

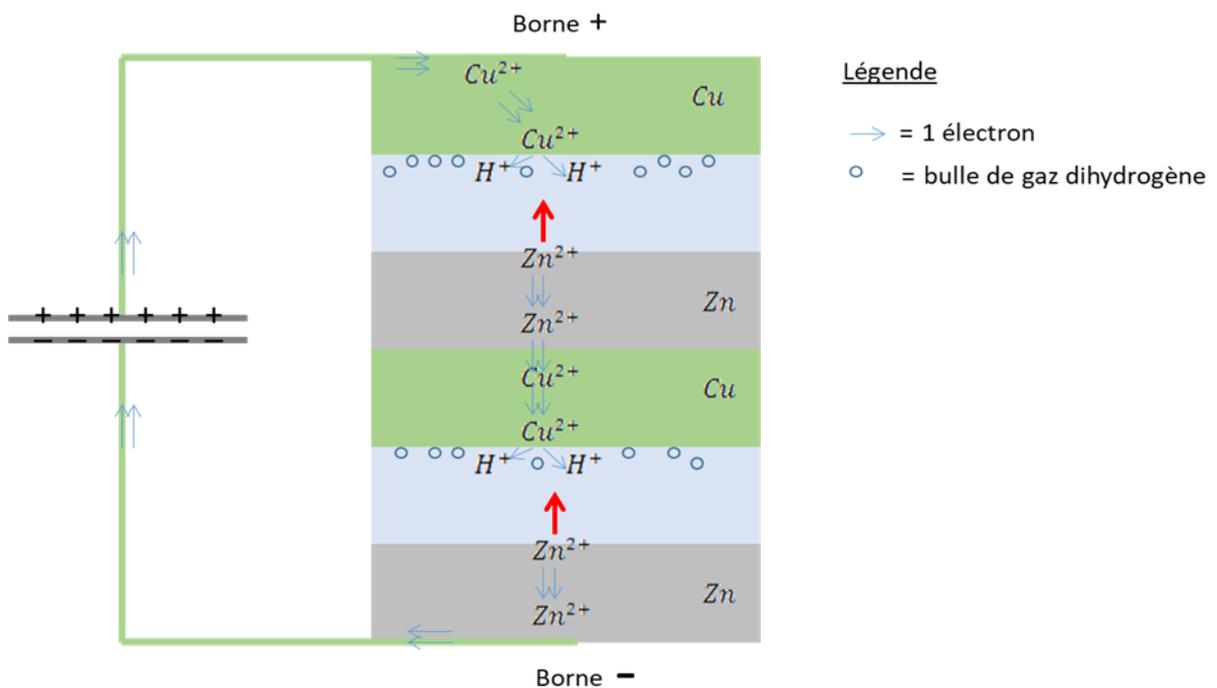
L'évolution des piles à travers l'histoire

1) 1800 : La pile de Volta

Initialement conçue par le comte italien Alessandro Volta, elle était constituée d'un empilement d'éléments dit galvaniques, de force électromotrice de 0,75 V environ chacun, formés d'un feutre imbibé d'acide comprimé entre un disque de cuivre et un disque de zinc.



Principe de fonctionnement :



Dans l'électrolyte (le feutre imbibé d'acide), il y a des ions comme l'ion hydronium H_3O^+ , généralement noté H_{aq}^+ ou plus simplement H^+ . Ces ions attirent les électrons libres des atomes de cuivre des éléments en cuivre avec lesquels ils sont en contact, lesquels les récupèrent sur des atomes voisins.

A l'interface entre un élément de cuivre et un élément de zinc s'opère une bataille défavorable aux atomes de zinc qui cèdent leurs électrons libres aux atomes de cuivre ayant perdu leurs électrons libres et qui sont « plus forts qu'eux » (voir plus loin, expérience d'une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de cuivre et attaquée par cette dernière et d'une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de zinc ne subissant aucune transformation).

