 (98)	410 (150)	1013 (400)	> 500
Lithium dioxyde de manganese Li/MnO_2	4.1 (3.0)	286 (40)	894 (88)	1001 (120)	3131 (265)	50-200
Lithium oxyde de vanadium Li/V_2O_5	3.5 (2.8)	142 (122)	400 (342)	496 (342)	1396 (963)	≈200

V.4.1 Définition de L'électrolyte

L'électrochimie des solvants non aqueux est devenue essentielle à la fin des années 50 et le début des années 60 avec le concept des batteries au lithium [22]. Plusieurs combinaisons sel – solvant ont été étudiées et des maxima de conductivité ont été observés pour des solutions de sels de lithium dans l'acétonitrile (AN), la ã-butyrolactone (BL), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC)… Des mélanges de solvants ont également permis d'améliorer les propriétés des électrolytes (EC/PC, EC/DMC…). L'électrolyte utilisé dans les batteries au lithium se compose habituellement d'un mélange (binaire ou ternaire) de solvants organiques et d'un sel de lithium [23].

L'objectif est d'améliorer cet électrolyte en agissant sur la formulation du mélange de solvants en fonction du sel de lithium utilisé de manière à mieux remplir le cahier des charges [8] :

- Faible viscosité pour faciliter la mobilité des ions.
- Conductivité élevée à température ordinaire et suffisante à froid pour diminuer la chute ohmique.
- Résistant à l'oxydation à la cathode.
- Pouvoir solubilisant pour les sels de lithium.
- Produit écologiquement acceptable et ne présentant pas de danger de manipulation.

V.4.2 Les solvants

V.4.2.1 Définition de la solvatation

La dissolution d'un édifice cristallin nécessite la création de liaisons entre les molécules de solvant et le cristal [24]. La solvatation correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre le soluté et l'ensemble des molécules de solvant qui l'environnent

- **Nature et force des interactions soluté/solvant**

Les molécules de solvant sont assimilables à un dipôle. Le soluté est soit une molécule dipolaire soit une espèce ionique. Les interactions entre solvant et soluté sont des interactions électrostatiques, dipôle-dipôle ou ion-dipôle [25]. L'énergie de solvatation dépend de la force

de ces interactions qui sont beaucoup plus prononcées dans le cas des solutés ioniques. Les interactions des ions sont plus fortes avec les molécules de solvant S qui sont à leur contact et forment une coquille de solvatation primaire constituée d'un nombre défini de molécules S. Plus l'ion est petit et sa charge élevée, plus l'énergie d'interaction est grande [26]. Des interactions s'exercent aussi avec des molécules S éloignées (solvatation secondaire) de force proportionnelle à l'inverse du carré de la distance soluté-solvant.

ChapitreII :
Théorie Des Électrolytes

II.1.Introduction

Les investigations sur la conductance des solutions électrolytiques, constituent une partie essentielle dans la PHYSICO-CHIMIE [27].

II.2.Postulat d'Arrehnius

Le premier modèle fut celui d'Arrhenius qui postulat un équilibre entre les molécules neutres et les espèces chargées libres [28]. La fraction de ces dernières peut être déduite à partir des conductances molaires Λ et Λ^0

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \qquad \text{(Equ II-1)}$$

A partir de **γ,** la constante de dissociation peut être obtenue

$$K_{diss} = \frac{c\,\gamma^2}{1-\gamma} \qquad \text{(Equ II-2)}$$

La variation de la conductivité est due à **γ**.

II.3.Loi de dilution d'Oswald

A partir K_{diss}, Oswald a pu établir sa fameuse loi qui est

$$c\,\Lambda^2 = K_{diss}\,\Lambda^{0\,2}\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right) \qquad \text{(Equ II-3)}$$

La résolution de cette équation donne l'expression de la conductivité en fonction de la concentration [29] :

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{\Lambda^0}{K_{diss}}\,.c \qquad \text{(Equ II-4)}$$

II.4.Loi empirique de Kohlrausch

Bien que des données expérimentales de conductance étaient en bon accord avec la loi d'Oswald, Kohlraush qui avait mesuré les conductances des électrolytes à faibles concentration, avait remarqué que la conductivité varie lentement avec la concentration et proposa la dépendance à la racine de concentration c et stipula que [30] :

$$\Lambda = \Lambda^0 - a\sqrt{c} \qquad \text{(Equ II-5)}$$

II.5.Équation de Debye-Huckel-Onsager

Pour les électrolytes forts, totalement dissociés, la variation de la conductivité équivalente est donnée par la relation empirique de Kohlrausch [29] :

$$\Lambda = \Lambda^0 - K\sqrt{C} \qquad \text{(Equ II-6)}$$

Où $\mathbf{\Lambda^0}$ et k sont deux constantes qui dépendent de la température et de l'électrolyte considéré. La justification théorique de cette relation a été apportée par Debye et Onsager. Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, la mobilité d'un ion donné est influencée par l'existence des autres ions de la solution qui créent une atmosphère ionique autour de l'ion considéré [31]. Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, la diminution de $\mathbf{\Lambda}$ résulte d'un freinage des ions par des effets de relaxation et d'électrophorèse [32-33].

II.5.1.Relaxation

Dans le cas d'un ion soumis à un champ électrique, les effets du nuage ionique sur l'ion de référence sont plus complexes car cet ion est en mouvement. Ainsi, les ions constitutifs du nuage ionique doivent migrer afin de préserver la symétrie de répartition du nuage autour de l'ion. Ce phénomène n'est pas immédiat et pendant ce temps, l'ion de référence continue de migrer. Le résultat est que le nuage prend une forme allongée formant une traîne derrière l'ion de référence [34]. Le nuage ionique possédant une charge opposée à celle de l'ion de référence, il existe des forces coulombiennes entre le nuage et l'ion qui ont tendance à freiner la migration de ce dernier **(figure II-1)**

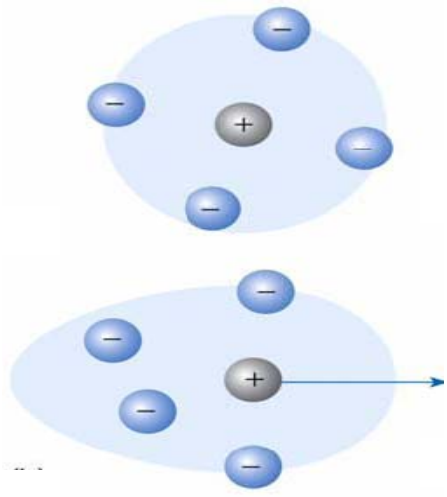


Figure II-1 Effet de relaxation

II.5.2. Effets de l'électrophorèse

Le champ électrique a un effet sur la charge du nuage ionique, celui-ci essayant de migrer dans le sens inverse de l'ion de référence et Entraînant tous ses composants dont l'ion de référence lui-même et retardant encore la Progression de ce dernier [34]. Ce phénomène est comparable a une augmentation locale de la viscosité de l'électrolyte **(figure II-2)**.

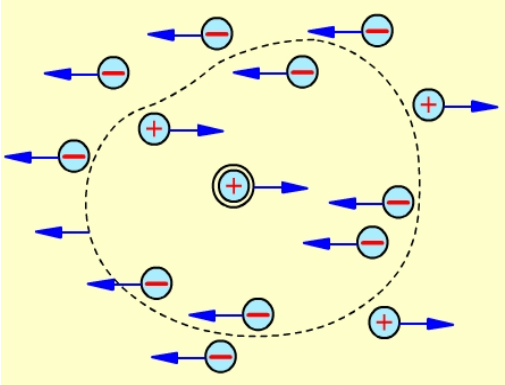


Figure II-2 Effet d'électrophorèse

II.6. Domaine de validité et limites

Dans ce modèle, la non-idéalité de la solution est supposée provenir seulement des interactions électrostatiques à longue distance. Le modèle de Debye et Huckel est valable dans un domaine restreint ; il est applicable aux solutions à un seul électrolyte et à faible concentration.

II.7. L'association ionique :

II.7.1. Hypothèse de Bjerrum (1926)

Dû à l'association ionique dans certains solvants, la courbe de la conductivité est en dessous de la loi limite de D.H.O. Ces observations ont conduit Bjerrum de suggérer son hypothèse qui stipule qu'il existe certain ion qui est liés et participent pas au processus de conduction de la solution électrolytique [35]. Ces entités forment des paires d 'ions dont

leur énergies électrostatiques d'interaction est plus grande que leur énergie thermique (eh >>KT).

II.7.2. Équation de Fuoss Kraus (1933)

Ce groupe de chercheurs ont remplacé les molécules neutres d'Arréhnius par les paires d'ions de Bjerrum, et proposent l'équation [36] :

$$\Lambda = \gamma\,(\Lambda^0 - \gamma^{1/2}\, S\, \sqrt{c}) \qquad \text{(Equ II-7)}$$

γ :fraction des ions libres ;

Malheureusement cette équation reproduit les valeurs de conductivité mais qui sont juste au-dessous de la droite limite de D.H.O.

II.7.3 Équation Loi limite de D.H.O

Sur la base du modèle de D.H d'une solution électrolytique, Onsager a attribué la diminution de Λ à l'interaction électrostatique de langue portée. En effet, suite aux deux effets de relaxation et d'électrophorèse, Onsager a explicité la constante ''a'', en proposant finalement l'équation empirique [37] :

$$\Lambda = \Lambda^0 - (S\sqrt{c}) \qquad \text{(Eq II-8)}$$

avec

$$S = \alpha\Lambda^0 + \beta \qquad \text{(Equ II-9)}$$

α : relative à l'effet de relaxation.

β : relative à l'effet d'électrophorèse

Il a aussi expliqué la variation linéaire de la conductivité dans le domaine des faibles concentrations et la dépendance la racine de c. Cette loi est connue sous le nom de la loi limite de D.H.O.

II.7.4 Équation de Pitts (1953) et Fuoss-Onsager (1957)

Pour des concentrations modérées, le modèle de D.H.O n'est plus valable, et déviation tantôt en haut tantôt en bas ont été obtenus. Pitts attribuait ces disparités, à la négligence des forces d'interactions de courte portée. Pour résoudre ce problème, Pitts considère l'ion comme une sphère rigide de rayon « R » et associe à sur traitement la distance des deux proches voisins « a » .En 1957, le groupe FUOSS -Onsager sont arrivés à la même conclusion de PITTS.

Les groupes de chercheurs partent des mêmes hypothèses mais leurs approches mathématiques au problème étaient différentes.

Sur la base du modèle de D.H, ils considèrent la vitesse de l'ion v_i est celle de la molécule de solvant au voisinage ''u_i'', quand ils interagissent. D'abord ''v_i'' doit satisfaire l'équation hydrodynamique ainsi les fonctions de distributions ''f_{ij}'' et les potentiels électriques ''ψ_{ij}'' satisfont l'équation de Poisson-Boltzmann.

Les fonctions de distributions ''f_{ij}'' et les potentiels électriques ''ψ_{ij}'' sont égales à la somme d'équilibre et leurs composantes perturbées.

Ces dernières naissent suite à l'application d'un champ électrique externe.

Lors de leurs calculs, les deux groupes utilisent des conditions aux limites différentes. En effet, la dérivée du potentiel perturbé à la surface (r = a) est maintenu dans le calcul de Fuoss-Onsager , mais négligé par Pitts.

D'après la littérature, malgré leurs efforts pour établir l'équation de conductivité, les deux groupes n'avaient pas explicitement établi l'expression finale .Cependant, LEIST avait pu introduire une correction de premier ordre aux deux traitements des deux groupes pour établir finalement l'expression de la conductivité qui est :

$$\Lambda = \Lambda^0 - [\frac{\alpha\Lambda^0}{1+ \delta\kappa a} + \beta] \frac{c^{½}}{1+ \kappa a} \qquad \text{(Equ II-10)}$$

Cette équation pouvait être obtenu par les deux groupes si les termes linéaires à « q » ont être tenus en compte. Mais ce n'était pas le cas, parce que à ce stade, il devient artificiel de séparer les termes de relaxation et d'électrophorèse .La variable adimensionnelle « q » représente le rapport entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique.

Si a = 0

$$\Lambda = \Lambda^0 - [\alpha\Lambda^0 + \beta] c^{½} \qquad \text{(Equ II-11)}$$

Cette équation peut être considérée comme la première correction de la D.H.O.

II.7.5 Équation de Pitts actualisée

Pitts avait refait de nouveau ses calculs, mais cette fois ci, il avait introduit les termes linéaires à « q^2 ». Il avait finalement établir l'équation de la conductivité :

$$\Lambda = \Lambda^0 - A + B - \Lambda^0 [C + D] + E \qquad \text{(Equ II-12)}$$

- Λ, A et C donnent l'équation de LEIST

- B donne l'effet d'ordre supérieur de la vitesse locale due à la perturbation du potentiel électrostatique ionique.
- D représente la contribution d'ordre supérieure du potentiel et de la fonction de distribution asymétrique dans l'équation de la conductivité.
- E provient de l'expression de la mobilité dans l'équation de continuité.

Les fonctions incluses dans cette équation ont été évalué par Pitts pour 0.02 <Ka<0.5.

Fuoss et Onsager ont commencé leur résonnement en supposant que

$$\Lambda = (\Lambda^0 - \Lambda^e)\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right) \qquad \text{(Equ II-13)}$$

Où Λ^0 est la conductivité due à l'effet éléctrophorètique.

Dans cette équation les effets de relaxation et d'électrophorèse sont considérées séparées même au delà des contributions de premier degrés de la conductivité.

Donc, seulement $\frac{\Delta X}{X}$ (effet de relaxation) est calculées par Fuoss et Onsager, en négligeant les effets dus aux potentiel et fonction de distribution asymétriques ioniques.

L'expression de $\frac{\Delta X}{X}$ est obtenue par une série d'approximation successive donnant des termes d'ordre différent qui contribue au champ de relaxation.

Fuoss-Onsager ont aussi des conditions aux limites pour établir leur équation de conductivité. Elles sont résumes dans la référence.

II.7.6 Différence entre les approches de Pitts et Fuoss-Onsager

Les différences entre Pitts et Fuoss-Onsager sont :

- ✓ L'effet du potentiel asymétrique sur la vitesse locale du solvant au voisinage de l'ion de référence, a été négligé par Fuoss-Onsager. (Asymétrique du potentiel)
- ✓ Fuoss-Onsager ont utilisé la conduction aux limites de la perturbation à la distance r = a, tandis que Pitts suppose que cette dernière cesse.

En 1969, le tri de chercheurs (Pitts – Tabor - Doli) ont analysé les approche présentées ci-dessus, et conclu que les disparités duex aux différentes conditions aux limites, petites mais ont une influence sur la réduction de l'interaction ionique telle que conçu dans l'approche de Pitts par rapport à Fuoss-Onsager.

Souvent, Pitts requière une petite valeur de ''a'' contrairement à Fuoss-Onsager.

- La troisième différence entre les deux groupes de chercheurs réside dans l'expression de la vitesse de l'ion v_{ij} , dans laquelle Fuoss-Onsager ajoute un terme de l'atmosphère ionique sur l'ion centrale.

II.8 Distance de Bjerrum

Dans la théorie de *Debye* et *Huckel*, la possibilité que l'ion de référence soit assez proche d'un ion de charge opposé n'est pas prise en compte. Cette théorie a été largement utilisée pour reproduire avec sucées les valeurs expérimentales jusqu'à une concentration de l'ordre de 10 mol/m3.Au delà de cette concentration la courbe expérimentale commence à dévier de la droite de D.H.O à cause de l'effet d'association. *Bjerrum* [35] a défini pour la première fois les paires d'ions dans un modèle d'association ionique.

Considérons une coquille sphérique d'épaisseur dr et à une distance r de l'ion de référence. La probabilité Pr que les ions de charge opposée soient dans la coquille sphérique est donnée par la relation :

$$P_r = \frac{4\pi r^2 n_i dr}{V} . \exp\left(\frac{-U}{KT}\right) \qquad \text{(Equ II-14)}$$

ni/V représentant la concentration en ions de l'espèce i dans la solution (en molécule^{-3}) et U représentant l'énergie potentielle d'un ion i à une distance r de l'ion de référence j.

$$U = \frac{-Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} \qquad \text{(Equ II-15)}$$

Posons $n_i = \frac{N_i}{V}$

$$P_r = 4\pi r^2 n_i . \exp\left(\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r KT}\right) dr \qquad \text{(Equ II-16)}$$

Recherche de maximum

$$\frac{dP_r}{dr} = 8\pi r n_i . \exp\left(\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r KT}\right) + \frac{4\pi r^2 n_i Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2 KT} . \exp\left(\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r KT}\right) = 0$$

$$r = q = -\frac{Z_i Z_j e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r KT} \qquad \text{(Equ II-17)}$$

Distance de Bjerrum.

La fonction Pr passe par un maximum pour une valeur critique de r. Pour former une paire d'ions, il faut que les deux ions de charge opposée soient à une distance assez proche pour que l'énergie d'attraction coulombienne soit supérieure à l'agitation thermique. Cette distance

sera notée q. On peut donc dire que deux ions de charge opposée formeront une paire d'ions si la distance r entre les deux ions est inférieure à q.

II.9 Modele de Fuoss

II.9.1 Regroupement des ions

Fuoss a tenu compte de cet effet et a établi un modèle relatif au regroupement des ions sous forme de paires selon le processus diffusionnel suivant [38] :

$$A^+ + B^- \underset{K_R}{\rightleftharpoons} (A^+.....B^-) \underset{K_S}{\rightleftharpoons} (A^+B^-) \rightleftharpoons (A\ B)$$

Dans la théorie de Fuoss, les effets des interactions d'ion-ion et d'ion-solvant entrent par deux paramètres réglables qui sont :

- ✓ **R_G le rayon de Gurney** : est le rayon de la partie sphérique du solvant qui englobe et qui peut être modifiée par sa présence l'ion.
- ✓ **α** est une fraction définie en classifiant chaque ion selon l'importance de r.

Si :

- $r > R_G$, nous considérons les ions comme libre.

Sinon :

- $r << R_G$, l'ion et son voisin constituent une paire de contact.
- Les paires d'ions restantes forment les paires séparées par les molécules de solvant.

II.9.2 Les fractions

γ : la fraction des ions libres ($A^+ B^-$)

(1- α)(1- γ) : la fraction des paires d'ions séparées par des molécules de solvant ($A^+...B^-$)

(1- γ) α :la fraction des paires d'ions de contact ($A^+ B^-$)

AB : molécules neutres.

II.9.3 Équations fondamentales

Sur la base du modèle de paires, Fuoss avait proposé l'équation suivante :

$$\Lambda = P[\Lambda_0(1+\frac{\Delta X}{X})+ \Delta\Lambda_e] \qquad \text{(Equ II-18)}$$

$$\Delta\Lambda_e = -\beta_0 C^{1/2}\{1+F_2[a,D(R),\eta(R)]\} \qquad \text{(Equ II-19)}$$

Dans laquelle, figurent les effets de relaxation :

$$\frac{\Delta X}{X} = -\alpha_0 C^{1/2}\{1+F_1[R,D(R)]\} \qquad \text{(Equ II-20)}$$

et d'électrophorèse :

$$\Delta\Lambda_e = -\beta_0 C^{1/2}\{1+F_2[a,D(R),\eta(R)]\} \qquad \text{(Equ II-21)}$$

Les expressions de ces équations n'étaient pas faciles à utiliser, c'est la raison pour laquelle Fuoss avait préféré de les présenter en fonction des polynômes d'interpolation.

Il a fallut utiliser ces nouvelles expressions de relaxation et d'électrophorèse pour enfin établir l'équation analytique de la conductivité électrique. En effet,

$$\Lambda\,(c) = P\,[\Lambda^0.\,(1+\frac{\Delta X}{X}) + \Delta\Lambda_e] \qquad \text{(Equ II-22)}$$

$\Delta\Lambda_e$: l'effet de l'électrophorèse.

$\frac{\Delta X}{X}$: l'effet de la relaxation.

X : le champ électrique extérieur.

II.9.3.1 Terme de relaxation

$$\Delta X = \Delta X_E + \Delta X_v \qquad \text{(Equ II-23)}$$

ΔX_E :champ de relaxation électrostatique du aux interactions de longes distances.

ΔX_v :champ de relaxation hydrodynamique du à la perturbation ionique par le courant d'électrophorèse.

ΔX_0 : champ de relaxation du à la diffusion ou à l'attraction ou la répulsion.

