

République Algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
et de la recherche scientifique

Universitaire de Relizane

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

**Electrochimie**

**Filière « Chimie »**

**Licence «Chimie Fondamentale»**

# Chapitre 1 Conduction de Courant

## Définition de l'électrochimie

Le mot électrochimie est issu des termes électricité et chimie. Ce mot est utilisé non seulement pour désigner une science mais également pour désigner un secteur d'industrie. Dans les dictionnaires usuels, l'électrochimie est définie comme une science qui décrit les relations mutuelles entre la chimie et l'électricité, ou qui décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. Les applications sont vaste :

- piles électrochimiques.
- stockage d'énergie (batteries et accumulateurs),
- électrolyse (production d'hydrogène et l'oxygène. Chlore, la soude.....)
- dépôts sélectifs de métaux.....).

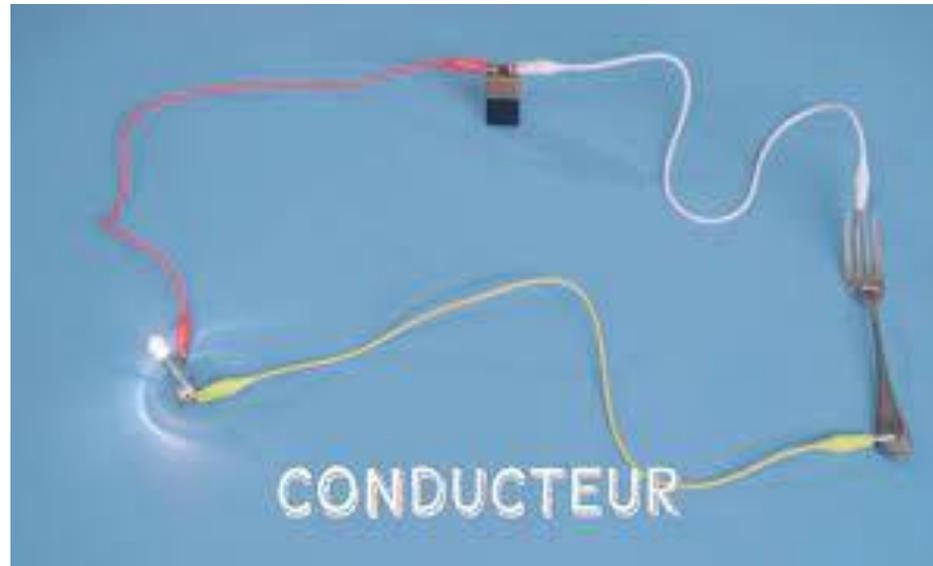
# Conducteurs électriques et conducteurs électrolytiques.

## Conducteur électrique

C'est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. On distingue deux types des conducteurs :

conducteurs électronique lorsque les particules chargées sont des électrons

conducteurs ionique lorsque les particules sont des ions.



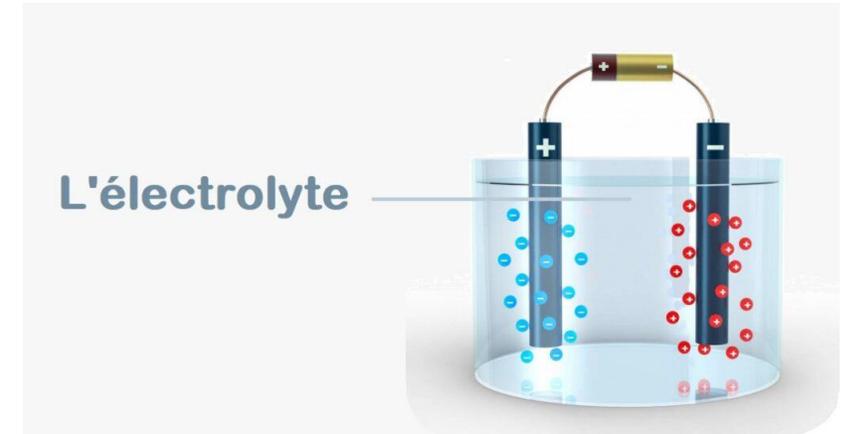
# Conductivité électrique

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique

Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les **métaux** (comme le cuivre, l'aluminium, etc.) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres ».