Les atomes de zinc privés de leurs électrons les récupèrent sur des atomes voisins, sauf pour ceux situés à l'interface avec l'électrolyte, qui vont se trouver propulsés dans ce dernier pour deux raisons : La première est la pression électrostatique engendrée sur cette surface se trouvant chargée positivement et la seconde est le fait que l'électrolyte se charge négativement en voyant des ions H^+ disparaître.

L'apparition d'ions zinc dans l'électrolyte ramène la neutralité mais dégrade la surface de contact entre zinc et électrolyte. Des bulles de gaz dihydrogène se forment dans l'électrolyte à la surface de contact entre le cuivre et l'électrolyte, ce qui rend cette surface moins opérante, car le dihydrogène est isolant. C'est un des inconvénients de la pile de Volta que l'on appelle polarisation, outre celui que l'électrolyte peut couler sur les bords des rondelles et créer des courts circuits. Cette pile a dû être rapidement améliorée sous forme d'une pile à auge présentant des caractéristiques similaires, mais évitant les coulures, et à partir de laquelle des expériences vont pouvoir être menées comme les électrolyses.

2) 1802 : La pile à auges

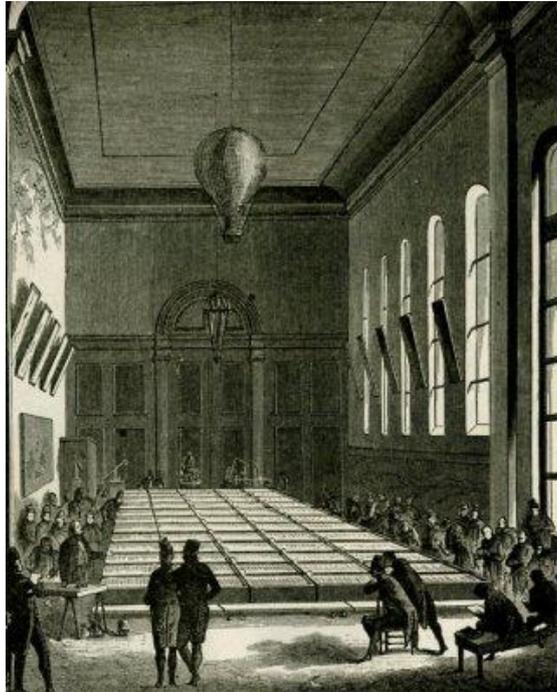
Cette pile, inventée par William Cruikshank en 1802, reprend le principe de la pile de Volta en remédiant à certains de ses inconvénients :

- Séchage des feutres dans les éléments situés à la base sous le poids des disques les comprimant
- Coulures le long des disques créant des court-circuit.
- Force électromotrice instable.



Ce sont cette fois-ci des lames de cuivre et de zinc accolées et entre lesquelles (dans les auges) se trouve une solution d'acide sulfurique (l'électrolyte), qui remplacent les rondelles de Volta, le tout étant disposé dans une auge en bois recouverte au préalable d'une couche isolante (gomme-laque = résine sécrétée par une cochenille d'Asie).

Claude Berthollet en construisit une à l'Ecole Polytechnique, sous la demande de Napoléon 1er. La pile, composée de 600 couples, atteignait plusieurs centaines de Volts et occupait une surface de 54 mètres-carré.