II.9.3.1.A Terme de relaxation électrostatique

$$\frac{\Delta X_E}{X} = \frac{\Delta X_0}{X} + \frac{\iota^2}{3}\ln t + \beta^2\kappa^2 FH2 + \beta^3\kappa^3 FH3 \qquad \text{(Equ II-24)}$$

$$\frac{\Delta X_0}{X} = \frac{-\iota}{3(1+1/\sqrt{2})(1+t)(1+t/\sqrt{2})} \qquad \text{(Equ II-25)}$$

avec $\iota = \frac{\beta\kappa}{2}$ et $\beta = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r KT}$ et $\kappa = \left(\frac{2n_0 e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r KT}\right)^{1/2}$

$$\frac{\Delta X_E}{X} = \frac{-\iota}{3(1+1/\sqrt{2})(1+t)(1+t/\sqrt{2})} + \frac{\iota^2}{3} \ln t + \beta^2\kappa^2 FH2 + \beta^3\kappa^3 FH3$$

$$= \frac{-\iota}{3(1+1/\sqrt{2})(1+t)(1+t/\sqrt{2})} + \frac{\iota^2}{3} \ln t + 4\iota^2 FH2 + 8\iota^3 FH3 \qquad \text{(Equ II-26)}$$

$FH2 = 0.13842 - 0.25289t + 0.16281t^2 - 0.044868t^3$ Pour $0 \le t \le 0.4$ (Equ II-27)

$FH2 = 0.13558 - 0.23739t + 0.14034t^2 - 0.0415838t^3$ Pour $0.4 \le t \le 0.8$ (Equ II-28)

$FH3 = 0.0084869 - 0.029776t + 0.045001t^2 - 0.026344t^3$ Pour $0 \le t \le 0.4$ (Equ II-29)

$FH3 = 0.0067047 - 0.017767t + 0.018269t^2 - 0.0068686t^3$ Pour $0.4 \le t \le 0.8$ (Equ II-30)

II.9.3.1.B Terme de relaxation Hydrodynamique

$$\frac{\Delta X_v}{X} = \left[\frac{\beta_0 C^{1/2}\gamma^{1/2}}{\Lambda^0}\right]\left(\frac{\beta\kappa}{16}\right)[H2(t) - 2\ln t] \qquad \text{(Equ II-31)}$$

II.9.3.2 Terme de l'électrophorèse Hydrodynamique

$$\Delta\Lambda_e = -\beta_0 C^{1/2}\gamma^{1/2}\left[\frac{1}{1+t} + \frac{\iota \ln t}{4} + \iota H1\right] \qquad \text{(Equ II-32)}$$

$$\frac{\Delta\Lambda_e}{\Lambda_0} = -\frac{\beta_0 C^{1/2}\gamma^{1/2}}{\Lambda_0}\left[\frac{1}{1+t} + \frac{\iota \ln t}{4} + \iota H1\right] \qquad \text{(Equ II-33)}$$

$$\beta_0 = \frac{Fe\kappa}{3\pi\eta C^{1/2}} = \frac{2Fe\iota}{3\pi\eta\beta C^{1/2}} \qquad \text{(Equ II-34)}$$

On remplace β_0 dans $\frac{\Delta\Lambda_e}{\Lambda_0}$ on obtient :

$$= -\frac{C^{1/2}\gamma^{1/2}}{\Lambda_0}\frac{2Fe\iota}{3\pi\eta\beta C^{1/2}}\left[\frac{1}{1+t} + \frac{\iota \ln t}{4} + \iota H1\right] \qquad \text{(Equ II-35)}$$

$$\frac{\Delta\Lambda_e}{\Lambda_0} = -\frac{\gamma^{1/2}}{\Lambda_0}\frac{2Fe\iota}{3\pi\eta\beta}\left[\frac{1}{1+t} + \frac{\iota \ln t}{4} + \iota H1\right] \qquad \text{(Equ II-36)}$$

$$\frac{\Delta\Lambda_e}{\Lambda_0} = -W\iota\left[\frac{1}{1+t} + \frac{\iota \ln t}{4} + \iota H1\right] \qquad \text{(Equ II-37)}$$

Avec

$$W = \frac{2Fe\gamma^{1/2}}{\Lambda_0 3\pi\eta\beta} \qquad \text{(Equ II-38)}$$

$H1 = 0.19295 - 0.18508t - 0.32106t^2 + 0.40243t^3$ Pour $0 \leq t \leq 0.4$ (Equ II-39)

$H1 = 0.20742 - 0.31145t + 0.06461t^2$ Pour $0.4 \leq t \leq 0.8$ (Equ II-40)

II.9.3.3 La constante d'équilibre K_R

Consiste à la formation et la séparation des paires séparées par des solvants SSP, par processus de diffusion.

$$K_R = \frac{(1-\alpha)(1-\gamma)a_P}{\gamma\, a_+ .\gamma a_-} \qquad \text{(Equ II-41)}$$

$$K_R = \frac{(1-\alpha)(1-\gamma)}{c.\gamma^2.f_\pm^2} \quad \text{SSP} \qquad \text{(Equ II-42)}$$

Le coefficient d'activité est calculé par la théorie de « Debye-Hunckel »

$$-\ln f = \frac{\beta\kappa}{2(1+\kappa R)} \qquad \text{(Equ II-43)}$$

D'ou :

$$f = \exp\left(\frac{-\beta\kappa}{2(1+\kappa R)}\right) \qquad \text{(Equ II-44)}$$

$$\beta = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT} \qquad \text{(Equ II-45)}$$

D'après (II-43) et (II-42) :

$$K_R = \frac{(1-\alpha)(1-\gamma)}{c\,\gamma^2 f_\pm^2} = \frac{4\pi N R^3}{3000}\exp\left(\frac{\beta}{R}\right) \qquad \text{(Equ II-46)}$$

On sait que :

$$f = \exp\left(\frac{-\beta\kappa}{2(1+\kappa R)}\right) \qquad \text{(Equ II-47)}$$

D'ou:

$$\gamma = 1 - \frac{\gamma^2 4\pi N_0 R^3 c}{3(1-\alpha)}\exp\left[\frac{\beta/R}{1+R(8\pi\beta N_0\gamma c)^{1/2}}\right] \qquad \text{(Equ II-48)}$$

Avec

$$\beta = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r KT} \qquad \text{(Equ II-49)}$$

II.9.3.4 La constante d'équilibre K_S

Consiste à la formation et la séparation des paires de contacts CP.

$$K_S = \frac{\alpha(1-\gamma)a_p'}{(1-\alpha)(1-\gamma)a_p} \qquad \text{(Equ II-50)}$$

$a_p' = a_p = 1$ (pas d'interaction entre les dipôles et les ions libres).

$$K_S = \frac{\alpha}{1-\alpha} \text{.....CP} \qquad \text{(Equ II-51)}$$

II.9.3.5 La fraction p

On sait que :

γ : la fraction des ions libres ($A^+ B^-$)

$(1-\alpha)(1-\gamma)$: la fraction des paires d'ions séparées par des molécules de solvant ($A^+...B^-$) SSP

$(1-\gamma)\alpha$:la fraction des paires d'ions de contact ($A^+ B^-$) CP.

AB : molécules neutres.

Alors, les espèces qui contribuent aux processus de conduction sont les ions libres et les paires d'ions séparées par les molécules de solvant

Donc

$$P = \gamma + (1-\alpha).(1-\gamma) = 1 - \alpha.(1-\gamma) \qquad \text{(Equ II-52)}$$

$$P = 1 - \alpha.(1-\gamma) \qquad \text{(Equ II-53)}$$

II.9.4 L'équation de Fuoss de la conductance électrique

L'équation de la conductibilité de FUOSS qu'il la établie selon le processus de diffusion est donnée par [8] :

$$\Lambda(c) = P[\Lambda^0.(1+\frac{\Delta X}{X}) + \Delta\Lambda_e] \qquad \text{(Equ II-54)}$$

$\Delta\Lambda_e$: l'effet de l'électrophorèse.

$\frac{\Delta X}{X}$: l'effet de la relaxation.

X : le champ électrique extérieur.

II.9.4.1 Termes ι, ι² et ι³

Le facteur de ι :

$$(A)= - W\frac{1}{1+t} - \frac{1}{3(1+\frac{1}{\sqrt{2}})(1+t)(1+\frac{t}{\sqrt{2}})} \qquad \text{(Equ II-55)}$$

Le facteur de ι² :

$$(B)=\frac{lnt}{3} +4FH2+ \frac{W}{8}(H2 - 2lnt) - \frac{Wlnt}{4} - WH1 \qquad \text{(Equ II-56)}$$

$$B = \frac{lnt}{3} +4FH2+ \frac{W}{8}H2 - \frac{Wlnt}{2} - WH1 \qquad \text{(Equ II-57)}$$

Le facteur de ι³ :

$$(C) = 8FH3 \qquad \text{(Equ II-58)}$$

II.9.4.2 Équation de la conductivité

Les ions qui contribuent aux processus de conductions sont :

- Les ions libres γ .
- Les ions séparés par les molécules de solvants.

$$P = \gamma +(1-\alpha)(1- \gamma) = 1- \alpha(1- \gamma) \qquad \text{(Equ II-59)}$$

Donc

$$\Lambda = P\,\Lambda_0(1+\frac{\Delta X_e}{X} +\frac{\Delta X_v}{X} +\frac{\Delta\,\Lambda_e}{\Lambda}) \qquad \text{(Equ II-60)}$$

$$\Lambda = P\,\Lambda_0(1+A\iota +B\iota^2 +C\iota^3) \qquad \text{(II-104)}$$

Avec

$$(A) = - W\frac{1}{1+t} - \frac{1}{3(1+\frac{1}{\sqrt{2}})(1+t)(1+\frac{t}{\sqrt{2}})} \qquad \text{(Equ II-61)}$$

$$B = \frac{lnt}{3} +4FH2+ \frac{W}{8}H2 - \frac{Wlnt}{2} - WH1 \qquad \text{(Equ II-62)}$$

$$(C) = 8FH3 \qquad \text{(Equ II-63)}$$

$$FH2 = 0.13842 – 0.25289t + 0.16281t^2 – 0.044868t^3 \quad \text{Pour} \quad 0 \le t \le 0.4 \qquad \text{(Equ II-64)}$$

$FH2 = 0.13558 - 0.23739t + 0.14034t^2 - 0.0415838t^3$ Pour $0.4 \leq t \leq 0.8$ (Equ II-65)

$FH3 = 0.0084869 - 0.029776t + 0.045001t^2 - 0.026344t^3$ Pour $0 \leq t \leq 0.4$ (Equ II-66)

$FH3 = 0.0067047 - 0.017767t + 0.018269t^2 - 0.0068686t^3$ Pour$0.4 \leq t \leq 0.8$ (Equ II-67)

$H1 = 0.19295 - 0.18508t - 0.32106t^2 + 0.40243t^3$ Pour $0 \leq t \leq 0.4$ (Equ II-68)

$H1 = 0.20742 - 0.31145t + 0.06461t^2$ Pour $0.4 \leq t \leq 0.8$ (Equ II-69)

II.10 La variation de la conductivité avec la température

Ci –dessous, nous passons quelques résultats bibliographiques de la variation de la conductivité pour des températures modérées compris entre 5°C et 60°C.

Nous allons maintenant nous intérésser à la variation de la conductivité avec la température. La théorie d'Eyring sur les processus activés est également applicable à la conductivité à condition de se situer à une température bien supérieur à la température vitreuse. Dans le cas de la conductivité la force agissant sur le déplacement des ions est la force électrique provenant d'un champ électrique appliqué. L'expression de la conductivité molaire selon la théorie d'Eyring [39]:

$$\Lambda = \frac{FL^2 z+z-e}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{\Lambda}^{\neq}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{\Lambda}^{\neq}}{RT}\right) \quad \text{(Equ II-70)}$$

Dans cette équation, F est le Faraday, z+ et z- les charges portées par les ions, L la distance moyenne de saut pour un ion, $\Delta S^{\neq}\Lambda$ et $\Delta H^{\neq}\Lambda$ respectivement l'entropie et l'enthalpie d'activation pour la conductivité. Quand on se situe dans un intervalle de température où l'entropie d'activation pour la conductivité est indépendante de la température, la variation de conductivité molaire avec la température est parfaitement décrite par une loi de type *Arrhénius* :

$$\Lambda = A_{\Lambda} \exp\left(\frac{-E_{a,\Lambda}}{RT}\right) \quad \text{(Equ II-71)}$$

où Ea,Λ (l'énergie d'activation pour la conductivité) s'identifie à $\Delta H\Lambda^{\neq}$ introduit

Précédemment. En traçant Ln(Λ) en fonction de 1/T pour des températures variant de 5 à 60°C, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation pour la conductivité des différents électrolytes étudiés à des concentrations en sel variant de 0,1 à 1M.

La variation de l'énergie d'activation pour la conductivité avec la concentration en sel peut être modélisée dans le cadre de la théorie du pseudo-réseau ionique. La contribution du sel à l'énergie d'activation pour la conductivité est supposée comme dépendante de la fraction molaire en solution x_i :

$$E_{a,\Lambda}=E_{a,\Lambda}^{0}+x_i\,E_{a,el} \qquad \text{(Equ II-72)}$$

où Ea,Λ^0 est la contribution du solvant pur quand les interactions coulombiennes ne sont pas présentes et représente ainsi les interactions dipôle-dipôle. Le second terme de l'équation II-10 représente la contribution du sel et Ea, est l'énergie molaire relative aux interactions ioniques. En utilisant comme approximation $x_i=VmC$ où Vm est le volume molaire du solvant, nous pouvons réécrire l'équation (II-72) :

$$E_{a,\Lambda}=E_{a,\Lambda}^{0}+V_m E_{a,el} C \qquad \text{(Equ II-73)}$$

Nous allons maintenant déterminer l'expression de l'énergie d'activation molaire relative aux interactions interionique Ea, : Soit U l'énergie électrostatique d'interaction entre un anion et un cation et d la distance moyenne entre l'anion et le cation :

$$U=\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d} \qquad \text{(Equ II-74)}$$

En considérant Z comme le nombre d'ions dans une maille de sous-réseau de cations

et d'anions et a comme le paramètre du réseau cubique (distance anion-anion ou cationcation), le nombre de cellules élémentaires dans un volume V de solution est donné par $n_{cell}=V/a^3$ et le nombre d'ions (anion et cation) à une concentration C en sel est égal à VN_AC.

Puisque $n_{cell}\, Z=VN_AC$ et $n_{cell}=V/a^3$, on en déduit une relation reliant le paramètre de maille à la concentration en sel :

$$a=\sqrt[3]{\frac{Z}{N_A C}} \qquad \text{(Equ II-75)}$$

Pour un réseau cubique à faces centrées d=a/2 et Z=4. On a alors l'énergie électrostatique Ep du réseau ionique qui est égale à :

$$E_p=\frac{-e^2\left|z_A z_B\right|M}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d} \qquad \text{(Equ II-76)}$$

avec $z_A=z_B=1$ les charges portées respectivement par A et B.
Pour une mole d'ions on a alors :

$$U=\frac{-N_A e^2 M}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d}=\frac{-2N_A^{4/3}e^2 M}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r Z^{1/3}}C^{1/3} \qquad \text{(Equ II-78)}$$

En prenant $E_{a,el}=|U|$:

$$E_{a,\Lambda}=E_{a,\Lambda}^{0}+\frac{2N_A^{4/3}e^2 M V_m}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r Z^{1/3}}C^{4/3} \qquad \text{(II-79)}$$

Cette relation linéaire en $C^{4/3}$ est vérifiée qualitativement. Sa pente est indépendante de la nature du sel dont sa valeur théorique est $500 J.M^{-4/3}$. Cette énergie représente les interactions d'une mole d'ions non chargés. D'après la littérature, la valeur de la ponte expérimentale est

différente de celle calculée théoriquement, mettent en évidence l'absence des interactions ion-dipôle.

II.11Étude de la conductivité aux basses températures

II.11.1 Introduction

Pendant son refroidissement, un liquide quelconque, peut parvenir à la température de fusion T_I en évitant de cristalliser, à condition que la vitesse de refroidissement soit suffisante élevée et d'autant, plus facile que le liquide est plus visqueux. L'expérience montre que la cristallisation n'est pas une transformation qui affecte uniformément tout le volume d'un liquide mais plutôt le développement progressif d'un réseau ordonné à partir de germes discrets.

Depuis Tamman, on distingue deus étapes dans le processus de cristallisation au-dessus de la température de fusion [40] ; au cour de la première étape, qu'on appelle germination, ou nucléation ou incubation, des agrégats d'atomes qui peuvent soit régresser et disparais, soit croitre jusqu'à une taille critique ; ils ne se disparaissent plus et ne peuvent qu'accroitre. On les appelle alors des germes ou embryons. Les germes précurseurs du cristal ont une structure périodique, mais contrairement au cristal il ne présente pas une forme polyédrique particulière.

La formation des germes peut être facilitée au contact des parois des creusets ou à la surface d'impuretés solides. On parle alors de nucléation hétérogène. En absence de ces sources d'intubation artificielle, on dit que la nucléation est homogène. Les germe sont très petits et ne peuvent être détectés directement. On détermine habituellement leur concentration par une expérimentation complexe consistant à effectuer un traitement thermique à la température choisi. L'échantillon est trempé pour figer les germes et échauffé à une température ou les germes peuvent grossir jusqu'à une taille observable sans varier en nombre la fréquence de nucléation (c'est-à-dire le nombre de germes produits par unité de temps dans l'unité de volume) est obtenue en divisent la concentration du germes par la durée du traitement à la température de germination. La seconde étape, c'est la croissance cristalline qui s'opère à partir des germes existants par captation des atomes du liquide à l'interface liquide-germe. Si

aucun germe ne se forme, la croissance cristalline ne peut se produire et la substance reste liquide. Même s'il existe des germes, il arrive qu'ils n'aient pas le temps de se développer et qu'ils restent très petits en occupant qu'une infirme partie du système, ce qui les rend impossibles à détecter. Dans ce cas également, on dira qu'on a toujours affaire à un liquide.
Pour estimer dans quelles conditions un liquide, pendent le refroidissement, évite la cristallisation, on calcule la fréquence de nucléation et la vitesse de croissance cristalline en fonction de la température, puis on combine les valeurs obtenues pour en déduire la fraction volumique occupée par les cristaux à la suite d'un traitement thermique.

II.11.2 Genèse de l'état vitreux [41]

Les verres sont constitués des verres d'oxydes, suivant leur mode de préparation classique, la première étape consiste à mélanger l'ensemble des matières premières qui constituent le « le mélange vitrifiable » et a les porter à un etempératureou elles se convertissent en un mélanige liquide homogène d'oxyde fondu. Ce liquide visqueux est appelé le « précurseur » du verre. La seconde éotape consiste à refroidir le liquide afin de le portet à un etempérature telle que la viscosité convienne aux opérations de formage, en évitant toute cristalisation. Celle-ci est en effet l'ennemie du verrier, elle affecte la température et réduit la résistance mécanique, elle est d'autant plus facile à éviter que la viscosité à T_L est élévée, que le refroidissement est rapide et que le liquide ne contient pas de germes de nucléation. Pratiquement, la viscosité du liquide qui alimente les dispositifs industriels de formage doit etre comprise ente 100 et 1000Pas.

Dans le résavoir et le canal d'alimentation de ces installations les températures doivent dépasser T_L car le liquide y est en contact avec des parois solides (céramiques ou alliages réfractaires) succeptibles de fournir des germes de nucléation.

II.11.3 La dévitrification

Au dessus de T_L, en présence de germes de nucléation des cristaux croissent à une vitesse qui augmente d'abord avec le degré de surfusion puis, comme la viscosité s'accroit sensiblement lorsque la température s'abaisse, la vitesse de cristallisation passe par un maximum, diminue et finit par s'annuler (figure II-3). Lorsqu'on connait les vitesses de cristallisation en fonction

de la température, on peut déterminer « une vitesse critique de refroidissement » permettant d'éviter de dépasser un taux donné de cristaux.

Les verriers nomment « dévitrification », le phénomène de croissance des cristaux bien qu'il n'affecte que le liquide surfondu, non encore transformé en verre. Quoique son énergie soit supérieure à celle contenue dans au moins une phase cristalline, ce liquide est « métastable » car son énergie est minimale par apport à celle des autres liquides de même température. Au dessous d'une certaine température ou plutôt au dessus d'une viscosité généralement comprise entre 10^5 et 10^6 Pas, le liquide surfondu ne se cristallise plus. Il devient alors possible de déterminer expérimentalement ses propriétés

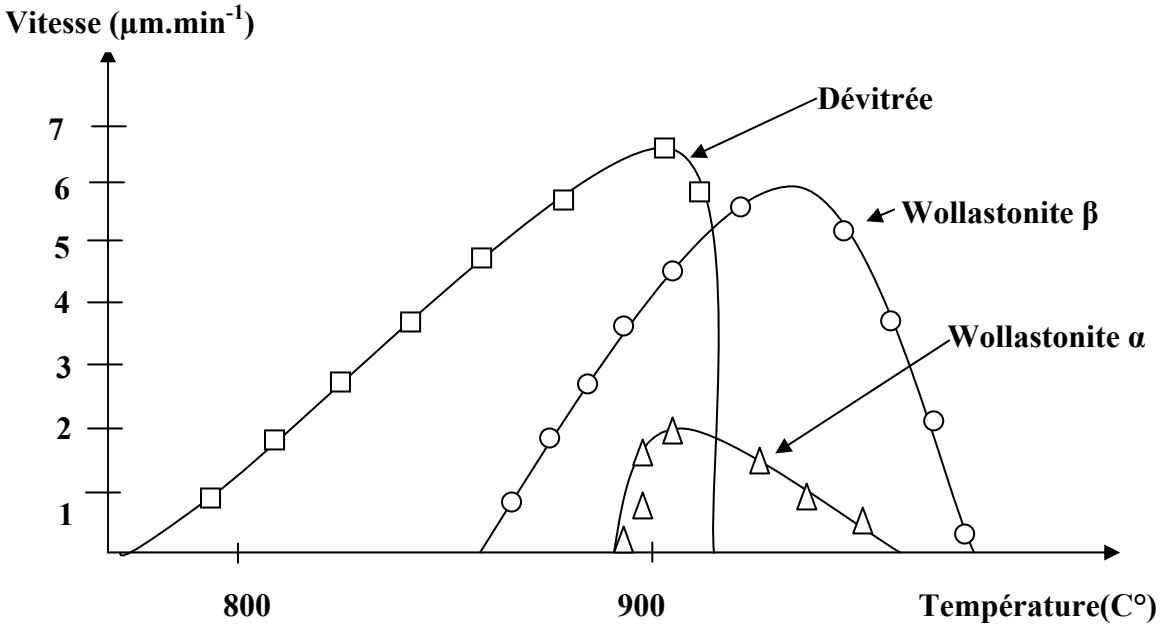


Figure II-3 : vitesse de croissance des wollastonites α et β est de la dévitrée dans une composition silico-sodo-calcique

En générale, lorsqu'une propriété du liquide surfondu est étudiée en fonction de la température, on constate que les valeurs se situent dans les prolongements de celles mesurées au-dessus de T_L, qu'ils s'agissent d'une propriété variant de façon quasi linéaire comme le volume, on suivant une loi Arrhinus comme la conductivité électrique.

La température de cristallisation ne se traduit donc pas par une discontinuité entre les propriétés du liquide stable et celles du liquide surfondu, par contre, un changement de comportement d'importance apparait à plus basse température : c'est la transition vitreuse.