Dans le cas des solutions **électrolytes** le passage du courant est assuré par les ions. La conductivité de ces solutions dépend de la nature des ions présents et de leurs concentrations.

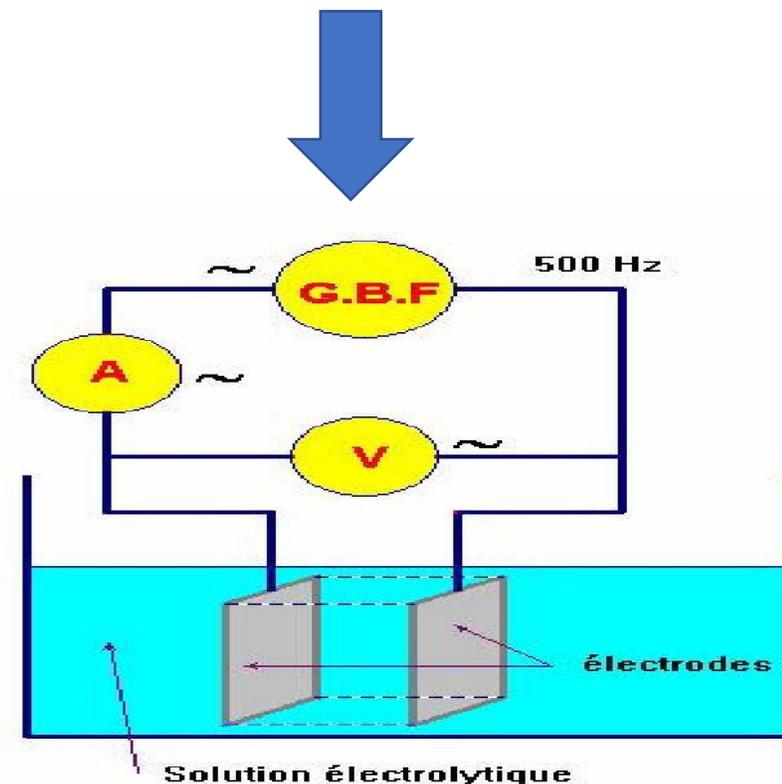


Elle peut être mesurée à l'aide d'un **conductimètre** . Cet appareil est essentiellement constitué d'une cellule de mesure formée d'un corps rigide sur lequel sont fixées deux plaques parallèles de surface  $S$ , distantes de  $L$ .

$$\sigma = k G \left\{ \begin{array}{l} G \text{ est la conductance, } (S) \text{ ou } (\Omega^{-1}). \\ k \text{ est la constante de cellule d'unité } (m^{-1}) \\ \sigma \text{ est la conductivité d'unité } (S \text{ m}^{-1}) \end{array} \right.$$

$$k = \frac{L}{S} \left\{ \begin{array}{l} L \text{ est la distance entre les plaques } (m) \\ S \text{ est la surface des plaques } (m^2) \end{array} \right.$$

Lorsque la conductivité  $\sigma$  tend vers l'infini, c'est-à-dire que ce matériau n'oppose aucune résistance (ou presque) au passage du courant alors le conducteur parfait.



## La résistance

La résistance est l'aptitude d'un matériau conducteur à ralentir le passage du courant électrique. Elle dépend de sa forme géométrique. La résistance d'un conducteur filiforme est définie par la loi d'Ohm

$$U = R I$$

$$R = \frac{U}{I}$$

$R$  : La résistance du matériau Ohm ( $\Omega$ )

$U$  : Différence de potentiel entre les bornes du matériau Volt (V)

$I$  : Intensité du courant électrique Ampère (A)

L'inverse de la résistance est la conductance (symbole  $G$ ) elle s'exprime en Siemens (S) ou bien ( $\Omega^{-1}$ ).