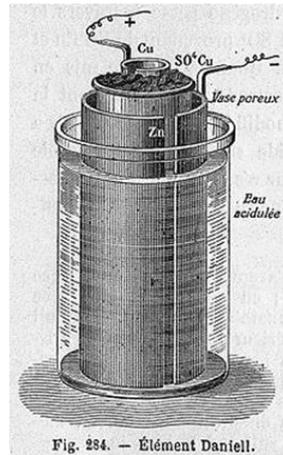


La grande pile de Polytechnique construite en 1813

Une pile à auges constituée de 2000 couples avait été acquise par l'institut Royal de Londres vers 1810. Cette pile très puissante (une dizaine de kilowatt, pour une intensité d'une dizaine d'Ampère), sera utilisée par Sir Humpry Davy pour des électrolyses conduisant à identifier de nouveau éléments comme le sodium et le potassium

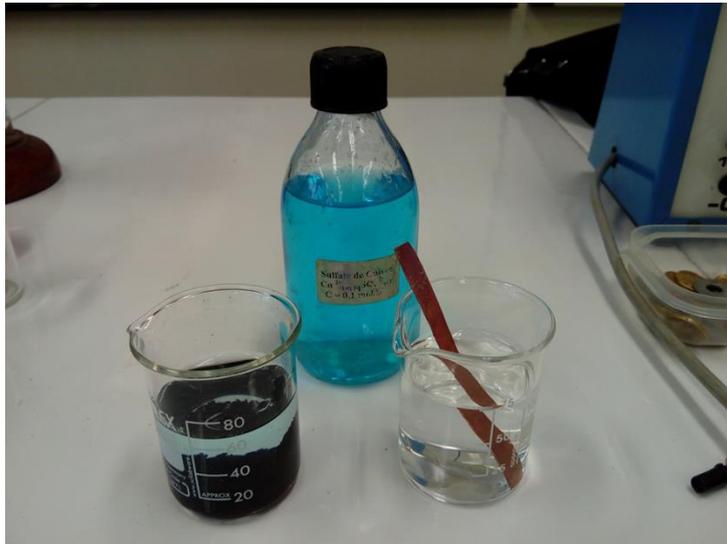
3) 18 : La pile Daniell

La pile Daniell est une pile Cuivre-Zinc inventée en 1836 par le chimiste John Daniell pour les besoins de la télégraphie, laquelle nécessitait la production de courants stables. Son avantage était de présenter une force électromotrice stable (tension à vide) mais son inconvénient était de présenter une forte résistance interne.



Principe de fonctionnement :

La pile Daniell exploite la réaction de l'ion cuivre II sur le zinc mise en évidence dans l'expérience suivante.



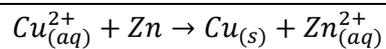
Dans le bécher de gauche, on a introduit une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre initialement de couleur bleue comme dans le flacon de la photo, la couleur étant due à l'ion cuivre II. On constate que la lame de zinc disparaît et qu'un dépôt solide (de couleur sombre légèrement marron) se forme au fond du bécher. En filtrant ce dépôt, on peut vérifier qu'il n'est pas dissous par l'acide chlorhydrique. Ce n'est donc pas du zinc. De plus la solution devient incolore au bout de plusieurs heures.

On en déduit :

- Le zinc s'est totalement dissous dans la solution
- La décoloration de la solution prouve que l'ion cuivre II a disparu de la solution. C'est donc lui qui forme le dépôt. On peut d'ailleurs observer sous certaines conditions un dépôt de la couleur caractéristique du cuivre. Nous sommes parvenus à cuivrer le fond d'un pot de yaourt de cette manière.



On peut ainsi conclure que l'ion cuivre II et le zinc sont des réactifs ayant été consommés intégralement, donc dans une réaction totale, pour former l'ion zinc et du cuivre, ce que l'on résume dans l'équation :



En revanche dans le bécher de droite de la photo, contenant une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de zinc, aucune modification n'apparaît, même après plusieurs jours. La réaction inverse est donc défavorable.