II.11.4 La transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température **(figure II-4)** montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_L pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessus de T_L se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de T_L. Mais à la température T_G ou la viscosité atteint environ 10^{12} Pas, il ya diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé.

En revanche à cette température T_G, on n'observe pas de changement brutal de volume comme c'est le cas lorsqu'il ya passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_G.

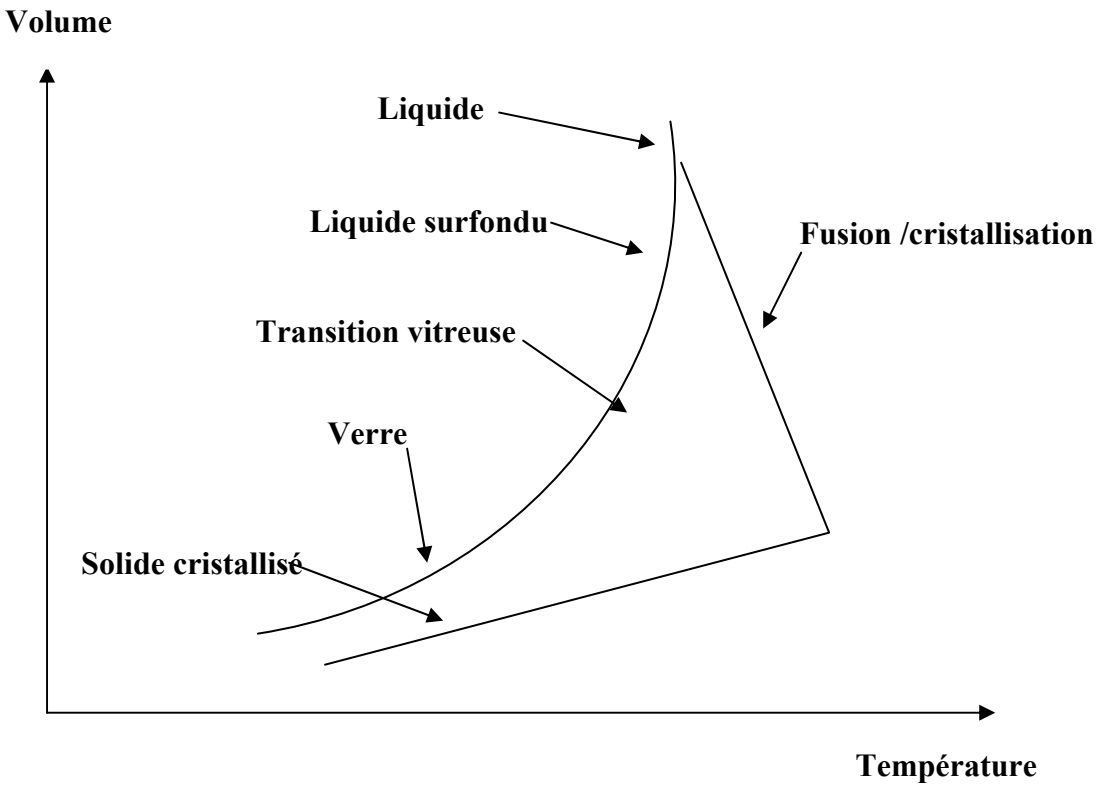


Figure II-4 : Genèse de l'état vitreux

La substance obtenue au-dessus de T_G, possède la structure d'un liquide mais les propriétés du solide : c'est le verre. La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique. On constate, systématique, à T_G un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T. Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard » est proportionnel à la viscosité.

- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température.

En première approximation, on peut considérer que la transition vitreuse ait lieu lorsque la viscosité est de l'ordre de 10^{12} Pas ; ce qui correspond à un temps de relaxation structurale de 10^{3}s. Mais la notion de temps de relaxation implique que T_G doit s'baisser lorsque la vitesse de refroidissement diminue. En effet, un examen plus attentif montre que la transition vitreuse se produit à une viscosité d'autant plus élevée, c'es à dire à une température plus basse, que le refroidissement (ou le chauffage) est lent. Par conséquent, la transition vitreuse pour un liquide donnée, contrairement à un véritable changement d'état, ne se produit pas à une température immuable, mais varie selon la vitesse de refroidissement dans un demain de température qu'on appelle l'intervalle de la transition vitreuse ou domaine de transition (figure II-5).Le liquide surfondu est en équilibre à chaque température dans l'intervalle de la transition vitreuse, on appelle d'ailleurs « le liquide d'équilibre ». Ses propriétés sont indépendantes de son passé thermique. En revanche un verre est, au point de vue thermodynamique, un système hors- équilibre. Ses propriétés dépendent, quoique marginalement, de son passé thermique.

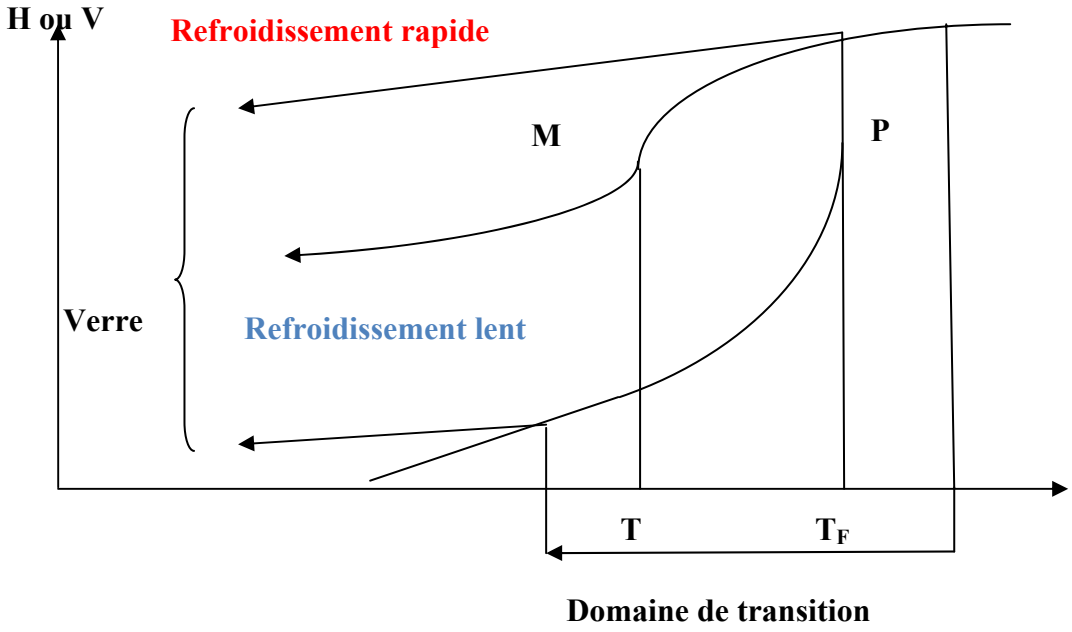


Figure II-5 : Représentation schématiquement du domaine de transition vitreuse de la température fictive T_F d'un verre.

Une substance est dite « surfondue »lorsqu'elle reste à l'état liquide au dessous de sa température de fusion. Sous certaines conditions opératoires, l'eau pure peut être surfondue jusqu'à -40°C. Les différents états de liquide sont représentés sur la figure (II-6) suivante :

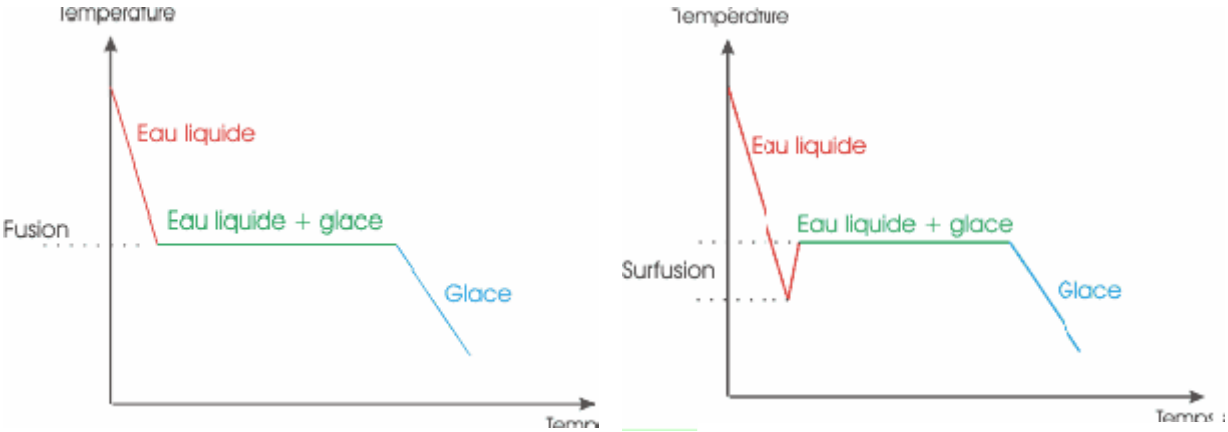


Figure II-6 : Les différents états de liquide pour l'eau.

Les importants facteurs qui déterminent l'état surfondu sont :

- La vitesse et la méthode de refroidissement,
- La forme de la molécule,
- La viscosité au point de fusion.

La molécule ne peut pas être facilement en état surfondue suivant sa forme symétrique ; elle a besoin d'être en rotation et en transition à basse énergie convenable pour pouvoir se cristalliser. Les molécules ayant des formes complexes se cristallisent difficilement ; si le refroidissement est rapide au dessous du point de fusion, la viscosité augmente et le réarrangement nécessaire à la formation de cristallisation est long et le matériau reste à l'état liquide.

Les deux équations utilisées pour décrire la dépendance de la propriété de transport de la température sont :

- Équation de loi de puissance $Lny = A + B/T^n$
- Équation de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) : $Lny = A + D/(T-T_0)$

Ou y est la valeur de propriété de transport (viscosité, temps de relaxation, mobilité, etc.) dans la température absolue T. les paramètres empiriques A, B, n, C, D et T_0 sont obtenus par le lissage des différentes équations de transport aux courbes expérimentales.

CHAPITRE III :

Les Procédures Expérimentales :

Mesure De La Conductivité D'un Polyéléctrolyte Biodégradable

III.1 L'objectif

Mesurer la conductance (ou la conductivité) des solutions d'électrolytes, de concentrations différentes.

III.2 La nature et le rôle de l'expérience

On doit prévoir le matériel et le protocole pour atteindre l'objectif fixé : mesurer la conductance (ou la conductivité). Des solutions de concentration différentes, chlorure de sodium, chlorure de potassium, Acide chlorhydrique et le Lithium hydroxide à une température fixe qui est égale à 25°C.

On prépare soigneusement nos solutions, puis on effectue les mesures le plus précisément possible.

Cette manipulation donne l'occasion de mettre en œuvre les étapes d'une véritable démarche expérimentale. Fondée sur l'expérience et l'observation, donc nous allons discuter dans ce chapitre :

1. Les matériaux adoptés et le matériel exploité pour la mesure de la conductivité de la solution.
2. La méthode utilisée pour la préparation de cette dernière ;

III.3 les matériaux utilisés

III.3.1 Le chlorure de potassium (KCL)

Le chlorure de potassium est un composé chimique de formule KCl [42]. Sa forme minéralogique est la sylvine (ou sylvite ou sylvinite) et sa structure cristallographique est cubique face-centré.



Figure III-1 : Chlorure de potassium

III.3.1.1 Les propriétés physico-chimiques du KCl

Tableau III-1 : les propriétés physico-chimiques de KCl

Propriétés chimiques	
Formule brute	**KCl**
Masse molaire	**74,551 ± 0,002 g·mol^{-1}** **Cl 47,55 %, K 52,45 %,**
Moment dipolaire	**10,269 ± 0,001 D**
Propriétés physiques	
T° fusion	**770 à 773 °C**
T° ébullition	**Point de sublimation : 1 500 °C**
Solubilité	**0,340 g·cm^{-3} dans l'eau 0,4 dans l'éthanol insoluble dans l'acétone**
Masse volumique	**1,98 g·cm^{-3}**

III.3.1.2 Utilisation de chlorure de potassium (KCL)

- **Alimentation**

Le chlorure de potassium est utilisé dans les denrées alimentaires comme remplacement du sel de cuisine (NaCl) car il possède une saveur salée similaire. Cependant il développe aussi un arrière-goût amer qui permet de les différencier.

- **Agriculture**

Le terme « potasse » englobe le chlorure de potassium, le chlorure de potassium-magnésium (carnallite), le sulfate de potassium-magnésium, le sulfate de potassium (c'est un engrais obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur KCl), le nitrate de potassium et l'hydroxyde de potassium KOH, base bien plus forte que l'hydroxyde de sodium NaOH.

III.3.2 Le chlorure de sodium (NaCl)

Le chlorure de sodium est un composé chimique de formule NaCl. On l'appelle plus communément sel de table ou de cuisine, ou tout simplement sel dans le langage courant. C'est le principal produit dissout dans l'eau de mer [43]; on l'appelle alors sel marin.

On l'obtient :

- dans des marais salants par évaporation de l'eau de mer.
- dans des mines, par extraction du sel gemme (halite).
- en le synthétisant lors de réactions à hautes températures entre du dichlore (Cl2) et du sodium métallique.

Le chlorure de sodium est utilisé dans l'industrie chimique pour produire du chlore, de la soude caustique et de l'hydrogène [44-45].



Figure III-2 : Chlorure de sodium

III.3.2.1 Les propriétés physiques et chimiques du NaCl

Tableau III-2: les propriétés chimiques et physiques de NaCl

Propriétés chimiques	
Formule brute	**NaCl**
Masse molaire	**58,443 ± 0,002 g·mol^{-1}** **Cl 60,66 %, Na 39,34 %,**
Moment dipolaire	**9,00117 D**
Propriétés physiques	
T° fusion	**801 °C**
T° ébullition	**1 465 °C**
Solubilité	**357 g·l^{-1} (eau, 0 °C), 357 g·l^{-1}(eau, 25 °C),** **391,2 g·l^{-1} (eau, 100 °C), 0,65 g·(éthanol, 25 °C),**
Masse volumique	**2,17 g·cm^{-3} (25 °C),**
Viscosité dynamique	**1,93 mPa.s**

III.3.3 Lithium chloride (LiCl)

Le chlorure de lithium est un composé chimique de formule LiCl. Ce sel est un composé typiquement ionique. La petite taille de l'ion Li^+donne lieu à des propriétés que n'ont pas les autres chlorures de métaux alcalins comme une extraordinaire solubilité dans les solvants polaires (830 g·l^{-1} d'eau à 20 °C) et ses propriétés hygroscopiques.

Le chlorure de lithium est produit par attaque du carbonate de lithium avec l'acide chlorhydrique [46].



Figure III-3: lithium chloride

III.3.3.1 Utilisation de Lithium chloride (LiCl)

Le chlorure de lithium est utilisé principalement pour produire du lithium métallique par électrolyse d'un bain de LiCl/KCl fondus à 600 °C. Il forme un eutectique avec KCl à 59.2 %m, qui fond à 353 °C. LiCl est aussi utilisé comme fondant de soudure pour l'aluminium dans les pièces d'automobile. Il est utilisé comme desséchant pour l'air. Dans des applications plus spécialisées, le LiCl est utilisé en synthèse organique par exemple dans la réaction de Stille. Il est aussi utilisé pour la précipitation de l'ARN d'extraits cellulaires.

Les sels de lithium affectent le système nerveux central. À un certain moment, dans les années 40, le chlorure de lithium fut produit pour substituer le sel de cuisine mais il fut interdit après que l'on s'aperçu de sa toxicité [47].

III.3.4 L'hydroxyde de lithium(LiOH)

L'hydroxyde de lithium , aussi appelé lithine, est une base corrosive, produite lors du mélange de lithium et d'eau :

$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2$$

Il est analogue à la soude (NaOH) et la potasse (KOH), bien que certaines de ses propriétés soient uniques. Son principal avantage par rapport à celles-ci concerne sa faible masse et sa plus grande densité, ce qui rend ses utilisations en milieu confiné plus pratiques [48].

L'hydroxyde de lithium se présente sous la forme d'un cristal blanc hygroscopique. Il est soluble dans l'eau (128 $g \cdot l^{-1}$ à 20 °C) [49], et faiblement dans l'éthanol. Il fond à 471 °C.



Figure III-4: l'hydroxyde lithium

III.3.4.1 Utilisation de L'hydroxyde de lithium(LiOH)

L'hydroxyde de lithium est utilisé lors des missions spatiales et dans les sous-marins pour purifier l'air.

D'autres utilisations le font intervenir dans les synthèses de polymères ou comme électrolyte dans les accumulateurs [50].

Il est également utilisé par l'industrie nucléaire pour le conditionnement des circuits : il vient y contrer l'acidité de l'acide borique (lui-même injecté comme neutrophage). Le choix s'est porté sur lui car une faible partie du bore 10 se transforme en Lithium par réaction B (n, alpha) Li (environ 2%).

III.3.5 L'eau (H_2O) et l'eau distillée

L'eau est un composé chimique ubiquitaire sur la Terre, essentiel pour tous les organismes vivants connus. C'est le milieu de vie de la plupart des êtres vivants. Elle se trouve en général dans son état liquide et possède à température ambiante des propriétés uniques : c'est notamment un solvant efficace pour beaucoup de corps solides trouvés sur Terre — l'eau est quelquefois désignée sous le nom de « solvant universel ».

L'eau distillée est une eau qui a subi une distillation, donc est théoriquement exempte de certains sels minéraux et organismes que l'on pourrait retrouver dans l'eau « naturelle ».

Elle contient idéalement des molécules H_2O, des gaz dissous comme O_2 et CO_2.

Elle est qualifiée d'eau purifiée. Les chimistes utilisent de l'eau distillée pour leurs solutions, cette eau étant pure à 99 %, il s'agit d'une solution aqueuse [51].

À température ambiante, le pH de l'eau distillée est d'environ 5,4 car du CO_2 s'y dissout et forme de l'acide carbonique.

La conductivité électrique de l'eau distillée est proche de celle de l'eau pure : quasiment nulle.



Figure III-5: l'eau distillée (Pissette d'eau distillée à droite).

III.3.5.1 Les propriétés physico- chimiques de l'eau

Tableau III-3: les propriétés chimiques et physiques de L'eau

Propriétés chimiques	
Formule brute	**H_20**
Masse molaire	**18,0153 ± 0,0004g·mol^{-1}**
Propriétés physiques	
T° fusion	**0 °C**
T° ébullition	**100 °C**
Masse volumique	**2,17 g·cm^{-3} (25 °C),**
Viscosité dynamique	**1,93 mPa.s**
Température de la transition vitreuse	**140°K**

III.3.5.2 Utilisation de l'eau (H_2O)

- **Agriculture**

L'agriculture est le premier secteur de consommation d'eau, notamment pour l'irrigation.

- **Industrie**

L'eau est aussi utilisée dans beaucoup de processus industriels et de machines, tels que la turbine à vapeur ou l'échangeur de chaleur : on peut ajouter à cela son utilisation comme solvant chimique. Dans l'industrie, les rejets d'eau usée non traitée provoque des pollutions qui incluent les rejets de solutions (pollution chimique) et les rejets

d'eau de refroidissement (pollution thermique). L'industrie a besoin d'eau pure pour de multiples applications, elle utilise une grande variété de techniques de purification à la fois pour l'apport et le rejet de l'eau.

- **Lutte contre les incendies**

C'est parce que les combustibles se combinent avec l'oxygène de l'air qu'il brûle et dégagent de la chaleur. L'eau ne peut pas brûler puisqu'elle est déjà le résultat de la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène.

Elle aide à éteindre le feu pour deux raisons :

- lorsqu'un objet est recouvert d'eau, l'oxygène de l'air ne peut pas parvenir jusqu'à lui et activer sa combustion ;
- la seconde, est que l'eau peut absorber une grande quantité de chaleur lorsqu'elle se vaporise et de ce fait, abaisser la température de la matière en combustion au-dessous de son point d'ignition.

- **Alimentation humaine**

Eau potable, eau du robinet, eau en bouteille, eau de source, eau minérale, eau gazeuse, eau plate [52].

III.3.6 L'éthanol (C_2H_6O) ou l'alcool éthylique

L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool de formule semi-développée CH_3-CH_2-OH. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives. Couramment appelé « alcool », car retrouvé dans toutes les boissons alcoolisées et dans les boissons spiritueuses, il est aussi utilisé dans les thermomètres, comme solvant et comme carburant.

Les mélanges eau-éthanol occupent un volume inférieur à la somme des volumes des deux composants pris individuellement. La réaction de mélange de l'eau et de l'éthanol est exothermique, et à 24,85 °C jusqu'à 777 $J \cdot mol^{-1}$ peuvent être libérées Le caractère polaire de l'éthanol le rend hygroscopique, à tel point que pur il absorbe l'humidité de l'air.

L'éthanol est miscible avec l'eau, et est un bon solvant. On peut le trouver dans les peintures, les alcoolature, les marqueurs, et dans les produits cosmétiques comme les parfums et les déodorants [53].

III.3.6.1 Les propriétés physico-chimiques de l'éthanol

Tableau III-4: les propriétés chimiques et physiques de L'éthanol

Propriétés chimiques	
Formule brute	**C_2H_6O**
Masse molaire	**46,0684 ± 0,0023 g·mol^{-1}**
Propriétés physiques	
T° fusion	**-117 °C**
T° ébullition	**79 °C**
Masse volumique	**0,789 g·cm^{-3}**
Viscosité dynamique	**1,20×10^{-3} Pa·s à 20 °C**
Température de la transition vitreuse	**93°k**

III.3.6.2 Utilisation de l'éthanol

- **Carburant**

L'éthanol produit dans le monde est principalement utilisé comme carburant .