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

La résistivité est l'inverse de la conductivité

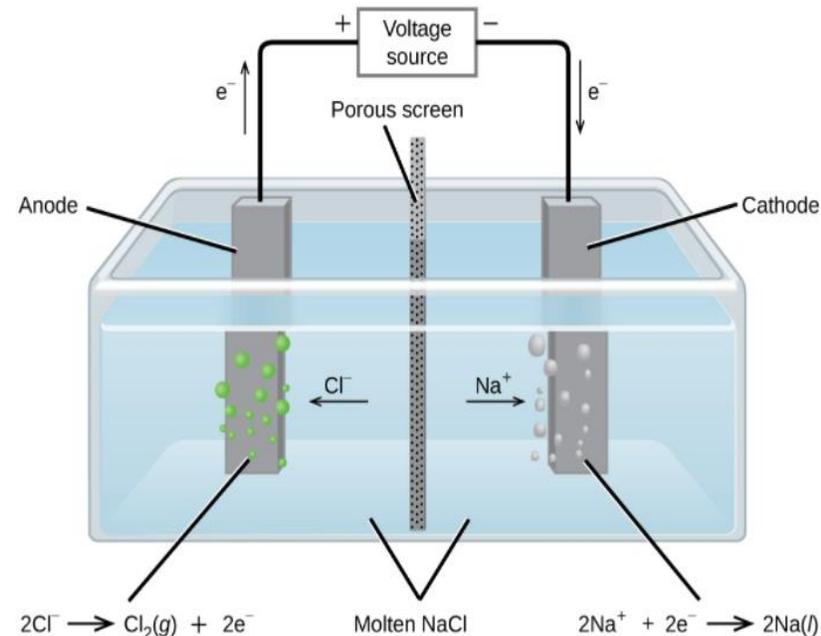
$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

Métal	$\sigma \cdot 10^6$ (S/m)	$\rho \cdot 10^{-8}$ ( $\Omega \cdot m$ )
Argent	62,1	1,6
Cuivre	58,7	1,7
Or	44,2	2,3
Aluminium	36,9	2,7
Molybdène	18,7	5,34
Zinc	16,6	6,0
Lithium	10,8	9,3
Laiton	15,9	6,3
Nickel	14,3	7,0

# Electrolyse

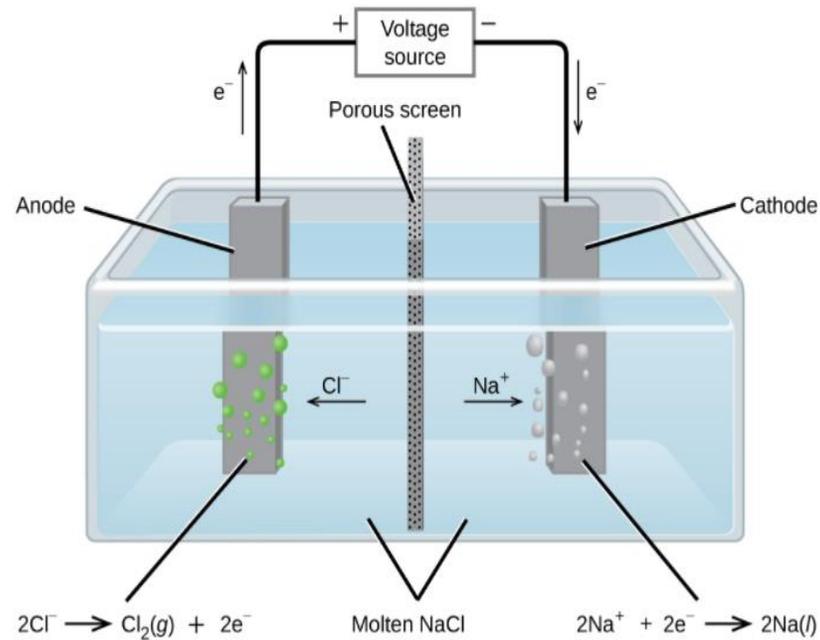
L'électrolyse est un processus d'échange au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. La réaction a lieu dans une solution d'eau salée: l'électrolyte. Les ions doivent pouvoir circuler librement dans l'eau pour passer d'une électrode à l'autre. Les deux électrodes sont reliées par l'électrolyte et par un générateur de courant électrique.

Si l'on applique un courant électrique entre les deux électrode, les ions positifs (**cations**) migrent jusqu'à la cathode pendant que les ions négatifs (**Anions**) se déplacent en direction de l'anode.



- Les cations sont capables, en raison de leur valence, de capter des électrons. Lors du contact entre les cations et la cathode ces derniers redeviennent un élément stable en perdant des électrons.
- Les anions réagissent de manière opposée: en cas de contact avec l'anode ils vont céder leur électrons pour devenir un élément stable. Au niveau de l'électrode les cations sont réduits et les anions oxydés. Selon la nature des ions.

le produit formé peut se dégager ou se déposer sur l'électrode.