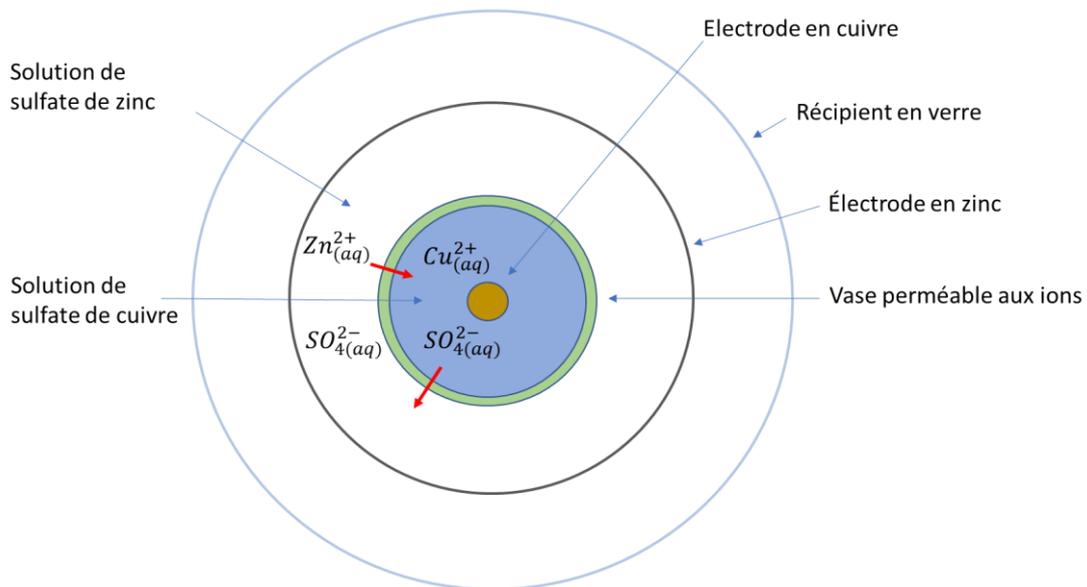
C'est ce phénomène qui est exploité dans une pile Daniell (et même de Volta) sauf qu'on s'arrange pour que l'ion cuivre n'attaque pas directement le zinc, mais via un circuit électrique. Il convient donc d'isoler la solution de sulfate de cuivre de l'électrode de zinc, ce qui se réalise au moyen d'un vase poreux dans la pile de forme cylindrique réalisée par Daniell.

Réalisation d'une pile Daniell en laboratoire :

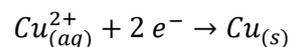
1^{ère} méthode : dans un récipient cylindrique , configuration plus proche de celle employée par Daniell



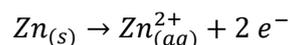
Pour expliquer le fonctionnement, voici une vue de dessus du récipient :



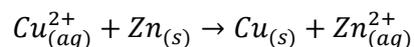
Les ions $Cu_{(aq)}^{2+}$ de la solution de sulfate de cuivre captent des électrons sur l'électrode de cuivre et s'intègrent au réseau cristallin du cuivre sous forme d'atome de cuivre $Cu_{(s)}$ selon la réaction :



Le déséquilibre ainsi produit génère une onde de transfert d'électrons qui se propage quasi-instantanément d'un atome de cuivre à son voisin puis aux atomes du circuit conducteur jusqu'à l'électrode de zinc. Quand l'onde parvient à cette dernière, les atomes de zinc en contact avec la solution de sulfate de cuivre se voient privés d'électrons libres qui les maintiennent dans le réseau cristallin. Ils sont donc projetés dans la solution sous forme d'ions zinc $Zn_{(aq)}^{2+}$ selon la réaction :



Le bilan de ces deux actions se résume en une seule équation, dite équation bilan :



C'est la même équation que dans la réaction spontanée décrite précédemment de la lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de cuivre. Sauf, qu'ici, l'ion cuivre ne prélève pas directement ses électrons sur le zinc mais via le circuit électrique, ce qui permet la production d'un courant électrique continu.