- **Matière première**

L'éthanol est un intermédiaire de synthèse important dans l'industrie chimique. Il est notamment utilisé lors de la préparation des halogénures d'éthyle, des esters éthyliques, des amines éthyliques, du diéthyléther, de l'acide acétique, et dans une moindre mesure du butadiène.

- **Solvant**

L'éthanol est miscible avec l'eau, et est un bon solvant. On peut le trouver dans les peintures, les alcoolature, les marqueurs, et dans les produits cosmétiques comme les parfums et les déodorants.

- **Utilisation médicale**

L'éthanol absolu est parfois injecté dans des tumeurs afin de provoquer leur nécrose. Il n'a toutefois pas une activité ciblée puisqu'il provoque indifféremment la nécrose des tissus sains et cancéreux.

L'éthanol est parfois utilisé pour traiter les intoxications au méthanol ou à l'éthylène glycol [54]. Dans ces cas, l'éthanol entre en compétition avec les autres alcools pour être métabolisé par l'enzyme alcool déshydrogénase, diminue ainsi les dérivés toxiques résultant de leur métabolisation en aldéhydes et acides carboxyliques, et réduit les effets toxiques dus à la cristallisation de l'éthylène glycol dans les reins.

III.3.7 Le Chitosane (polymère biodégradable)

Aujourd.'hui, la plupart des polymères sont des matériaux synthétiques mais leur biocompatibilité et leur biodégradabilité sont beaucoup plus limitées que celles des polymèresnaturels tels que la cellulose, la chitine, le chitosane et leurs dérivés.

III.3.7.1 Historique du chitosane

La découverte de la chitine par le professeur Français H.Braconn, spécialisé en Histoire de la nature, date du 18ème siècle. Les premiers brevets d'invention en Chitine furent obtenus en 1935 par Ricardo. A sous le titre, « Chitine » [51]. Ce n'est que dans les années 1970 que ces polymères ont suscitées un réel intérêt, quand les gouvernements américain et japonais ont cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les premiers programmes de recherche. Actuellement, il est connu que la chitine et le chitosane (collectivement appelés les substances chitineuses), sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable. Du fait que la chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux [52]. Ils sont donc biodégradables et biorésorbables. Ces deux propriétés sont primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.



Figure III-6: Le chitosane

III.3.7.2 Source et structure du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire formé d'unités D-glucosamines liées entres elles par des liens glycosidiques et de N-acétyl-D-glucosamine. Le chitosane est dérivé de la chitine, le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose. Elle est la composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards, ….), des cuticules des insectes [53]. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

III.3.7.3 production de la chitine et du chitosane

Le chitosane est le produit de la désacétylation (enlèvement groupements acétyles) chimique en milieu alcalin ou enzymatique de la chitine. Cette dernière subiet au préalable une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, une déprotéinisation par la soude ou la potasse, et enfin un blanchiment par la présence d'un agent oxydant.

En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosane à partir d'une même chitine [54].

Le chitosane ne diffère de la chitine que par les groupes amines (–NH2), chargés positivement.

Ces derniers confèrent au chitosane une nature cationique, intéressante dans un milieu acide. Ces groupements sont également responsables de son activité floculant.

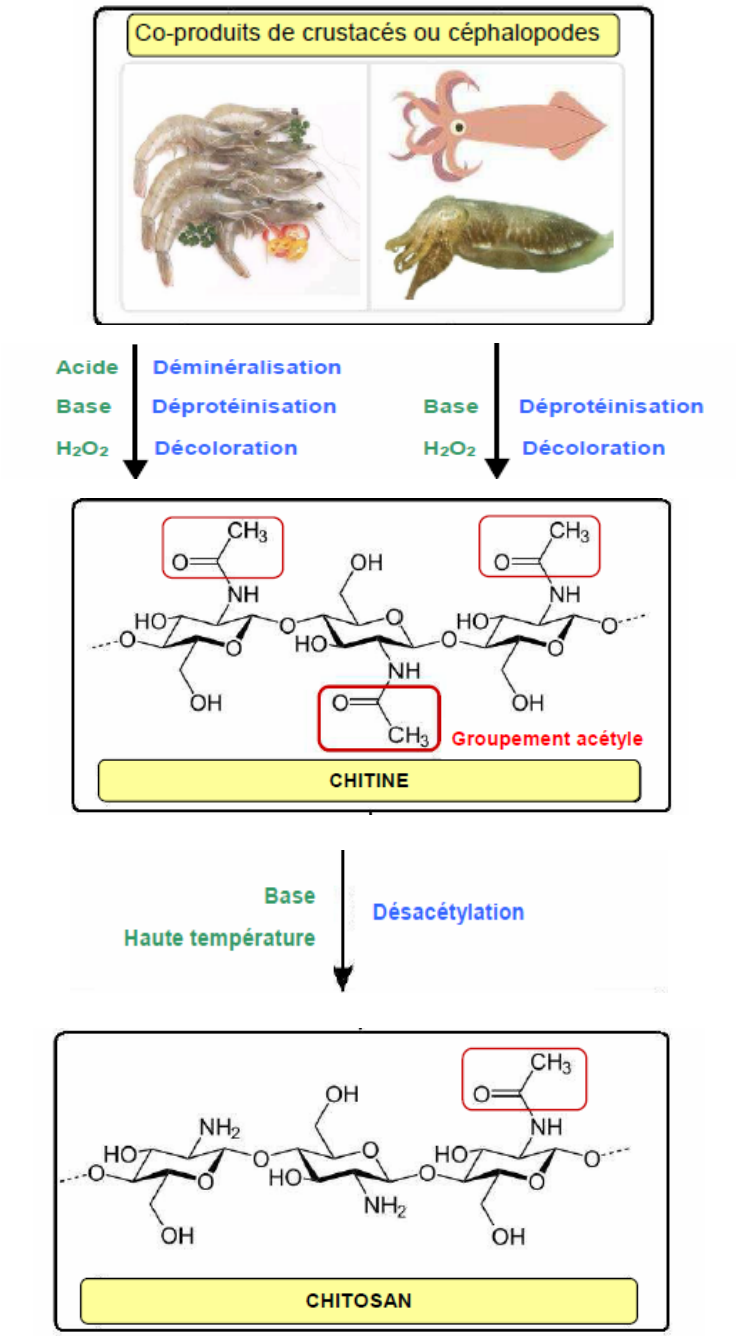


Figure III-7: Procédé et composition de la chitine et du chitosane

III.3.7.4 Caractérisation du chitosane

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire [55]. Le degré de Désacétylation (DD) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyle. Ce paramètre (DD) influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, …) du chitosane et apparaît donc comme le plus important. La détermination du DD est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane [56]. Plusieurs méthodes sont proposées à savoir, le titrage potentiométrique (ou volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR). La spectrophotométrie ultraviolette visible (UV-VIS), l'analyse élémentaire, et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante; de sa concentration, de la température, et le pH.
Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par HPLC. Toute fois, le viscosimètre demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire en utilisant la formule de Marc-Houwink et Sakurada.

III.3.7.5 Propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane

Le chitosane se présente sous la forme d'un solide amorphe. C'est l'un des rares polyelectrolytes naturels cationiques existant dans la nature. En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polycationique de forte densité de charge, en raison de la protonation des groupements –NH2. Le chitosane est biocompatible et biodégradable par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase [57]. Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogènique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, antitumorales, antibactériennes et antifongiques [58].

III.3.7.6 Applications du chitosane

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,…). Le chitosane s'avère très efficace pour ses effets hypocholestérolémiants, ses actions anti-ulcère et anti-acide anti-tumorale et imrnuno-activatrices.

Dans le secteur agroalimentaire, deux principales applications du chitosane sont exploitées. En premier lieu, de par ses propriétés floculantes, il permet de séparer les particules colloïdales dispersées dans les résidus des industries de transformation [59]. En second lieu, il est utilisé comme matrice pour l'immobilisation d'enzymes ou de cellules microbiennes, animales et végétales [60].

Les potentiels environnementaux du chitosane ont suscité un grand nombre de recherches dans le traitement d'assainissement des eaux [61], dans la réduction de la turbidité et dans la stabilisation des hydrocarbures. Le chitosane permet de traiter les eaux (de rinçage ou résiduelles) chargées en métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources, induisant à une diminution globale les coûts opérationnels de l'industrie.

La chitine, principal composant de la carapace des crustacés s'avère être un excellent produit de cosmétologie remarquablement bien toléré par la peau.

La structure chimique de la chitine, polymère naturel, est très voisine de celles des mucopolysacharides (héparine, acide hyaluronique), dont la tolérance biologique est démontrée depuis longtemps. De plus, c'est un capteur efficace de métaux lourd, responsables d'un grand nombre d'allergies de contacts, ce qui le rend réellement intéressant vis-à-vis des peaux allergiques.

La chitine est un agent hydratant particulièrement efficace. Son avantage est double : elle apporte de l'eau et évite la déshydratation. De plus, le grand avantage de la chitine et de ses dérivés est la persistance de ce pouvoir hydratant dans le temps.

III.3.7.7 Conclusion

Le chitosane est obtenu après désacétylation de la chitine et ne diffère de celle-ci que par les groupes amines sur la chaîne moléculaire. Cette différence a un effet important sur les propriétés de ce matériaux; le chitosane est soluble dans les acides dilués alors que la chitine se dissout difficilement dans les solvants [62]. La « richesse » du chitosane, notamment son degré de désacétylation à l'origine de son potentiel, additionnée aux propriétés biologiques auparavant mentionnées, en font un polymère particulièrement intéressant pour une multitude d'applications.

III.4 L'équipement utilisé pour la préparation et la mesure des solutions

Pour notre manipulation on a employé :

- Un conductimètre de type HANNA EC215,
- un agitateur magnétique à plaque chauffante de type **VELP SCIENTIFICA,**
- Thermomètre numérique de type **CHECKTEMP,**
- Une propipette et une pipette gradué de 1ml, 5ml 10ml 20ml,
- Un Bain thermique (thermomix 1440),
- béchers de 25 ml, 50ml, 100ml, 200mlet 250ml,
- une fiole.

III.4.1 Le conductimètre (HANNA EC215)

Un conductimètre est un appareil qui permet de mesurer une conductance ou une conductivité. Un conductimètre est constitué de deux parties [63] :

- ✓ un boîtier électronique avec affichage de la conductivité,
- ✓ une cellule conductimétrique reliée au boîtier électronique.

Pour notre cas on a utilisées un conductimètre du type **HANNA EC215 (figure III.8)** qui est constitué de [64] :

- ✓ 4 gammes de mesure,
- ✓ Sonde 4 anneaux en platine permettant la mesure sur toutes les gammes,

- ✓ Sélection de la gamme par simple pression d'une touche,
- ✓ Boîtier conçu pour la fixation d'un support pour sondes à gauche à droite ou à l'arrière de l'instrument,
- ✓ Correction de la température automatique avec coefficient ajustable.



Figure III-8 : Conductimètre HANNA EC215

III.4.1.1 Mesure d'une conductivité

- **Étalonnage :** Une chaîne de conductimétrie est constituée d'un conductimètre et d'une cellule conductimétrique [65]. Cette dernière est caractérisée par sa constante de cellule qui lui est propre (surface des plaques). Elle doit donc être étalonnée avant utilisation [65-66] :

- ✓ on immerge totalement la cellule conductimétrique préalablement lavée et séchée avec du papier absorbant, dans une solution électrolytique étalon dont les valeurs de la conductivité σ sont données pour différentes températures.
- ✓ on affiche sur le conductimètre, à l'aide du bouton d'étalonnage, la valeur de la conductivité de la solution étalon à la température de la salle.Le conductimètre est alors prêt pour effectuer des mesures.

Remarque : pour notre cas on utilise une solution étalonnée de KCl avec une conductivité de 1,413 $mS.cm^{-1}$.

III.4.2 Un agitateur magnétique à plaque chauffante

L'agitateur magnétique comme son nom l'indique permet d'agiter une solution en utilisant la force magnétique [67]. De nombreux modèles existent sur le marché. Sur la plupart d'entre eux, un moteur électrique dont la vitesse est régulée électroniquement entraîne un disque ou un cylindre magnétique qui à son tour entraîne un barreau aimanté aussi appelé « turbulent ». La vitesse de rotation varie généralement de 60 à 1200 trs/mts **(figure III.9)**.



Figure III-9: un agitateur magnétique à plaque chauffante de type Velp Scientifica

III.4.2.1 Principe de l'agitateur magnétique

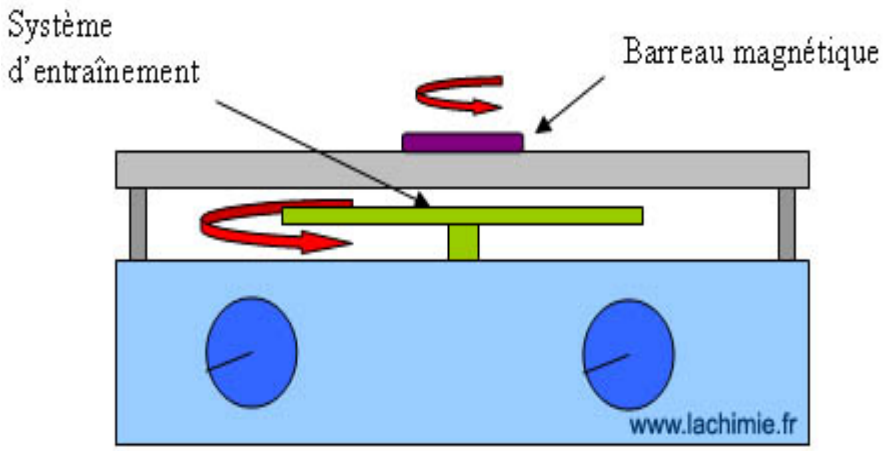


Figure III-10: Principe de fonctionnement d'un agitateur magnétique [65-66].

III.4.2.2 Critères de choix de l'agitateur

A. **le matériau de la plaque** : la plaque sur lequel repose le récipient est soit en aluminium soit en céramique. L'aluminium présente l'avantage d'être robuste et offre une bonne résistance aux chocs thermiques et mécaniques. La céramique offre une meilleure résistance aux agressions chimiques et se nettoie plus facilement [68].

B. la capacité en litre de volume à agiter : le moteur doit être plus ou moins puissant suivant le volume à agiter.

C. la taille et la forme de la plaque : privilégier une grande plaque pour une meilleure stabilité.

D. l'encombrement : si l'agitateur doit être utilisé avec un élévateur, il faut veiller à ce que la taille de l'instrument permette une bonne stabilité sur l'élévateur.

E. le chauffage : de nombreux modèles sont équipés d'un système de chauffage. La température maximale varie avec la puissance de l'appareil et peut atteindre les 400 °C pour les plaques aluminium et 600°C pour les plaques céramiques.

III.4.2.3 Choix du barreau magnétique

Le barreau aimanté est un petit cylindre magnétique généralement recouvert de Téflon. Sa longueur dépend de la taille du récipient. Elle doit être comprise entre la moitié et les 2/3 du diamètre du récipient. Un anneau central équipe certains d'entre eux ce qui est utile lorsque le fond du récipient n'est pas plat (bécher,...) [69].

III.4.3 Thermomètre Électronique (Checktemp) - 50 à +150°C

Le remplaçant idéal des thermomètres en verre, à alcool ou mercure : plus de bris de glace, de projection de mercure ou d'alcool dans le laboratoire, de minutes d'attente pour stabiliser le thermomètre, de lectures incertaines [70].

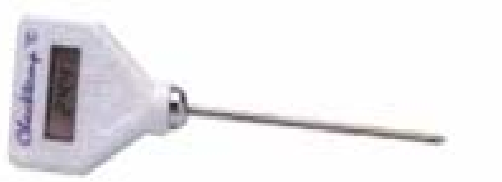


Figure III-11: Principe de fonctionnement d'un agitateur magnétique

III.4.3.1 Caractéristiques du thermomètre électronique

- Afficheur à cristaux liquides,
- Sonde (105 x 3 mm) solidaire de l'appareil, composée d'une thermistance CTN protégée par une gaine en acier inox avec pointe (idéal pour les contrôles de température au cœur des denrées alimentaires) [71],
- Vérification de l'étalonnage interne par un simple bouton,
- Gamme : -50,0 à 150,0°C [72],
- Résolution : 0,1°C,
- Précision : + ou - 0,3°C (-20 à 90°C) / + ou - 0,5°C (en dehors),
- Piles/durée de vie : 1 x 1,4V /3000 heures environ en utilisation continue,
- Dimensions/poids : 66 x 50 x 25 mm / 50 g Livré avec pile capuchon de protection,
- mode d'emploi. Garantie 6 mois.

III.4.4 La propipette et la pipette

La propipette est un des systèmes de pipetage les plus répandus. Le rôle des trois valves est le suivant : (A) permet de charger la propipette (elle est mise en dépression en appuyant sur le corps), (S) permet de remplir la pipette par aspiration et (E) de la vider **(figure III.12)** [73].

La crémaillère de la pompe à crémaillère permet un contrôle précis de l'aspiration du liquide. L'écoulement est obtenu par pression sur le poussoir latéral.



Figure III-12: La propipètte

III.4.4.1Prélèvement d'un liquide à l'aide d'une pipette et d'une propipette

Nous devons commencer par faire le vide d'air dans la propipette, avant d'y raccorder la pipette. Pour cela on ouvre la valve A en la pinçant puis on comprime le corps de la propipette. On ferme la valve A en la relâchant lorsque la propipette est vidée. Puis on introduit l'extrémité haute de la pipette dans la propipette. Il faut maintenir la pipette assez près de son extrémité pour éviter de la briser en l'enfonçant dans la propipette. On l'introduit en lui donnant un mouvement de rotation puis on l'enfonce de 1 à 2 cm. On peut alors procéder au prélèvement [74].

On évite de prélever directement à la bouteille pour ne pas souiller son contenu. On utilise un bécher de prélèvement que l'on peut au préalable rincer avec la solution à prélever. Il faut maintenir la pipette verticale et le bécher incliné à 45°. La main qui tient le bécher sert aussi à maintenir le bas de la pipette. On pince la valve S dont l'ouverture permet d'aspirer le liquide. Il faut vérifier l'absence de bulles dans le liquide ou de mousse à sa surface qui fausserait la lecture de volume. Pour faire l'ajustement au trait de jauge supérieur, on commence par aspirer un excès de liquide (on dépasse le trait de jauge) puis on pince la valve E qui permet de vider l'excès. Cette manière de procéder (« à la descente ») est la plus précise. Le bas du ménisque doit coïncider avec le trait de jauge pour les pipettes jaugées, ou la graduation désirée pour les pipettes graduées. Pour éviter l'erreur on effectue la lecture en maintenant le trait de jauge face à l'œil [75].



Figure III-13: pipettes graduées de 1, 5, 10 et 20ml

III.4.5 Le Bain thermique (thermomix 1440)

C'est un bain thermique qui permet de varier la plage de température selon l'utilisation ; il est caractérisé par une plage de température qui varie de +5 à 120 ° C, une tension d'alimentation de 115V, 60Hz, 750W [76-77].



Figure III-14 : Thermomix 1440

III.5 Procédures

On a débuté notre expérience par la préparation de la première solution du **KCl, NaCl, LiCl, LiOh** ensuite on entamé la préparation de la solution la plus importante ;

1. On dispose de cristaux de **KCl** de mase molaire : **PM : 74,55g/mol** On veut préparer des solutions de **KCl** de concentrations respectives :

0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,080 ; 0,09 ; 0,1 mol/L.

<u>Déterminer la masse du KCl :</u>

La masse molaire du **KCl = 74,56g /mol**
Le volume **600ml**
La concentration = **0,1mol/l**

Par définition : **n = C .V** donc n = 0,1. 0,6 = 0,06mol **n = 0,06mol**

Par définition **m = n. M** don m = 0,06. 74,56 = 4,4736g **m = 4,4736g**

Solution de KCl à 0,1 mol/L :

On veut préparer 600mL de solution à 0,1 mol/L, soit à peser 4,4737 g de KCl cristallisé. On dissout ces 4,4737 g de KCl dans une fiole jaugée de 600 mL avec de l'eau distillé.

On a préparé 600ml d'une solution de KCl ; donc il faut calculer les quantités de solutions concentrées.

On utilise la formule : $\mathbf{C_I \cdot V_I = C_F \cdot V_F}$ donc :

$Vi1 = \frac{100 \cdot 0.09}{0.1}$ donc $Vi_1 = 90ml$

Remarque : on applique la même formule pour calculer les autres quantités.

Solution de KCl à 0,09 mol/L :

On prélève 90 mL de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 90 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,08 mol/L :

On prélève 80 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 80 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,07 mol/L :

On prélève 70 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 70 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,06 mol/L :

On prélève 60 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 60 mL dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,05 mol/L :

On prélève 50 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 50 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,04 mol/L :

On prélève 40 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/ préparée précédemment. On transvase ces 40 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,03 mol/L :

On prélève 30 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 30 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,02 mol/L :

On prélève 20 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 20 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

Solution de KCl à 0,01 mol/L :

On prélève 10 ml de la solution de KCl à 0,1 mol/L préparée précédemment. On transvase ces 10 ml dans une fiole jaugée de 100 ml que l'on complète avec de l'eau distillée.

2. Mesurer la conductance de la solution de KCl à 25°C, 15°C, 10°C, 5°C, 2,5°C, afin de déterminer la constante de la cellule en utilisant à la fois la sonde de conductivité. Pour les instruments utilisés dans ce laboratoire, il devrait être proche de 1. Enregistrer la solution de KCl pour vérifier les mesures de la constante de cellule! Mesurer la conductance de la H_2O distillée, mesurer la conductance de chaque solution de KCl. Passer d'une solution à l'autre par rinçage de la cellule avec quelques millilitres de la solution à tester. Plonger la cellule de conductance dans un bécher de 50 ml remplie avec la solution appropriée. Il doit y avoir suffisamment de solution pour faire en sorte que l'électrode est complètement recouverte. Les mesures sont effectuées sur les solutions les plus diluées premières afin de minimiser les erreurs dues au rinçage imparfait et l'absorption des ions sur les électrodes.