L'électrolyse peut être utilisée pour séparer une substance en ses composants/éléments d'origine et c'est grâce à ce processus qu'un certain nombre d'éléments ont été découverts et sont toujours produits dans l'industrie d'aujourd'hui. Dans l'électrolyse, un courant électrique est envoyé à travers un électrolyte et en solution afin de stimuler le flux d'ions nécessaires pour exécuter une réaction autrement non spontanée. Les processus impliquant l'électrolyse comprennent : l'électro-raffinage, l'électro-synthèse et le processus chloro-alcali.

- La quantité de courant circuler dans une cellule électrolytique est liée au nombre de moles d'électrons qui peut être lié aux réactifs et aux produits en utilisant la stœchiométrie. La charge totale ( $Q$ , en coulombs) est donnée par :

$$Q = I \times t = n \times F$$

$t$  est le temps en secondes,  $n$  le nombre de moles d'électrons et  $F$  est la constante de Faraday (96485,33 C mol<sup>-1</sup>).

# Electrolyte

Un électrolyte est une substance qui se dissocie dans l'eau en particules chargées positifs (cations) aux négatifs (anions). Simplement, un électrolyte est une substance qui peut conduire un courant électrique lorsqu'elle est fondue ou dissoute dans l'eau. Les électrolytes généralement sont des solutions d'[acides](#), [bases](#) ou de [sels](#). Dans le corps humain, Les électrolytes sont essentiels au bon fonctionnement de système nerveux, les muscles et à l'équilibre avec environnement interne. En distingue deux types d'électrolyte forts et faible.

- **Un électrolyte fort** est une solution dans laquelle une grande partie du soluté dissous existe sous forme d'ions. Les composés ioniques, et certains composés polaires, sont complètement décomposés en ions et conduisent donc très bien un courant, ce qui en fait des électrolytes puissants. Les électrolytes forts se répartissent en trois catégories : les acides forts, les bases fortes et les sels. (Les sels sont parfois aussi appelés composés ioniques, mais les bases vraiment fortes sont également des composés ioniques.)
- **Les électrolytes faibles** est une solution dans laquelle seule une petite fraction du soluté dissous existe sous forme d'ions. L'équation montrant l'ionisation d'un électrolyte faible utilise une double flèche indiquant un équilibre entre les réactifs et les produits. Les électrolytes faibles comprennent les acides faibles et les bases faibles.

## Électrolytes forts

Acides forts : HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>,  
HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Bases forts: NaOH, KOH, LiOH,  
Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>

Sels : NaCl, KBr, MgCl<sub>2</sub>

## Électrolytes faibles

Acides faibles : HF, HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (acide  
acétique), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (acid  
carbonique), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Bases faibles : NH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

## Activité des électrolytes.

Lorsque on mesure la concentration d'une espèce ionique, on considère qu'il est une solution diluée, donc elle pas t d'interactions énergétiques que de la part des molécules de solvant qui l'entourent. Mais dans les conditions réelles il existe des interactions électrostatiques entre les ions. Le coefficient d'écart à l'idéalité est appelé le coefficient d'activité ( $\gamma_i$ ). L'activité d'une solution ionique est reliée à la concentration par la relation

$$a_i = \gamma_i \times C_i$$


- $a_i$  est l'activité,
- $\gamma_i$  est le coefficient d'activité
- $C_i$  est la concentration

- Pour des solutions diluées avec de concentration comprise entre  $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$ , le coefficient d'activité est donné par Equation de Debye Huckel :

$$\log \gamma_i = -A Z_i^2 I^2$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

A est un constante dépend de la température ( $0,5 \text{ mole}^{-1/2} \cdot I^{1/2}$ )

$Z_i$  est la charge de l'ion

I est la force ionique

$C_i$  est la concentration

Pour des solutions concentrations avec  $C > 10^{-2}$ , le coefficient d'activité est donné par la relation :

$$\log \gamma_i = \frac{-A Z_i^2 I^2}{1 + B a I^2}$$

B est un Constante  $B = 0,33.108 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1/2} \cdot I^{1/2}$ ,  
a est la distance minimale d'approche de l'ion considéré  
ou rayon ionique  $3.10^{-8} \text{ cm}$  (3Å )  
La force ionique  $I \sim 0,1 \text{ M}$  à  $0,2 \text{ M}$