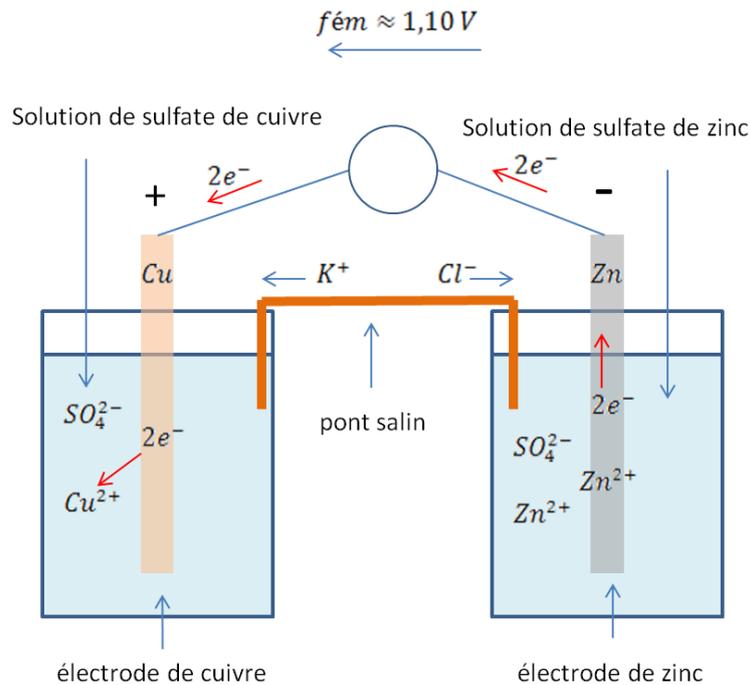
Avantages d'une pile Daniell :

La tension produite par une pile Daniell est très stable (1,10 V) ce qui était une condition nécessaire pour alimenter les systèmes de télégraphie en courant stable.

Inconvénients de la pile Daniell :

La résistance interne de cette pile est très importante (plusieurs centaines d'ohms mesurés)

2^{ème} méthode : En réalisant deux demi piles mettant en œuvre les deux couples redox, reliées par un pont salin de chlorure de potassium gélifié dans un gel d'Agar agar.