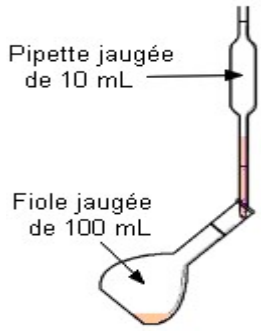
On fait les mêmes procédés avec le chlorure de potassium, Acide chlorhydrique et le Lithium hydroxide **(Figure III.15).**



Figure III-15: la solution de KCl

3. À l'étape finale on a préparé la solution la plus importante dans notre recherche :

- On verse le3% d'acide acétique dans la fiole jaugée de volume approprié



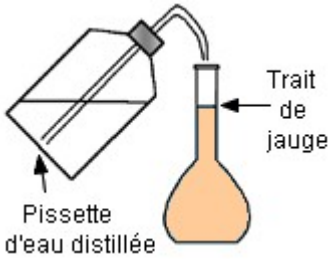
- On ajoute de l'eau distillée aux ¾ de la graduation.



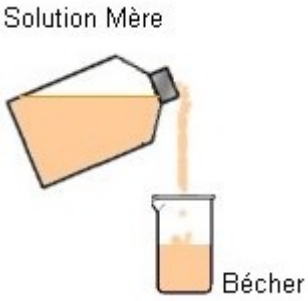
- On agite pour, mélanger et homogénéiser



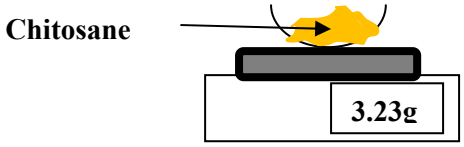
- On complète avec une pissette d'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



- Verser suffisamment de solution Mère dans un bécher



- On place la substance à peser (chitosane) dans le contenant (verre de montre)



- On déssout 3,23g de chitosane dans le bécher



Et pour agiter la solution on utilise un agitateur magnétique avec un échauffement à 100°c pendant 6 h **(figure III.16)**.



Figure III-16: l'agitation et l'échauffement de la solution

Après 6h de [illegible] ium

Donc pour :

1mol ⟶ M= 23 ,95 g

0,01mol ⟶ X Donc X = 0 ,2395g

Pour 1000 ⟶ 0,2395g

100 ⟶ y

C(mol/l)	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
m (g)	0,0479	0,07185	0,0958	0,11975	0,1437	0,1676	0,1916	0,2155	0,2395

Donc y = 0,02395g pour une concentration de 0,01mol /l

Tableau III-5: La quantité du sel de lithium en fonction de la concentration

On verse la première quantité de lithium dans le bécher on agit bien avec l'agitateur et on mesure la conductivité approprié à 0,01mol/l : on trempe le conductimètre dans le bécher, on brasse légèrement, on allume le conductimètre, et enfin on relève la mesure qui apparait pour une température qui varie entre 35°C à 2.5°C **(Figure III.17)**.

On fait les mêmes étapes pour les autres quantités de lithium.



Figure III-17: La mesure de la conductivité de la solution de LiOH + le polymère à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

Chapitre IV
Résultats Et Discussions

IV.1 Introduction

Dans ces différentes expériences, nous avons déterminé la conductivité des différentes solutions, c'est-à-dire leur capacité à conduire l'électricité. La conductométrie est une méthode électrochimique d'analyse ; dans une solution, les électrons ne se déplacent pas comme dans un solide (indépendamment des cations) mais les charges sont transportées en même temps que les ions qualifiés d'**électrolyte**. Ces ions peuvent provenir d'un sel, d'un acide ou d'une base ou encore de l'eau elle-même. C'est pourquoi la notion de **dissociation** est importante (électrolyte fort/faible).

Nous verrons aussi que la **concentration** des ions influe sur la conductivité. Après avoir déterminé la conductivité de différentes solutions On peut déterminer la conductivité molaire grâce à la formule :

Conductivité (κ) = Conductance (G) * Constante de la cellule (C)

Conductivité molaire (Λ) = conductivité (κ) / concentration de la solution (C)

VI.2 Résultats dans le milieu aqueux

La prévision des variations de la conductivité dans les électrolytes concentrés en fonction de la concentration en sel et de la température sont utiles pour optimiser la formulation des électrolytes. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la théorie de *Debye* et *Hückel* est valable seulement aux faibles concentrations.

VI.2.1Résultats des conductivités molaires à 25°C

Tableau IV-1 : la conductivité molaire de KCl, NaCl, LiCl, LiOH , HCl à 25°C

C (mol/l)	∧(NaCl) ($m^2.S.mol^{-1}$)	∧(LiCl) ($m^2.S.mol^{-1}$)	∧(KCl) ($m^2.S.mol^{-1}$)	∧LiOH ($m^2.S.mol^{-1}$)	∧HCl ($m^2.S.mol^{-1}$)
0.01	0.0140	0.0138	0.0160	0.022	0.027
0.02	0.0120	0.0130	0.0150	0.0205	0.025
0.03	0.0116	0.0123	0.0142	0.0200	0.025
0.04	0.0113	0.0119	0.0135	0.0192	0.024
0.05	0.0111	0.0115	0.0132	0.0190	0.0238
0.06	0.011	0.0113	0.0130	0.0186	0.0235
0.07	0.0107	0.0112	0.0129	0.0185	0.0233
0.08	0.0106	0.011	0.0128	0.0184	0.0232
0.09	0.0105	0.011	0.0127	0.0183	0.0231
0.1	0.0104	0.0109	0.0126	0.0182	0.023

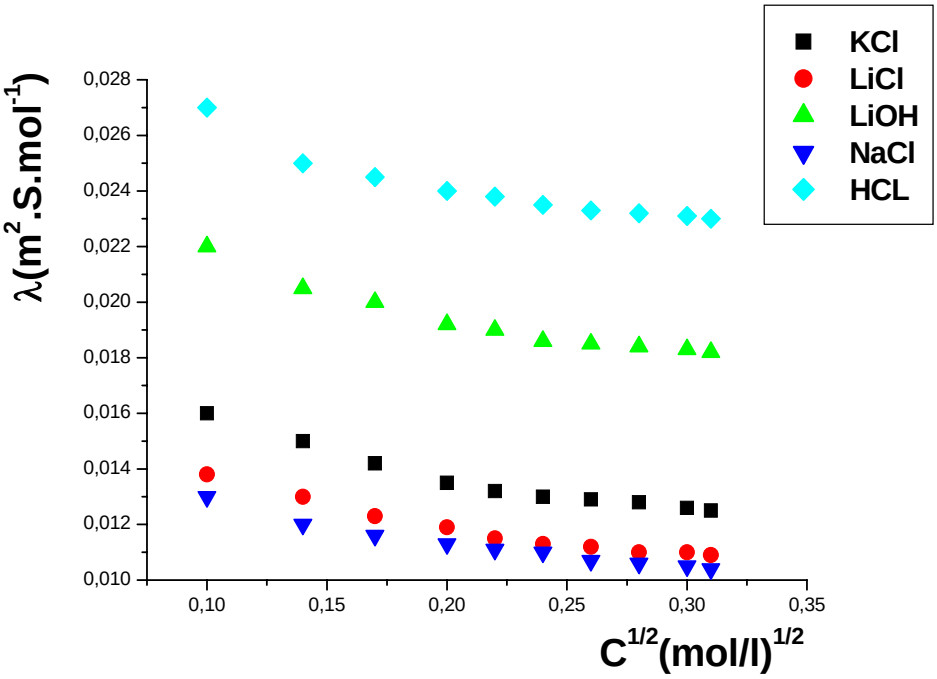


Figure IV-1 : la conductivité molaire en fonction de la racine carrée du KCl, NaCl, LiCl, LiOH dans l'eau à 25°C

Tableau IV-2 : La conductivité molaire à dilution infinie de KCl, NaCl, LiOH, LiCl, HCl

Solution	Λ^0 (S.m^2.mol^{-1})
NaCl	0.0149
LiCl	0.0150
KCl	0.0167
LiOH	0.0235
HCl	0.0280

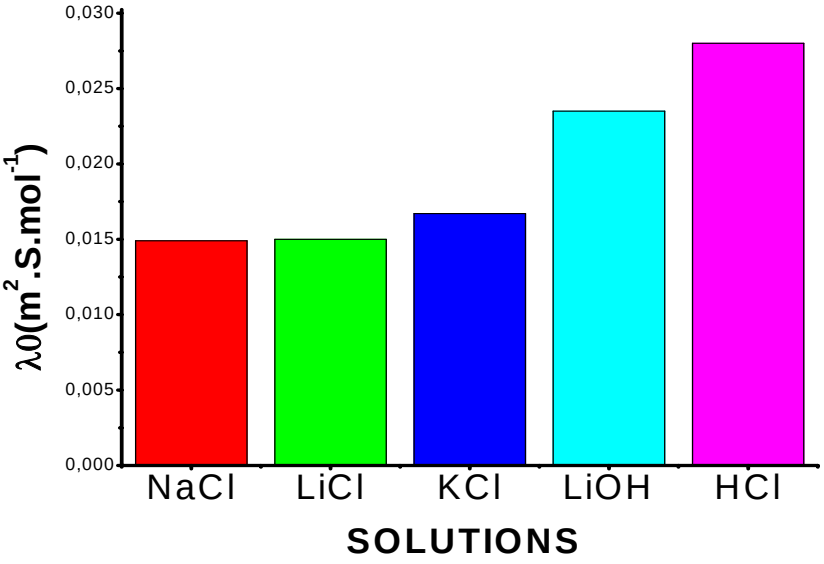


Figure IV-2 : La conductivité molaire à dilution infinie de KCl, NaCl, LiOH, LiCl, HCl dans l'eau à 25°C

VI.2.1.1 Discussions

Les variations de la conductivité molaire pour les électrolytes étudiées ont été tracées en fonction de la racine carrée de la concentration en sel à 25°C **(figure IV-1).**

On relève des valeurs différentes de conductivités, ce qui signifie que les ions ne conduisent pas de la même manière. Chaque ion est caractérisé par une grandeur qui indique sa capacité à conduire le courant : la conductivité molaire ionique. La conductivité molaire diminue avec l'augmentation de la racine carrée de la concentration. Les résultats expérimentaux de la conductivité molaire, sont reproductibles théoriquement avec l'équation **D.H.O.** Et par conséquent, la conductivité à dilution infinie a été déduite par extrapolation en supposant une variation linéaire de la conductivité.

Nous obtenons par conséquent les valeurs suivantes : Λ^0**(KCl)** = 0,0157 Sm^2mol^{-1}, Λ^0**(NaCl)** =0,0149 Sm^2mol^{-1}, Λ^0**(LiOH)** =0,0235 Sm^2mol^{-1} et Λ^0**(LiCl)** = 0,0150 Sm^2mol^{-1}, Λ^0**(HCl)** =0,028 Sm^2mol^{-1} **(Figure IV-2)**.

La solution qui présente la meilleure conductivité est **HCl**. Cette bonne conductivité s'explique par le fait que l'acide chlorhydrique est un acide fort et aussi car l'hydronium l'ion qui a la plus grande conductivité molaire ionique. A cette effet on a travaillé avec une solution qui contient **le lithium** car il présente une très bonne conductivité est qui est proche de celle de **HCl**.

Jusqu'à une concentration de 0,01mol/l (la limite de validité de D.H.O) On remarque que Les donnés concordent bien à l'équation empirique d'Onsager :

$$\Lambda = \Lambda^0 - [\alpha\Lambda^0 + \beta]\, c^{1/2} \qquad \text{(Equ VI.1)}$$

Et que Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, la diminution de la conductivité molaire résulte d'un freinage des ions par des effets de **relaxation (α)** et **d'électrophorèse(β)**.

$$\alpha = \frac{N^{1/2}\, e^3}{12(1+\sqrt{2})\, \pi\, (\varepsilon_0\, \varepsilon_r\, KT)^{3/2}} \Longrightarrow \alpha = 7{,}25.10^{-3}\ S.I$$

$$\beta = \frac{(N^3\, 2e^6)^{1/2}}{(9\, \pi^2\, \varepsilon_0\, \varepsilon_r\, KT\eta^2)^{1/2}} \Longrightarrow \beta = 19{,}17.10^{-5} S.I$$

Avec : ε_r **= 78,3 constante diélectrique**

$\varepsilon_0 = 8{,}85.\ 4.\ 10^{-12}\ C^2.J^{-1}.m^{-1}$

$K = 1{,}38.10^{-23}$ **constante de Boltzman**

η **= 8.90E-4**

T = 298.15 °K

$e = 1{,}6.\ 10^{-19} C$

$N = 6{,}023.\ 10^{23}\ mol^{-1}$ **(nombre D'Avogadro)**

Après les calcules de coefficient de relaxation et le coefficient de l'électrophorèse
On remarque que les valeurs théoriques convient bien aux valeurs expérimentales. (Exemple : **Λ LiOH $_{EXP}$** pour une concentration de 0,1mol /l = 0,0182 $S.m^2.mol^{-1}$ et **Λ LiOH $_{THEO}$** pour une concentration de 0,1mol /l = 0,0198 $S.m^2.mol^{-1}$).

Et d'après ces résultats nous voyons que le terme de relaxation α est toujours supérieur à celui d'électrophorèse β. Ce ci explique que l'effet de relaxation joue un rôle important sur le déplacement des ions à faible concentration.

A cause de la valeur de la constante diélectrique de l'eau, il était attendu que la déviation pour le KCl commence exactement à 0.06 mol/l, pour le NaCl commence à 0.05 mol/l, pour le LiOH commence à 0.05 mol/l et pour LiCl commence à 0.04 et pour HCl commence à 0.04 Ceci est certainement dû au phénomène d'association qui n'a pas été tenu en compte dans le modèle D.H.O.Pour ce faire on fait appel au modèle de paires d'ions de Fuoss.

VI.2.2 Les Résultats De L'hydroxyde De Lithium(LiOH) + Le Chitosane

Tableau IV-3 : la variation de la concentration du LiOH et LiOH + Chitosane en fonction de la conductivité molaire à 25°C

C(mol/l)	∧LiOH ($m^2.S.mol^{-1}$)	∧LiOH+ chitosane ($m^2.S.mol^{-1}$)
0.01	0.022	0,044
0.02	0.0205	0,029
0.03	0.0200	0,026
0.04	0.0192	0,0252
0.05	0.0190	0,0248
0.06	0.0186	0,0241
0.07	0.0185	0,0232
0.08	0.0184	0,0227
0.09	0.0183	0,0222
0.1	0.0182	0,0221

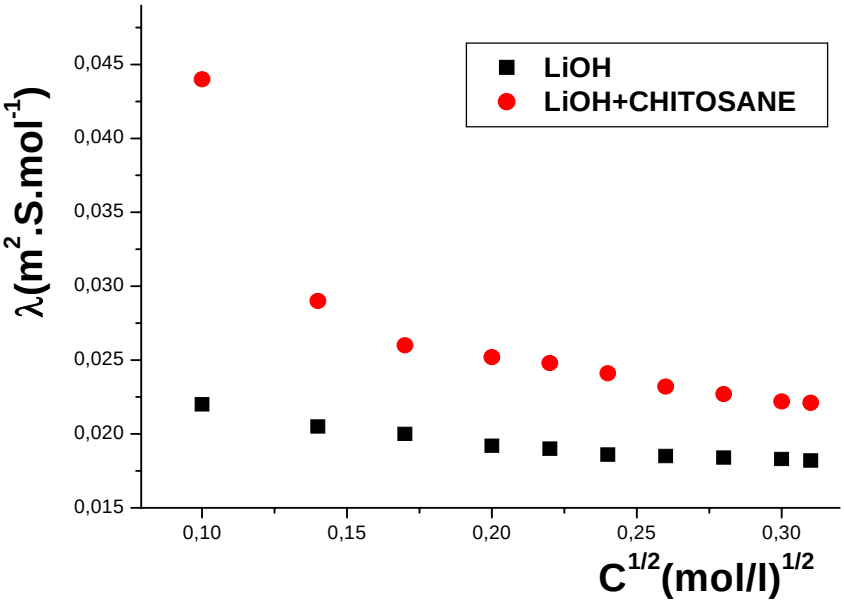


Figure IV-3 : la variation de la conductivité molaire en fonction de la racine carrée de la solution du, LiOH, LiOH +chitosane à 25°C

I.2.2.1 Discussion

Pour compléter notre étude, nous avons fait des essais avec une solution électrolytique sous forme de gel conducteur lithium doté d'une conductivité ionique élevée à basses températures. Le mode de réalisation comprend un polymère biodégradable (chitosane), un sel de lithium, et un solvant aqueux comme il est présenté par la **figure (III-16)** ; on remarque que Le chitosane est insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines concentrées ou diluées et dans les solvants organiques les plus courants. Sa solubilisation peut être obtenue par protonation de ses groupements amines dans les acides dilués. Par chauffage, il se décompose sans fondre à partir de 100°C. En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge en raison de la protonation des groupements. –NH2. La viscosité du chitosane dépend de :

- son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et plus sa viscosité est importante ;
- sa concentration : la viscosité augmente en fonction de la concentration ;
- la température.

Nous rappelons qu'en absence de chitosane, notre solution qui est composée de LiOH donne une conductivité qui égale à 18,2 ms/cm pour une concentration de 0,1mol/l

En présence du chitosane, il y a une augmentation de la conductivité (**κ= 23 ms/cm** pour une concentration de **0,1mol/l**).

On remarque que Les données concordent bien à l'équation empirique d'Onsager :
$\Lambda = \Lambda^0 - [\alpha\Lambda^0 + \beta]\, c^{½}$. Avec $\alpha = 7{,}25.10^{-3}$ et $\beta = 19{,}17 .10^{-5}$ et la conductivité à dilution infinie a été déduite par extrapolation en supposant une variation linéaire de la conductivité avec Λ^0**(LiOH) = 0,0235 S.m^2 .mol^{-1}** et Λ^0 **(LiOH+ CHITOSANE) = 0,0450 S.m^2.mol^{-1} (Figure IV-4)**.

Les valeurs théorique concorde bien avec les valeurs pour le lithium et pour le lithium avec le chitosane. La conductivité dépend du nombre de porteurs de charges : elle augmente lorsque la concentration en sel augmente. Cependant, elle dépend aussi de la mobilité des ions : lorsque la concentration en sel augmente, la viscosité de l'électrolyte augmente, la mobilité diminue et donc la conductivité diminue.

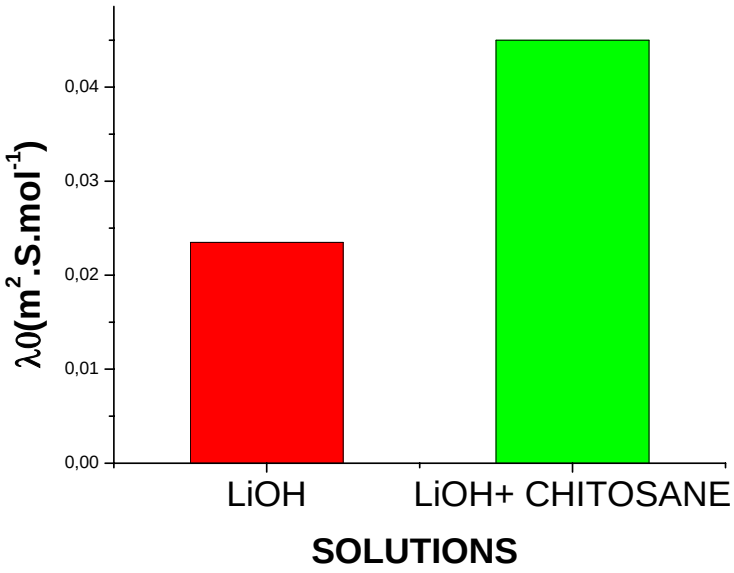


Figure IV-4 : La conductivité molaire à dilution infinie de LiOH, LiOH + Chitosane dans l'eau à 25°C

VI.2.3 Résultats de la conductivité en fonction de la température

Les solutions électrolytiques sont essentielles pour les batteries, piles et accumulateurs à base de lithium, même dans le cas des batteries à base de polymères de lithium. Les électrolytes liquides sont largement employés par incorporation dans la matrice polymérique connus par les gels polyélectrolytes. Il est connu que le polymère à faible quantité n'influe pas sur la conductivité de la solution électrolytique contenue dans le gel de polymère.

La conductivité électrique et la viscosité de la solution électrolytique sont les propriétés physiques les plus importantes à connaitre. En outre, la dépendance de ces deux paramètres de la température est particulièrement important pour le développement de ces batteries/accumulateurs/piles de lithium, surtout à base températures (navette spatiales) et à haute températures(les zone chaude Sahara).