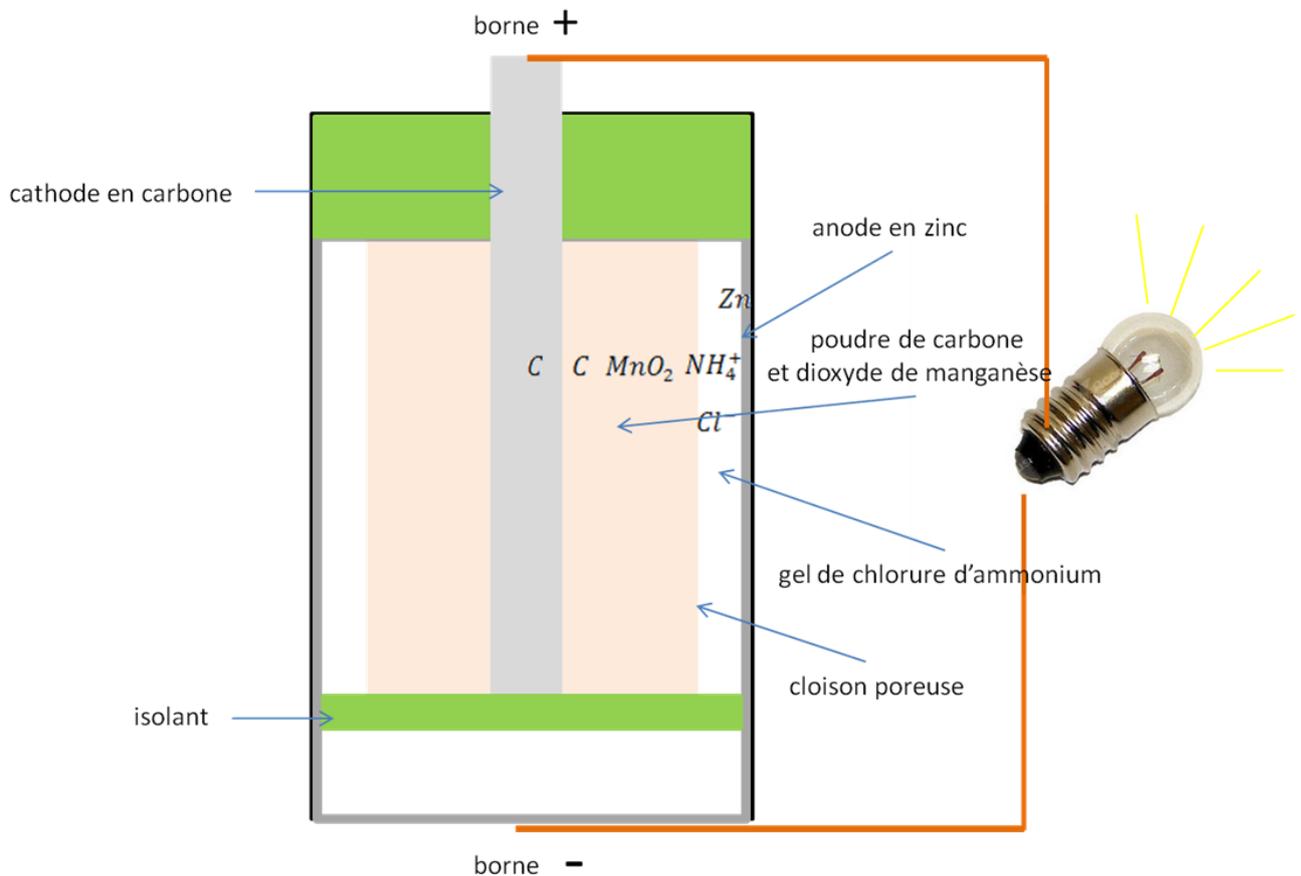


Le principe est le même que précédemment et l'équation bilan est identique.

4) 1877 : La pile Leclanché

Mise au point par l'ingénieur français Georges Leclanché, cette pile fait partie des piles rondes (de forme cylindrique) et est qualifiée de pile saline car son électrolyte est un sel : le chlorure d'ammonium de formule ionique : $NH_4^+ + Cl^-$ qui se trouve dans la pile sous forme de gel.

Cette pile a une force électromotrice stable de 1,5 V et utilise un élément dit dépolarisant, le dioxyde de manganèse, afin d'éviter que l'ion H^+ libéré par NH_4^+ captant un électron ne conduise à la formation de dihydrogène.



Mécanisme réactionnel :

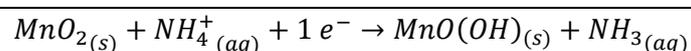
Le proton H^+ de l'ion ammonium NH_4^+ , situé dans le gel de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc, se lie, en gagnant un électron sur le carbone de la poudre avec laquelle il entre en contact, à un atome d'oxygène du dioxyde de manganèse MnO_2 . Une molécule $MnO(OH)$ est ainsi formée.

La captation du proton par l'oxygène du dioxyde de manganèse permet ainsi d'éviter la réduction du proton en hydrogène, et ainsi la formation de dihydrogène préjudiciable au fonctionnement de la pile. Le dioxyde de manganèse est ainsi qualifié de dépolarisant.

Le carbone de la poudre ne subit, quant à lui, ni oxydation, ni réduction. Il récupère les électrons qu'il a cédés sur ses proches, jusqu'à l'électrode de carbone, qui elle, les récupère via le circuit, in fine sur les atomes de zinc formant la cathode, lesquels se trouvent ainsi oxydés en ions zinc Zn^{2+} , qui se recombinent avec les ions chlorures Cl^- et les molécules d'ammoniac NH_3 pour former des cristaux $Zn(NH_3)_2Cl_2$.