VI.2.3.1 Les résultats de Le chlorure de potassium (KCL)

Tableau IV-4 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

	κ(mS /cm) de KCl				
C (mol/l)	T = 35°C	T = 25°C	T = 15°C	T = 5°C	T = 2.5°C
0,01	1,4	1,437	1,402	1,234	1,2
0,02	2,9	2,8	2,9	2,5	2,3
0,03	4,4	4,2	4,3	3,7	3,2
0,04	6	5,4	5,5	4,8	4,3
0,05	7,3	6,6	6,7	6	5,3
0,06	8,9	7,8	7,9	7,1	6,6
0,07	10,3	9,3	8,9	8,2	7,7
0,08	11,5	10,3	10	9,2	8,4
0,09	12,4	10,9	10,7	9,9	8,9
0,1	14	12,6	12,1	11,2	10,2

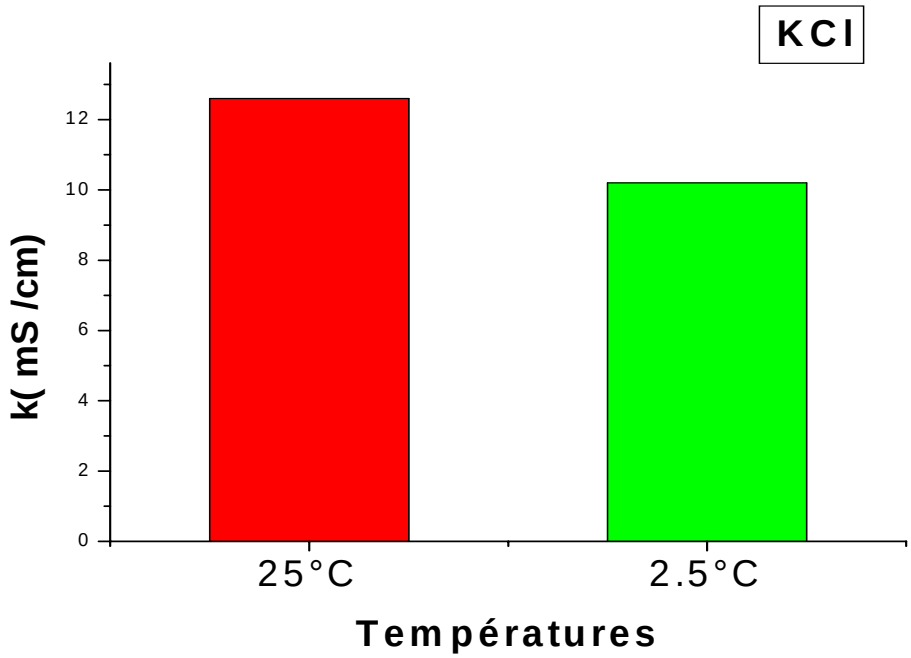


Figure IV-5 : La conductivité de KCl à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l

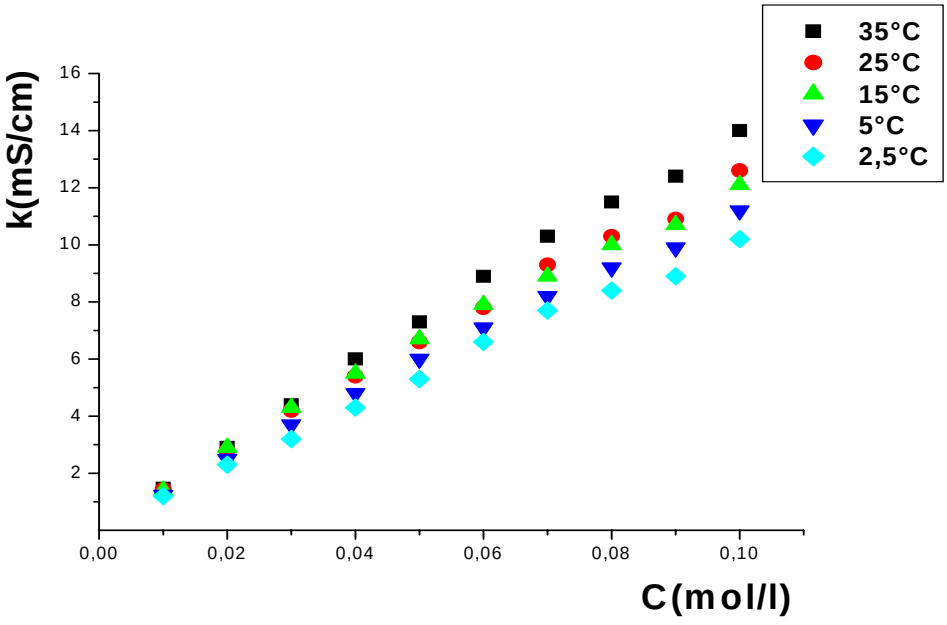


Figure IV-6: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

VI.2.3.2 Les résultats de (LiCl)

Tableau IV-5 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

	κ(mS /cm) de LiCl				
C(mol/l)	T = 35°C	T = 25°C	T = 15°C	T = 5°C	T = 2.5°C
0,01	2	1,4	1,2	1	0,5
0,02	2,9	2,4	1,9	1,6	1,3
0,03	4	3,5	2,8	2,5	2,1
0,04	5	4,5	4,1	3,5	3
0,05	6	5,6	4,8	4,4	4,1
0,06	7,2	6,6	6,1	5,6	5
0,07	8,8	7,5	7,2	6,5	6
0,08	9,5	8,5	8	7,3	7
0,09	10,8	9,6	9,2	8,7	8,3
0,1	12,2	10,4	10	9,7	9,4

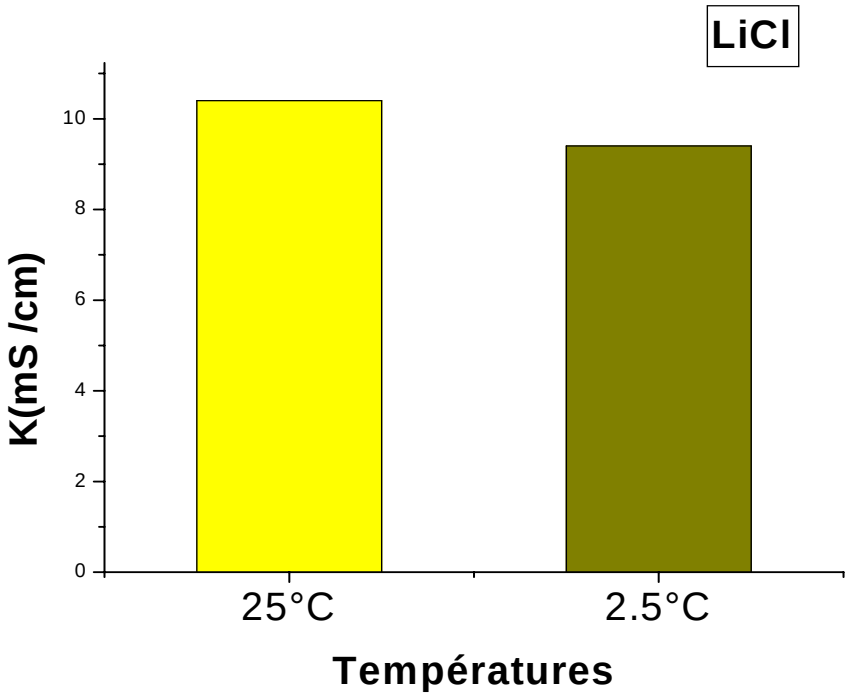


Figure IV-7 : La conductivité de LiCl à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l

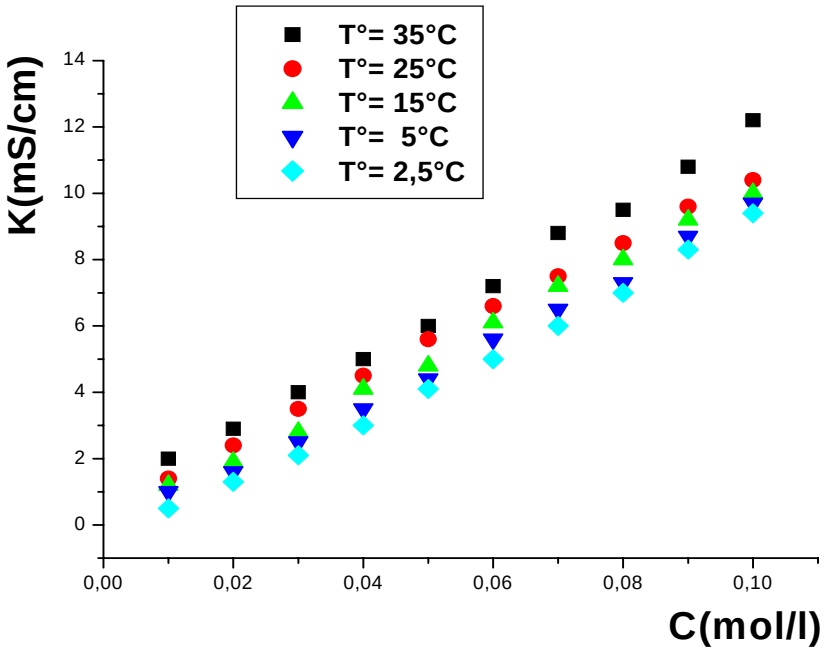


Figure IV-8 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiCl à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

VI.2.3.3 Les résultats de LiOH

Tableau IV-6 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

	κ(mS /cm) de LiOH				
C (mol/l)	T = 35°C	T = 25°C	T = 15°C	T = 5°C	T = 2.5°C
0,01	2,3	2,2	2	1,5	1,7
0,02	4,6	4,1	3,8	3,1	2,6
0,03	6,9	6	5	4,3	3,6
0,04	8,6	7,7	7	6,2	5,8
0,05	10,6	9,5	9	8,2	7,5
0,06	12,4	11,2	10,8	10,1	9,6
0,07	14,5	13	12,7	11,5	11,2
0,08	17	14,9	14,3	13,4	12,9
0,09	19,7	16,6	16,1	15,3	14,3
0,1	20,2	18,2	17,8	17,1	15,8

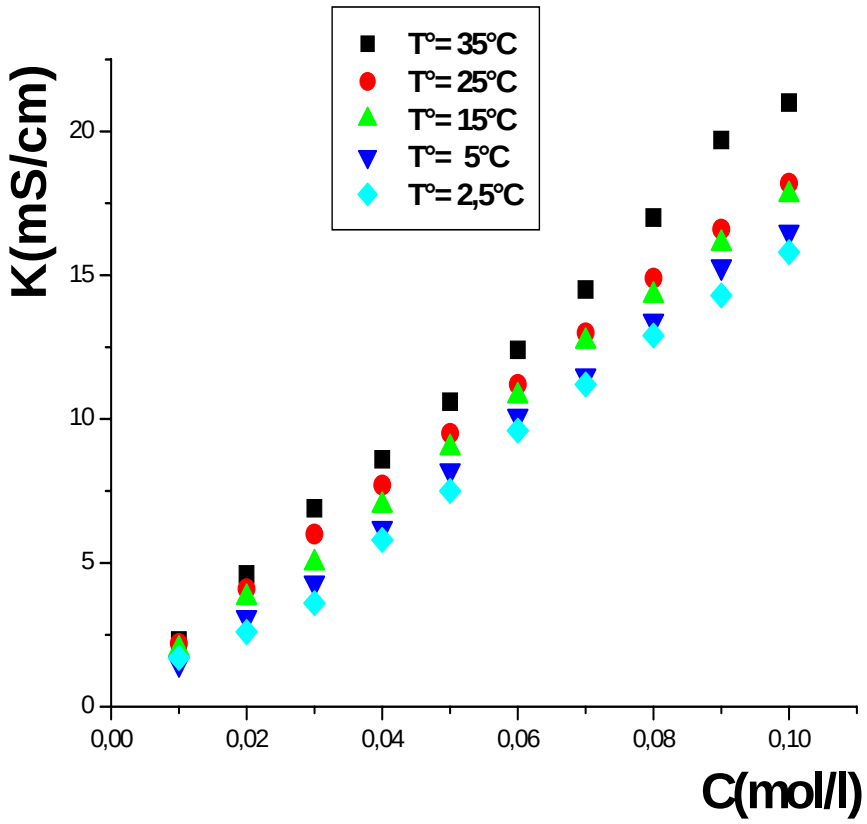


Figure IV-9 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

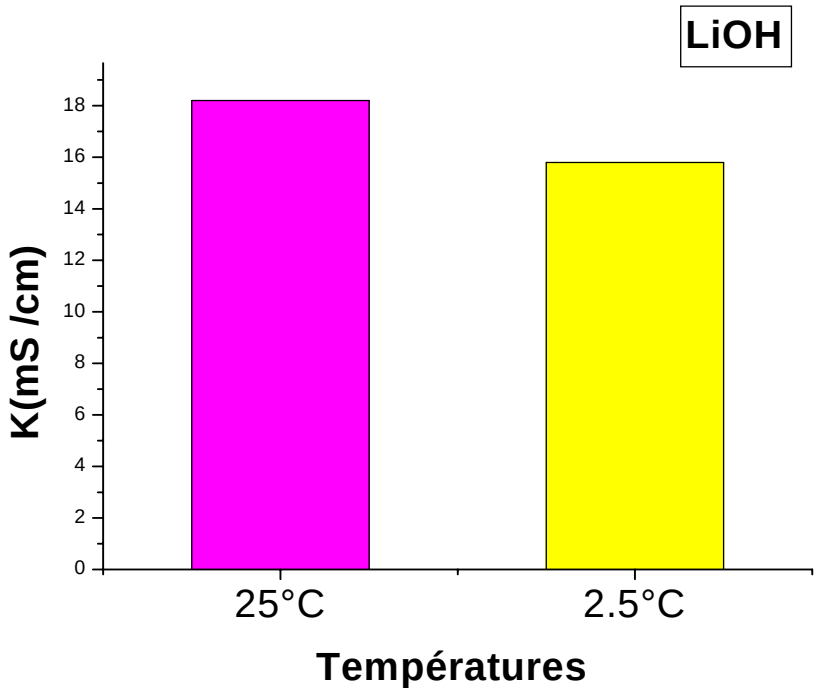


Figure IV-10 : La conductivité de LiOH à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l

VI.2.3.4 Les résultats de LiOH + CHITOSANE

Tableau IV-7 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH + CHITOSANE à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

	κ(mS /cm) de LiOH +CHITOSANE				
C(mol/l)	T = 35°C	T = 25°C	T = 15°C	T = 5°C	T = 2.5°C
0,01	5,3	4,4	3,9	2,5	1,5
0,02	7,2	5,8	5	4,1	3,1
0,03	8,8	7,9	6,6	5,3	4,3
0,04	11	10,1	9	8,2	7
0,05	13,6	12,6	11,3	10,2	9,3
0,06	15	14,1	13	11,9	10,8
0,07	17,5	16,3	15,1	14	13,2
0,08	19,3	18,2	17,3	16,4	14,9
0,09	22,5	20,1	19,1	18,3	17,3
0,1	24,9	22,9	21,8	20,1	18,8

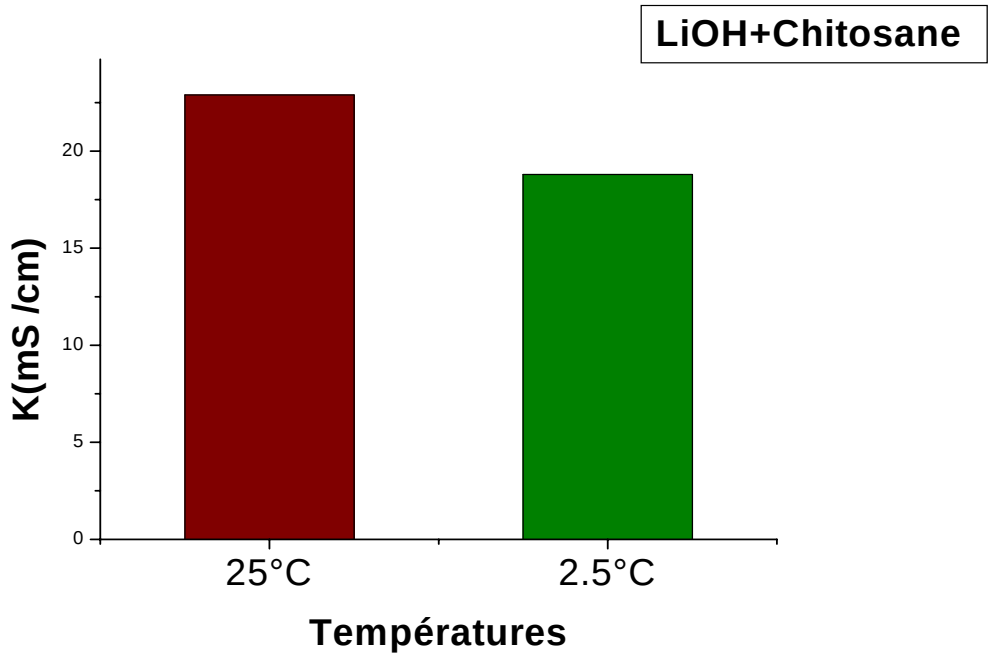


Figure IV-11 : La conductivité de LiOH + Chitosane à 2,5°C et 25°C pour une concentration de 0,1mol/l

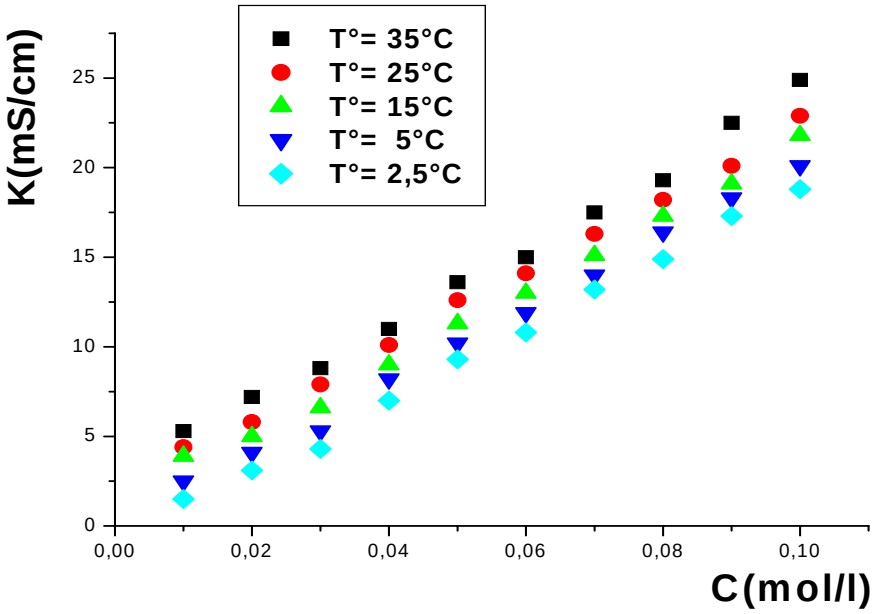


Figure IV-12: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH + CHITOSANE à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

Tableau IV-8 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du LiOH + CHITOSANE à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

Solutions	Le rapport de la κ(25c°)/κ(2,5c°)
LiCl	**1,10**
LiOH	**1,15**
LiOH +Chitosane	**1,21**
KCl	**1,23**

VI.2.3.5 Discussion

Dans la deuxième partie, nous avons fait des essais avec des solutions électrolytiques simples des sels de KCl, LiCl, LiOH, LiOH+Chitosane pour des concentrations variant de **0,01mol /l** jusqu'à **0,1mol/l** et des températures variant de **2,5°C** à **35°C**. Nous avions utilisé le conductimètres et un bain thermostaté pour fixer la température. La solution électrolytique est mise dans un flacon en verre suspendue par un support métallique, placé à l'intérieur du

bain. A l'intérieur de la cellule, nous placions un thermomètre digital pour relever sa température réelle. La température se stabilise, en général, au bout de 10minutes.

On remarque que la conductivité augmente en fonction de la température.

Les **(figures VI-5,7, 10,11)** montrent les conductivités à 25°C et 2,5°C de KCl, NaCl, LiCL, LiOH, LiOH+Chitosane pour une concentration de 0,1mol/l Le **(Tableau VI-8)** explique que les rapports des conductivités sont presque les mêmes pour les cinq solutions.

Nous pouvons appliquer l'équation empirique de Vogel-Tamman-Fulcher, pour trouver l'énergie d'activation, La conductivité électrique correspondante et la température de transition vitreuse T_0. Sa forme logarithmique est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{LnK = LnA - Ea/ R(T-T_0)} \qquad \text{(Equ VI.2)}$$

K est la conductivité électrique **($S.m^{-1}$)** ; **A** est un paramètre de lissage qui a la dimension de la conductivité ; **Ea** est aussi un autre paramètre de lissage représentant l'énergie d'activation **($Jmol^{-1}$)** ; **R** est la constante des gaz parfaits **(JK^{-1})** ; **T** est la température **(K)** et finalement $\mathbf{T_0}$ peut être associé à la température de la transition vitreuse **(°K)**.

Nous commençant par fixer la température de transition vitreuse ($\mathbf{T_0 = 140°K}$ pour l'eau) et déduire les valeurs de Ea et A de la solution de KCl, LiCl LiOH et LiOH en présence du chitosane **0,1mol/l.**

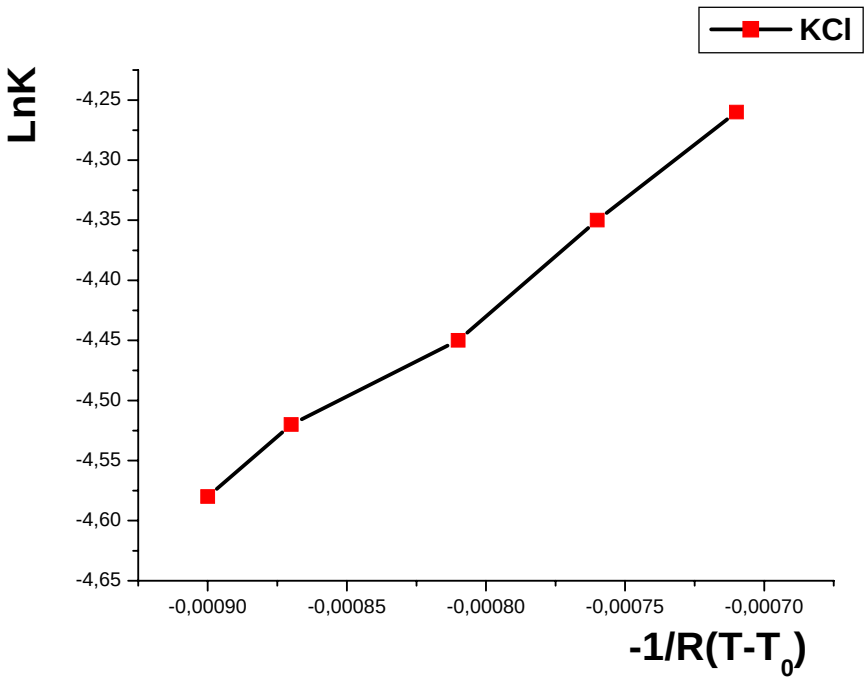


Figure IV-13 : Variation de la conductivité du KCl en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher.

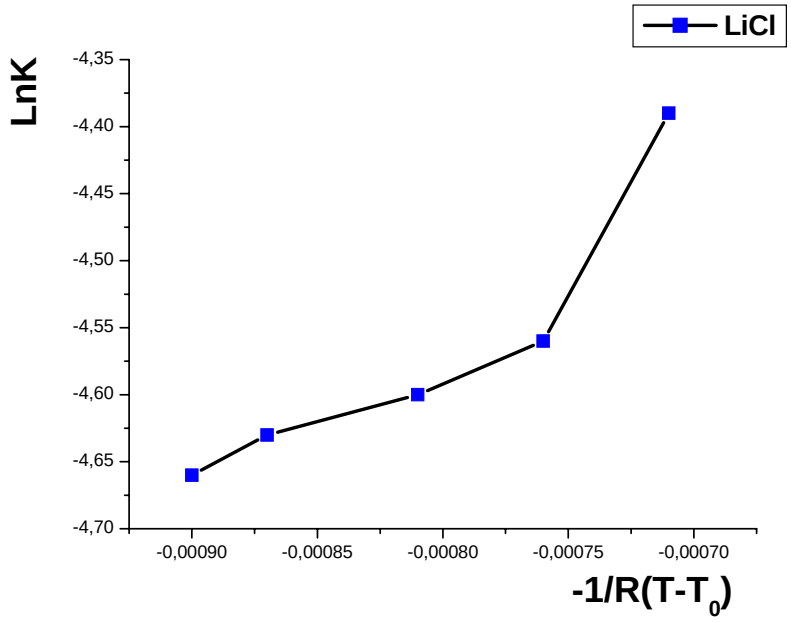


Figure IV-14 : Variation de la conductivité du LiCl en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher.

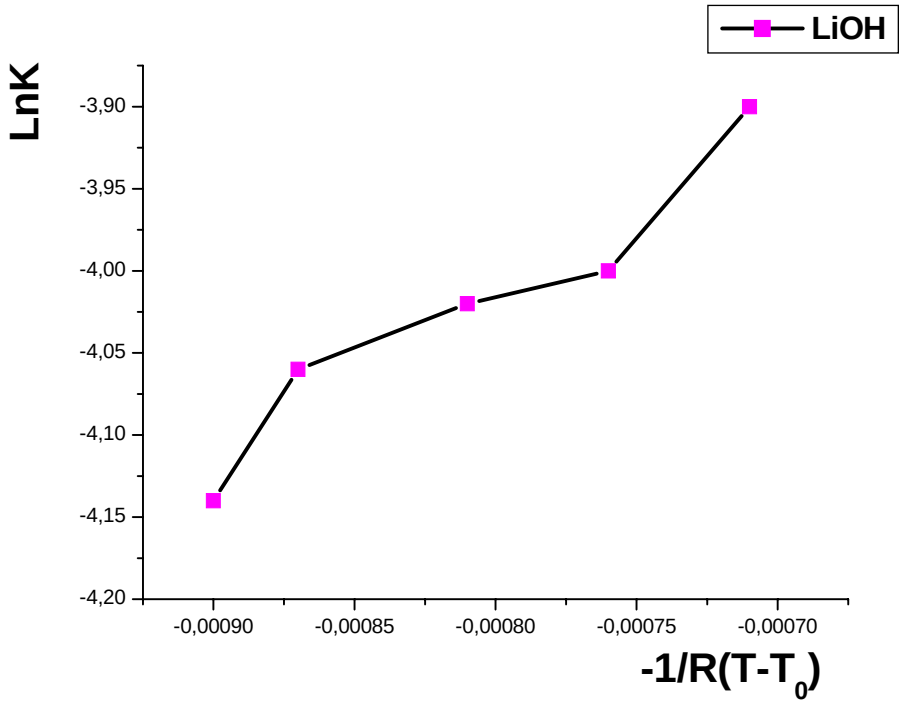


Figure IV-15 : Variation de la conductivité de LiOH en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher.

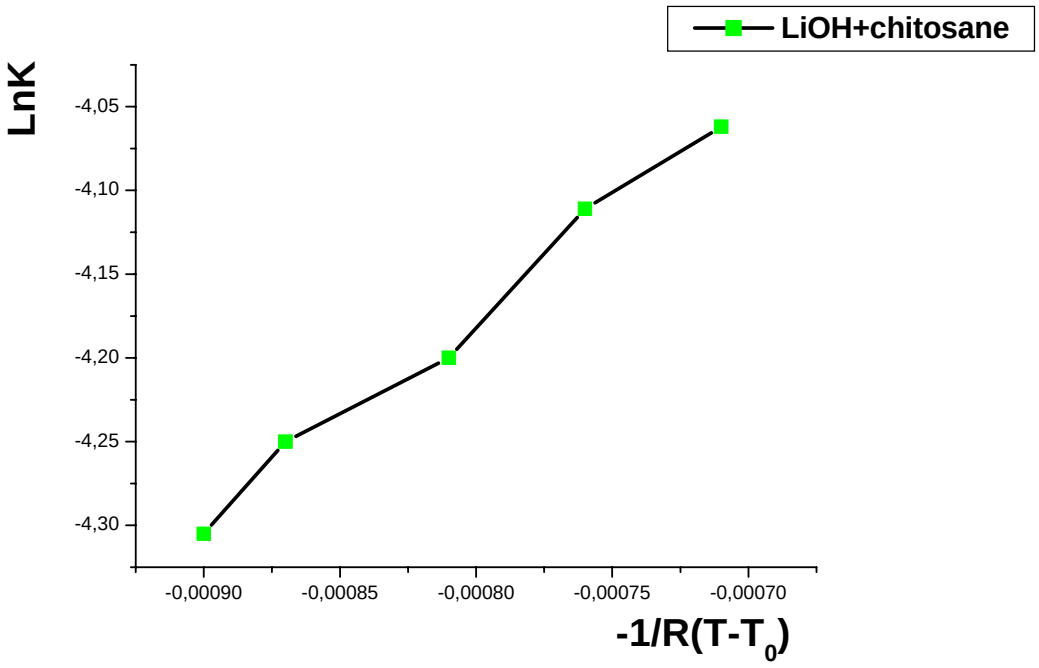


Figure IV-16 : Variation de la conductivité de LiOH+ CHITOSANE en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher.

Les figures (**IV-6, IV-7, IV-8, IV-9**), montrent la variation de la conductivité en fonction de la température.

Au vu de ces résultats, nous constatons que la pente de la droite influence beaucoup sur la valeur de l'énergie d'activation.

Les différents paramètres de l'équation VTF de la conductivité sont reportés dans le **Tableau (IV-9).**

Tableau IV-9: Paramètres de l'équation VTF de la conductivité

Solution	Ea (KJ.mol^{-1})	A(mS/Cm)	T_0 (°K)
KCl	1,65	0,040	140
LiOH	1,28	0,042	140
LiOH + Chitosane	1,07	0,043	140
LiCl	1,25	0,028	140

L'utilisation du polymère biodégradable permet d'obtenir des conductivités relativement élevées aux basses températures.

D'après la loi VTF **(Equ VI.2)**, trois paramètres ont une influence sur la conductivité ionique : Ea l'énergie d'activation et le paramètre A qui a la dimension de la conductivité, La température de la transition vitreuse (T_0).

Ainsi, pour avoir des conductivités ioniques les plus élevées possible, il faut :

Une énergie d'activation la plus faible possible, une dimension de conductivité plus élevé possible qui est corrélé à une mobilité des ions élevée donc pour un électrolyte peu visqueux et qui permet une bonne dissociation des ions.

VI.3 Les résultats dans le milieu hydro organique

Si la conductivité dans le milieu aqueux a été bien étudiée ; la caractérisation générale en présence d'un milieu hydro-organique est devenue nécessaire pour mieux comprendre le comportement de la conductivité en fonction de la concentration et en fonction de la température.

VI.3.1 Résultats des conductivités molaires à 25°C

Tableau IV-10 : la conductivité molaire de KCl(50%l'eau distillé +50%l'éthanol) et KCl(70%l'eau distillé +30%l'éthanol) à 25°C

C (mol/l)	$\wedge$(KCl) (50%l'eau distillée +50%Eth) ($m^2.S.mol^{-1}$)	$\wedge$(KCl) (70%l'eau distillée + 30%Eth) ($m^2.S.mol^{-1}$)	$\wedge$(KCl) (100%l'eau distillée) ($m^2.S.mol^{-1}$)
0.01	0,0065	0,0080	0.0160
0.02	0,0063	0,0070	0.0150
0.03	0,0061	0,0066	0.0142
0.04	0,0059	0,0062	0.0135
0.05	0,0058	0,0060	0.0132
0.06	0,0057	0,0059	0.0130
0.07	0,0056	0,0057	0.0129
0.08	0,0055	0,0056	0.0128
0.09	0,0054	0,0055	0.0127
0.1	0,00535	0,0054	0.0126

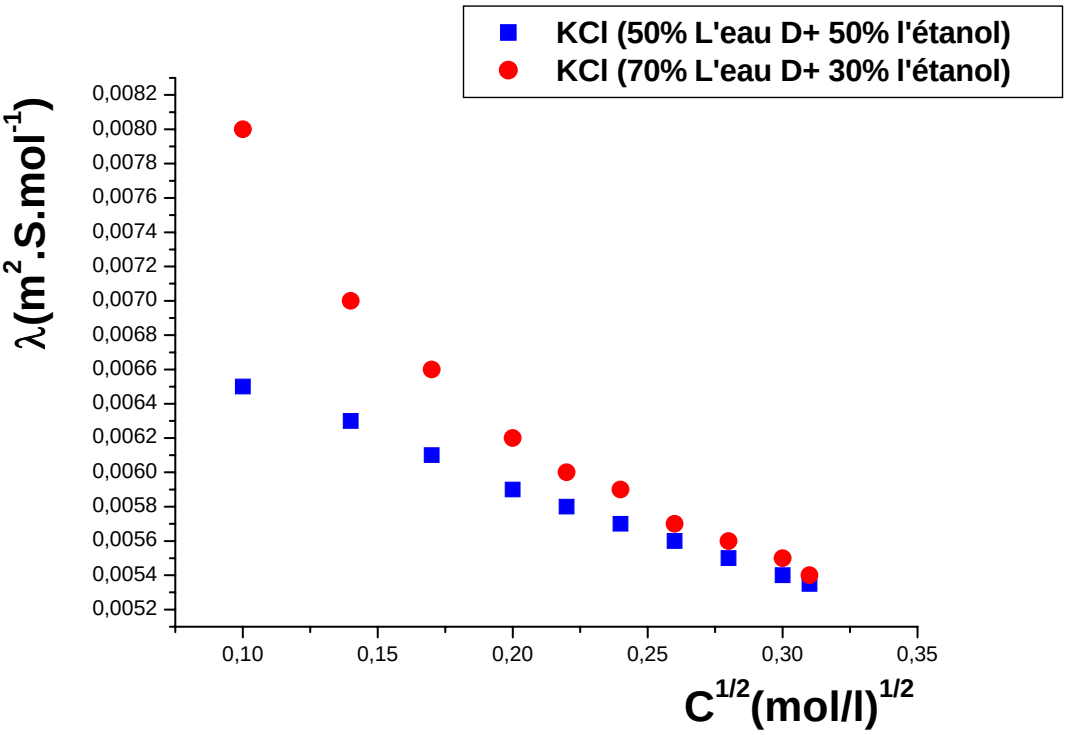


Figure IV-17 : la variation de la conductivité molaire en fonction de la racine carrée du KCl (50%l'eau distillée+50%l'éthanol) et KCl (70%l'eau distillée +30%l'éthanol) à 25°C

Tableau IV-11 : La conductivité molaire à dilution infinie de KCl (50%l'eau+50%l'éthanol) et KCl(70%l'eau+30%l'éthanol)

Solution	Λ^0 ($S.m^2.mol^{-1}$)
KCl(50% l'eau D+ 50 l'éthanol)	0.0067
KCl(70% l'eau D+ 30 l'éthanol)	0,0088

VI.3.1.1 Discussion :

Dans cette partie, nous analysons les données expérimentales de la conductivité électrique des solutions électrolytiques de **KCl (50% l'eau distillée + 50 l'éthanol)** et le **KCl (70% l'eau distillée + 30 l'éthanol)** selon la loi limite de Debye-Huckel-Onsager. Les électrolytes forts se solubilisent et se dissocient totalement en donnant une conductivité électrique élevée. Il s'avère que pour une concentration inferieur à 0.1mol/l, les résultats expérimentaux de la conductivité molaire, sont reproductibles théoriquement avec l'équation **D.H.O** ; Lorsque la concentration de la solution diminue, la conductivité molaire augmente mais pour un solvant

donné, l'allure de la courbe représentant la variation de Λ en fonction de la racine carrée de la concentration de l'électrolyte est très différente suivant la nature de celui-ci. A dilution infinie, la conductivité molaire tend vers une valeur limite, Λ_0, qui peut être déterminé par extrapolation de la courbe expérimentale à une concentration nulle. Les conductivités molaires sont calculées par la loi limite de **D.H.O (EquVI.1)**. Les valeurs de l'effet de relaxation et de l'effet d'électrophorèse sont représentées dans le tableau suivant (**Tableau IV-12).**

Tableau IV-12 : Les valeurs de l'effet de relaxation et de l'effet d'électrophorèse

Effet de relaxation (α)		Effet de L'électrophorèse (β)	
(50%Eau+50%Eth)	(70%Eau+30%Eth)	(50%Eau+50%Eth)	(70Eau+30%Eth)
0.01456	0.0102	$2.219.\ 10^{-4}$	$2.03.\ 10^{-4}$

D'après les résultats on constate que les valeurs théoriques de la conductivité molaire ne convient pas aux valeurs expérimentales ; donc la méthode de prendre la moyenne de la constante diélectrique et de la viscosité des deux solvants (eau distillée – éthanol) pour calculer l'effet de relaxation et l'effet d'électrophorèse n'est pas judicieuse (**Tableau IV-13).**

Donc la constante diélectrique est l'un des facteurs qui influent sur la formation de paires d'ions donc le solvant utilisé comme électrolyte liquide dans un accumulateur lithium-ion, doit avoir une forte constante diélectrique ε pour dissocier les paires d'ion du sel de lithium et ainsi augmenter le nombre de porteurs de charge réalisant la conduction ionique dans l'électrolyte.

Tableau IV-13 : La comparaison entre les valeurs théorique et les valeurs pratique de la conductivité molaire de KCl dans le milieu hydro- organique.

KCl	Valeur théorique ($S.m^2.mol^{-1}$)	Valeur expérimental ($S.m^2.mol^{-1}$)
100%eau	0,0123	0.0126
(70%Eau+30%Eth)	0.0021	0.00535
(50%Eau+50%Eth)	0.0026	0,0054

VI.3.2 Résultats de la conductivité en fonction de la température

Nous avons effectué également des mesures de la conductivité à différentes températures (35, 25, 15, 5,2.5°C), afin d'observer le comportement de la conductivité.

VI.3.2.1 Résultats de la conductivité en fonction de la température du KCl (50%l'eau distillée + 50%l'éthanol)

Tableau IV-14 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (50%l'eau distillé + 50%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

	κ(KCl) (50%l'eau Distillé + 50%l'éthanol) ($m^2.mS.mol^{-1}$)				
C(mol/l)	T = 35°C	T = 25°C	T = 15°C	T = 5°C	T = 2.5°C
0,01	0,2	0,16	0,085	0,073	0,065
0,02	1,3	1,1	0,07	0,06	0,04
0,03	1,4	1,2	0,09	0,08	0,06
0,04	2,4	2	1,7	1,5	1,3
0,05	3	2,4	1,9	1,6	1,4
0,06	3,5	2,9	2,3	2,4	1,9
0,07	4,5	3,7	2,4	2,5	2
0,08	5,5	4,5	3,5	3,3	2,5
0,09	5,6	4,6	4,1	3,4	2,9
0,1	5,7	4,7	4,4	3,5	3

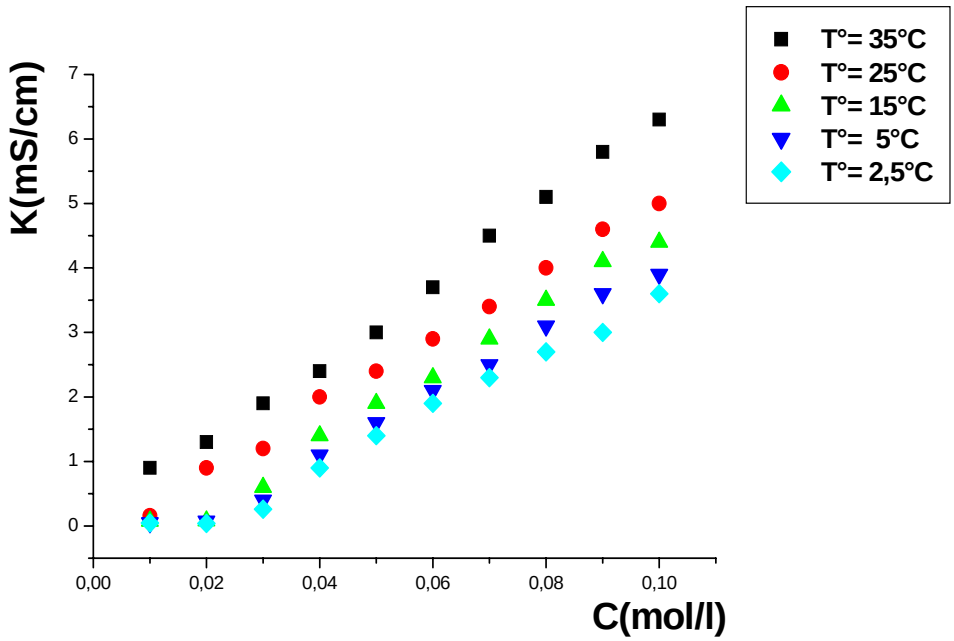


Figure IV-18: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (50%l'eau distillé +50%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

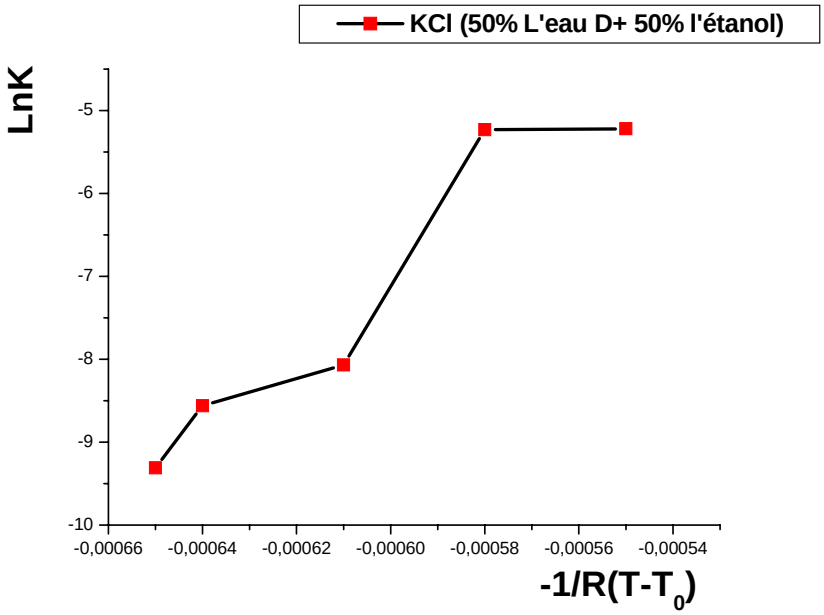


Figure IV-19 : Variation de la conductivité de KCl (50%l'eau distillée +50%l'éthanol) en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher.

VI.3.2.2 Résultats de la conductivité en fonction de la température du KCl (70%l'eau distillée + 30%l'éthanol)

Tableau IV-15 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (70%l'eau+30%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

	K(KCl) (70%l'eau D + 30%l'éthanol) (m^2.mS.mol^{-1})				
C(mol/l)	T = 35°C	T = 25°C	T = 15°C	T = 5°C	T = 2.5°C
0,01	1	0,8	0,69	0,6	0,49
0,02	1,7	1,4	1,3	1,1	0,9
0,03	2,3	2	1,8	1,6	1,4
0,04	2,9	2,5	2,2	2	1,9
0,05	3,4	2,8	2,6	2,5	2,3

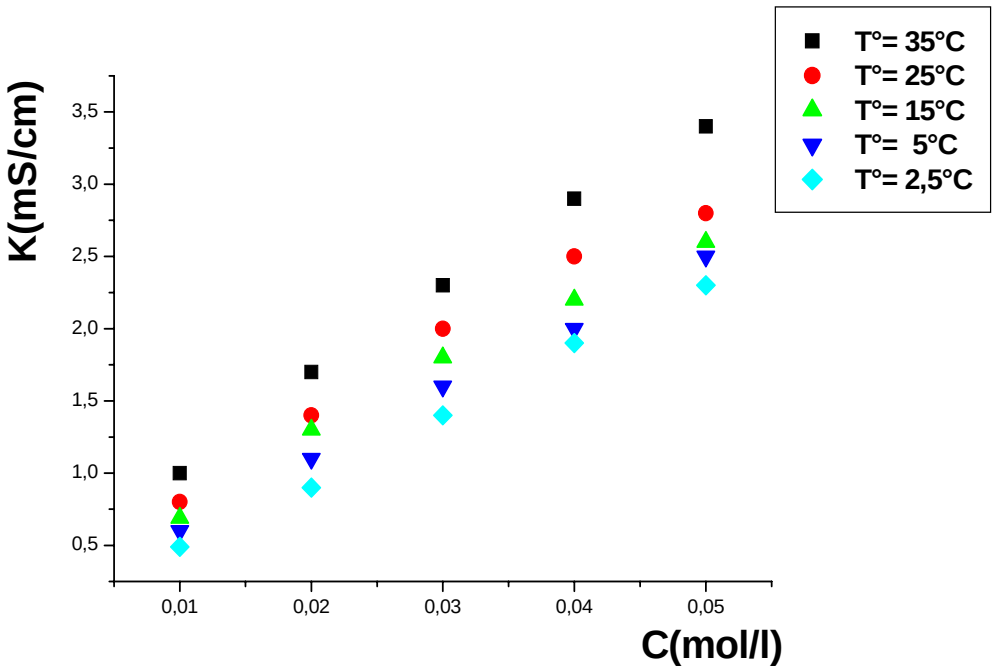


Figure IV-20: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl (70%l'eau+30%l'éthanol) à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

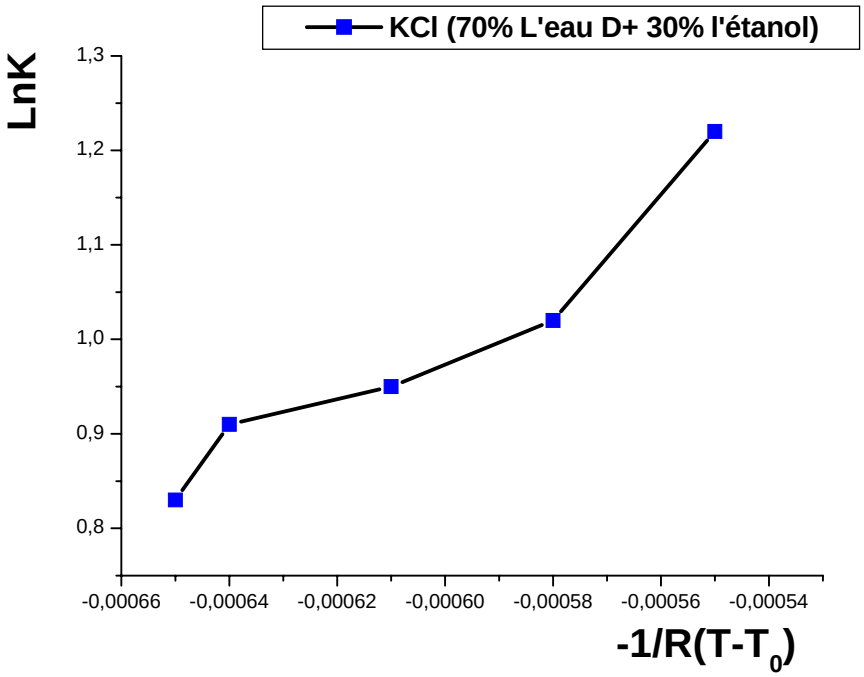


Figure IV-21: La variation de la conductivité en fonction de la concentration du KCl(70%l'eau+30%l'éthanol)à 35°C, 25°C, 15°C, 5°C, 2.5°C

VI.3.2.3 Discussion :

D'après les résultats on constate que Les valeurs des conductivités du solvant mixte est inférieure à la conductivité du solvant en milieu aqueux.

La permittivité relative et la viscosité du solvant sont les propriétés les plus importantes car elles déterminent la conductivité ionique de la solution électrolytique.

La plupart des réactions sont plus rapides lorsque la température s'élève. Par conséquent si la température augmente, la constante de vitesse augmente. Pour ce l'Arrhenius a proposé une loi qui rend compte de ce phénomène : $\mathbf{Ln\ K = Ln\ A - (Ea / R(T-T_0) }$

Ea représente l'énergie que les molécules doivent acquérir pour pouvoir réagir. **A** est un paramètre de lissage qui a la dimension de la conductivité, $\mathbf{T_0}$ est la transition vitreuse = **93°K**

Nous percevons que la pente de la droite influence beaucoup sur la valeur de l'énergie d'activation.

Les différents paramètres de l'équation **VTF** de la conductivité sont reportés dans le **Tableau (IV-16).**

Tableau IV-16: Paramètres de l'équation VTF de la conductivité

Solution	Ea ($KJ.mol^{-1}$)	A(S/Cm)	T_0 (°K)
∧(KCl) (70%l'eau D + 30% Eth)	3,40	$1,10.10^{-3}$	93
∧(KCl) (50%l'eau distillée +50% Eth)	4,40	$0,27.10^{-3}$	93

D'après la loi VTF **(Equ VI.2)**, on constate que les trois paramètres qui' ont une influence sur la conductivité ionique : **Ea** l'énergie d'activation et le paramètre **A** qui a la dimension de la conductivité, et $\mathbf{T_0}$ la température de la transition vitreuse.

On constate que L'énergie d'activation est faible et la dimension de conductivité est élevée pour la solution qui contient le KCL **(70%l'eau distillé +30%l'éthanol)** par apport à la solution qui comporte le KCL **(50%l'eau distillé +50%l'éthanol).**

VI.4 Conclusion :

L'utilisation de l'eau comme solvant d'électrolyte permet d'augmenter la conductivité de l'électrolyte qui est de l'ordre de quelques $mS.cm^{-1}$. En effet, l'eau est un solvant polaire, avec une constante diélectrique ε_r**=78,3** donc très dissociant, peu visqueux, ce qui permet d'avoir une mobilité élevée des ions.

Par ailleurs, les électrolytes dans les batteries Lithium aqueuses présentent l'inconvénient de ne délivrer qu'une tension relativement faible autour de **1,5 V** à cause des problèmes de stabilité de l'électrolyte aqueux.

Les mesures de la conductivité électrique en milieu mixte (eau – éthanol, à différentes teneurs en éthanol, et à différentes températures elles nous ont permis de constaté que la conductivité en milieux aqueux est très importante que la conductivité en milieu hydro organique, Leur principal inconvénient est lié à la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau. .L'avantage de l'éthanal est que l'éthanol est miscible avec l'eau et un bon solvant mais il n'a pas amélioré la conductivité en plus le mélanges eau-éthanol contenant plus de 50 % d'éthanol sont inflammables à température ambiante, mais en chauffant un mélange contenant moins de 50 % d'éthanol peut s'enflammer.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est articulé sur l'étude des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte et sur leur utilisation dans les piles, batteries et accumulateurs au lithium. Nous avons étudié la conductivité en fonction de la concentration, nature du sel et de la température.

Il s'avère que la conductivité électrique est un paramètre essentiel dans l'élaboration des piles et batteries à base du lithium. Notre travail a été basé sur les équations de la conductivité citées dans la littérature.

Concernant la loi empirique de Debye-Huckel-Onsager, nous retenons que les résultats expérimentaux de la conductivité molaire sont reproductibles théoriquement avec l'équation D.H.O, dans le domaine des faibles concentrations ; cette théorie permet d'établir une relation valable pour les solutions diluées entre la conductivité et la racine carrée de la concentration en sel.

L'étude des courbes de la variation de la conductivité est proportionnelle à la concentration C du soluté ; La conductivité dépend de la nature des ions, Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, la diminution de la conductivité molaire résulte d'un freinage des ions par des effets de relaxation (α) et d'électrophorèse(β).
Ce ci explique que l'effet de relaxation joue un rôle important sur le déplacement des ions à faible concentration. Les deux paramètres essentiels pour une conduction ionique élevée sont la concentration en porteurs de charge et la mobilité des ions. La concentration en porteurs de charges dépend de la concentration en sel de l'électrolyte.

Le chitosane a été étudiée en polymère biodégradable. L'un des critères permettant d'établir un polymère conducteur ionique est la capacité de solvatation du sel.

Le chitosane à améliorer la conductivité de la solution en plus il a l'avantage d'être biodégradable dans la nature. Ce travail nous a permis de mieux comprendre les interactions qui ont lieu au sein des électrolytes intéressant de part leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques à températures ambiantes dans le milieu aqueux.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température suit la loi de Vogel Tamman-Fulcher (VTF). Les courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température ont été lissées afin de déterminer les paramètres de l'équation VTF ; donc nous avons déterminé l'énergie d'activation pour la conductivité des différents électrolytes étudiés à une concentration en sel de 0,1mol/l. Il serait maintenant intéressant d'étendre la conductivité en fonction de la température à des températures encore plus basses. A de telles températures, d'autres problèmes devront être résolus comme la vitesse de diffusion du lithium en phase solide ou liquide.

L'électrochimie des solvants non aqueux est devenue essentielle avec le concept des batteries au lithium L'électrolyte utilisé dans les batteries au lithium se compose habituellement d'un mélange (binaire ou ternaire) de solvants organiques et d'un sel de lithium ; L'objectif est d'améliorer cet électrolyte en agissant sur la formulation du mélange des solvants en fonction du sel de lithium. Pour avoir une Faible viscosité pour faciliter la mobilité des ions. ; conductivité élevée à température ordinaire et suffisante à froid pour le Liquide dans une large gamme de température (température de cristallisation basse et température d'ébullition élevée) ; pouvoir solubilisant pour les sels de lithium; Produit écologiquement acceptable et ne présentant pas de danger de manipulation. Nous avons travaillé qu'avec l'éthanol et on constaté que seul l'éthanol n'as pas amélioré la conductivité de la solution. Donc aucun électrolyte ne comportant qu'un seul solvant ne satisfait entièrement ces conditions. Le recours à des mélanges de solvants est donc nécessaire. L'optimisation de la formulation de l'électrolyte doit être réalisée pour obtenir de bonnes performances notamment aux basses températures.

Nous projetterons, dans le proche avenir, d'utiliser un électrolyte qui se compose d'un mélange (binaire ou ternaire) de solvants organiques et d'un sel de lithium pour améliorer les conditions de l'électrolyte.

NOMENCLATURE

a distance entre deux proches voisin

b (ze) /a£rkT

α coefficient de relaxation

β coefficient d'électrophorèse

q $(eZ)^2$ κ /εr KT

μ Moment dipolaire (D)

A_i Charge d'un ion

C Concentration en sel (mol /l)

C_{max} Concentration pour laquelle la conductivité est maximale (mol/l)

D distance entre deux pôles

e Charge élémentaire (e = $1{,}6.10^{-19}$C)

$E_{a,el}$ Énergie molaire relative aux interactions ion-dipôle

$E_{a,}\Lambda$ Énergie d'activation pour la conductivité (KJ ;mol^{-1})

h Constante de Planck (h= $6{,}6262\ .10^{-34}$ J.)

K Constante de Boltzman (K= $1{,}38.10^{-23}$)

K_{PI} Constante d'association

M Constante de madelung

N_A Nombre d'Avogadro ($N_A = 6{,}02\ .10^{23}$ mole/mol^{-1})

q Distance de Bjerrum

Q Charge du dipôle

R Constante des gaz parfaits (R= 8,31S.I)

S' Pente expérimentale de $\Lambda = f(C^{1/3})$

T Température (K ou °C)

T_0 Température de transition vitreuse (K)

U Énergie potentielle

Λ Conductivité molaire ($S.Cm^2.mol^{-1}$)

Λ_0 Conductivité molaire à dilution infinie ($S.Cm^2.mol^{-1}$)

χ Longueur réciproque de Debye

ε_r Constante diélectrique

ε_0 Permittivité du vide (ε_0= $8,85.10^{-12}$ $C^2.J^{-1}.m^{-1}$)

η Viscosité dynamique du solvant

κ Conductivité spécifique ($mS.Cm^{-1}$)

Eth éthanol

EXP Expérimentale

TH Théorique

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] :M. Broussely, L'actualité chimique, Janvier-Février 1994, 24-33.

[2]: Susumu Yoda, Kaoru Ishihara, Journal of Power Sources, 81-82 (1999) 162-169.

[3]: J.R. Owen, Chemical Society Review 26 (1997) 259-267.

[4]: Zen Ichiro Takehara et Kiyoshi Kanumara, Electrochimica Acta, 38, 9 (1993) 1169-117.

[5]: B. Kenedy, D. Patterson, S. Canilleri, Journal of Power Sources, 90 (2000) 156-162.

[6]: Susumu Yoda, Kaoru Ishihara, Journal of Power Sources, 81-82 (1999) 162-169.

[7] : M. LOPEZ,Paris, contribution a l'optimisation d'un systeme de conversion eolien pour une unite de production isolee.

[8]: A. BENOUAR, conductivité électrique des électrolytes de lithuim dans les nouvelles piles et batteries, Univ. U.S.T.O, 2009.

[9] : C.BARCHASZ, Grenoble,Developpement d'accumulateurs lithium/soufre(2011).

[10] : O. Gergaud, modélisation énergétique et optimisation économique d'un système de production éolien, Bretagne, 2002.

[11] : Colloque Gaston Planté, Paris, *Evolution des batteries Plomb,* X.Muneret (2001).

[12] : Colloque Gaston Planté, Paris, *Utilisation des batteries Plomb pour les applications de traction de type véhicule électrique ou véhicule hybride,* JP. Smaha (2001).

[13] : W.B.Gu, C.Y. Wang, S.M. Li, M.M. Geng, B.Y. Liaw, Electrochimica acta 44 (1999)4525-4541.

[14] : J.M. Tarascon, A. Percheron-Guégan, Lettre des sciences chimiques n°65, Actualité chimique N°3, Mars 1998.

[15]: JONES R. *Bringing Nickel-Hydrogen Donwn to earth* Batteries Internationnal Avril 1993.

[16] : J.M. Tarascon, A. Percheron-Guégan, Lettre des sciences chimiques n°65, Actualité chimique N°3, Mars 1998.

[17] : L.Fisher, Z.elecktrochem. 62 (1958), 1.

[18] : W.B.Gu, C.Y. Wang, S.M. Li, M.M. Geng, B.Y. Liaw, Electrochimica acta 44 (1999)4525-4541.

[19]: Herold A, Bull.Soc.Chim., France, 187 (1995) 999.

[20] :M. Armand, J.M. Tarascon, *Nature*, **451** (2008) 652-657.

[21] :J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359-367.

[22] : A .Chagnes , propriétés de transport dans les électrolytes,Univ.François Rabelais Tours,2002.

[23] : R.D. Rauh, K.M. Abraham, G.F. Pearson, J.K. Surprenant, S.B. Brummer, *J. Electrochem.Soc.*, **126**(1979) 523-527.

[24] : K.Hayashi et al., Electrochimica Acta 44 (1999) 2337-2344.

[25]: M.Wakihara, A Yahamoto (Ed), *Lithium Ion Batteries-Fundamentals and Performance.*

[26] : Trémillon, B., *Electrochimie analytique et réactions en solutions*. Vol. Tome 1. 1993:Masson. 518 p.

[27]: Miomandre, F., S. Sadki, P. Audebert, and R. Mealleat-Renault, *Electrochimie – Desconcepts aux applications*. 2005: Dunod. 418.

[28] :M. Haqghu, M. Irani, M.R. Gholami, *Prog. React. Kinet*. Mech. **2008**, *33*, 203.

[29]: Ostwald, W. (1897). Studies on formation and transformaion of solid materials. Z. Physik. Chem, 22, 289-330.

[**30] :**Giraultl H.H: Electrochimie physique et analytique - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.

[31] : Debye et E. Hückel, Z. Physik, 24, (1923) 185.

[32]: J.OM. Bockris et A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry*, Plenum Press, Vol.1, N.Y.

[33]: Debye, P. ; Huckel, E. Zur Theory der Electrolyte. Phys. Z. 1923, 24, 185.

[34] : F . Orlyé ,Paris ,Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules anioniques et cationiques,2008 .

[35 : N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab., 4, 26 (1906) et Kgl. Danske Videnskab. Selskab., 7, 9 (1926)

[36] :R.M. Fuoss, J.Chem.Phys., 79 (1957) 3301.

[37] : Sawamura, J.Phys.Chem, 96 (1992) 5526.

[38]: R.M. Fuoss, the journal of physical chemistry, Yale Univ. New haven, 1978.

[39]: S.Glasstone, K.J. Laider, H. Eyring, The Théory of Rate Processes, Me Graw Hill, New-York (1941)

[**40] :** *Liquide surfondue : verre, science et technologie.* James Barton et Claude Guillement ; 2005- EDP science.

[41]: Tomozawa M., *Phase separation in glasses, in* : Treatise on materials science and technologiy : glass, II, vol. 17, Tomozawa M., Doremus Rh., Eds., Academic press, New-York (1979)

[42] : Ashby M. F., Jones D. R. H., **Propriétés et applications,** Matériaux 1, Dunod, Paris, 278 p(1991-b).

[43]: T. W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci*., 24, (1994), 235-264.

[44]: E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, 277, (1997), 1971-1975.

[45]: *J. Chem. Phys., vol. 115, no. 8,, p. 3732, 2001.*

[46]: R.L McGreevy,. and L. Pusztai, Reverse Monte Carlo simulation: Anew technique for the determinationof disordered structures. Mol. Simul., **1**:359–367**.[1988].**

[47]: D.S. Handscomb and J.M. Hammersley, Monte Carlo Methods, **[1967].**

[48]: S. H. Smith, D. D. Williams, R. R. Miller, *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 74.

[49]: M. E. Taboada, D. M. Véliz, H. R. Galleguillos, T. A. Graber, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 187.

[50] :D. C. Bradley, M. M. Faktor, *Nature* **1959**, *184*, 55.

[51] : Olivier Hoedeman et Satoko Kishimoto, L'Eau, un bien public, Paris, [Charles Léopold Mayer], janvier 2011, 322 p. (ISBN 978-2-84377-158-3)

[52] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Eau

[53]: Y. Marcus, The Properties of Solvents, Chichester, England, John Wiley & Sons, coll. « Solution Chemistry » (n^o 4), 1998, 254 p.

[54]: J. E. Logsdon, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2004 (ISBN 9780471238966), « Ethanol ».

[55]: S. C. Tan, T. K. Tan, S. M. Wong, E. Khor (**1996**) « *The chitosan yield of zygomycetes a their optinum harvesting time* », Carbohydrate Polymers, 30,239-242.

[**56]:** X. Jiang, L. Chen, W. Zhong (**2003**) « *A new linear potentiometric titration method for thedetermination of deacetylation degree of chitosan* », Carbohydrate Polymers, 54, 457-463.

[57]: S. Chatterjee, M. Adhya, A. K. Guba, B. P. Chatterjee (**2005**) « *Chitosan from Mucor rouxii : production and physio-chemical characterization* », Process Biochemistry, 40, 395-400.

[58]:V. Rungsardthong, N. Wongvuttanakul, N. Kongpien, P. Chotiwaranon (**2005**) « *Application of Fungal chitosan for clarification of apple juice* » Process Biochemistry.

[59]: S. C. Tan, E. Khor, T. K. Tan, S. M. Wong (**1998**) « *The degree of deacetylation of chitosan : advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination* »,Talanta, 45, 713-719.

[60]: H. K. No, N. Y. Park, S. H. Lee, S. P. Meyers (**2002**) « *Antibacterial activity of chitosan and chitosan oligomers with different molecular weigh* », International Journal of Food Microbiology, 74, 65-72.

[61]: H. K. No, N. Y. Park, S. H. Lee, S. P. Meyers (**2002**) « *Antibacterial activity of chitosan and chitosan oligomers with different molecular weigh* », International Journal of Food Microbiology, 74, 65-72.

[62]: I. M. Helander, E. L. N. Lassila, R. Ahvenainen, J. Rhoades, S. Roller (**2001**) «*Chitosan distrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram negative bacteria* », International Journal of Food Microbiology, 71, 235-244.

[**63]:** F. Devlieghere, A. Vermeulen, J. Debevere (**2004**) « *Chitosan : antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables* », Food Microbilogy, 21, 703-714.

[64]: A. D. Martino, M. Sittinger, M.V.Risbud (**2005**) *« Chitosan : a versatile biopolymer for orthopaedic tissue engineering* », Biomaterials, 26, 5983-5990.

[65]: S.Senel, S.J.McClure (**2004**) « *Potential applications of chitosan in veterinary medicine* », Advanced Drug Delivery Reviews, 56, 1467-1480.

[66]: Y. Shin, D. I. Yoo, J. Jang (**2001**) « *Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics* », Journal of Applied Polymer Science,80, 2495- 2501.

[67]: Y. Jiang, J. Li, W. Jiang (**2005**) « *Effects of chitosan coating on self life cold storedlitchi fruit at ambient temperature* », LWT, 38, 757-761.

[68] :http://culturesciences.chimie.ens.fr (calcul de la viscosité d'un mélange hydro-organique)

[**69] :**S. Thierry, ***Conductometrie,*** Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse,2009.

[70] : http://www.lachimie.fr

[71] : http://www.hannacan.com

[72]: R.J. Glauber.J. Math. Phys. No. 4, p. 294, 1963.

[73]: http://www.aquasquale.com

[74]: http://www.shroomery.org

[75]: http://www.geneq.com

[76]: www.allsciences.com

[77]: www.humeau.com

[78]: http://www.fumed1.com

[79]: http://missiontice.ac-besancon.fr

[80]:http://culturesciences.chimie.ens.fr

[81]:http://www.lehmanscientific.com

RÈSUMÈ

Dans ce travail, nous présentons une étude des propriétés physico-chimique d'un polyélectrolyte biodégradable à base du chitosane et du lithium dans le milieu aqueux. Cette étude à permis d'approfondir les connaissances sur les conductivités électrique des électrolytes qui est un paramètre essentiel dans l'élaboration des piles et batteries à base du lithium.

Notre objectifs est d'amélioré la conductivité en agissant sur la formule de la solution.

L'ensemble des résultats a convergé vers une unique conclusion que la conductivité de la solution qui à été préparé avec le gel du chitosane dans le milieu aqueux augmente à chaque fois en ajoutant la quantité du sel du lithium et que la solution possède une conductivité suffisante à base température et pour améliorer la conductivité dans le milieu hydro organique il faut utiliser un électrolyte qui se compose d'un mélange binaire ou ternaire de solvants organiques et d'un sel de lithium pour améliorer les conditions de l'électrolyte.

Mots clés : piles, batteries, polyélectrolyte, chitosane, lithium,