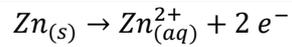
Le bilan réactionnel se résume ainsi :

Réduction du manganèse à la cathode :

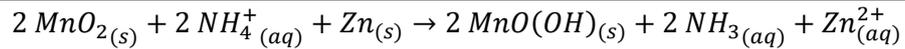


Il s'agit bien d'une réduction car le nombre d'oxydation du manganèse dans MnO_2 est *IV* et dans $MnO(OH)$, il est de *III*. Il a donc diminué, ce qui traduit gain d'électron donc une réduction.

Oxydation du zinc à l'anode :



L'équation bilan est ainsi :

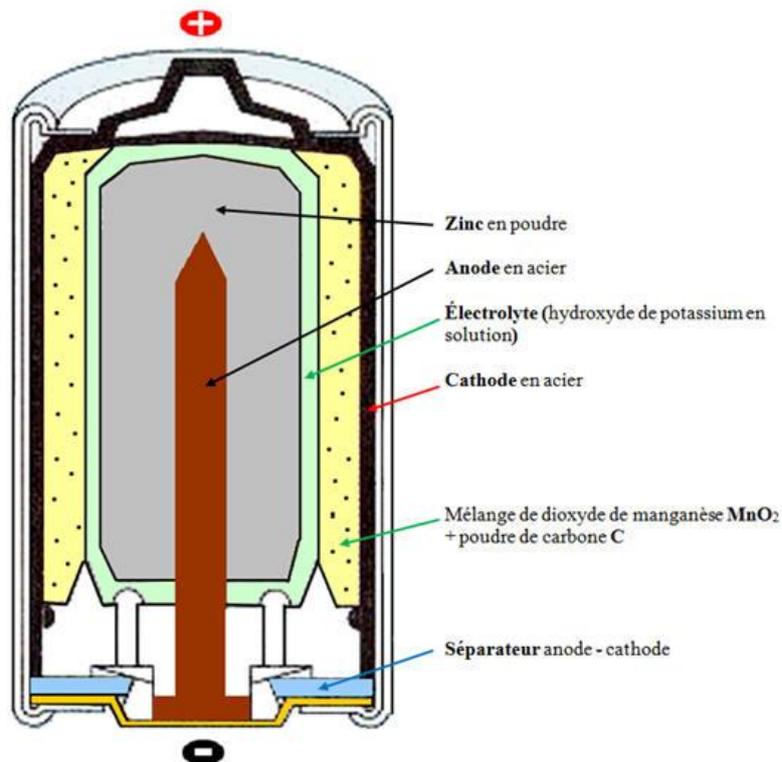


5) La pile alcaline



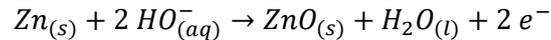
Les piles alcalines diffèrent des piles salines par leur électrolyte qui est une solution alcaline d'hydroxyde de potassium de formule : $K^+ + HO^-$ et le fait que l'électrode de zinc (l'anode) se trouve au centre de la pile et non en périphérie.

Un exemple est le suivant

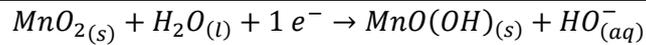


Les réactions mises en œuvre sont :

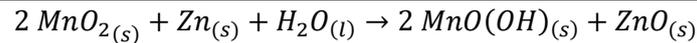
Oxydation du zinc à l'anode (poudre de zinc constituant l'électrode négative)



Réduction du manganèse à la cathode :



L'équation bilan est donc :



Avantages :

La zinc qui est oxydé se trouvant sous forme de poudre au centre de la pile, cette dernière ne coule pas en fin de vie, contrairement à la pile saline Leclanché.

Cette pile offre une plus grande durée de vie que la pile Leclanché qu'elle a peu à peu remplacé, en ayant une force électromotrice semblable.

Cette pile peut être rechargée sous certaines conditions.

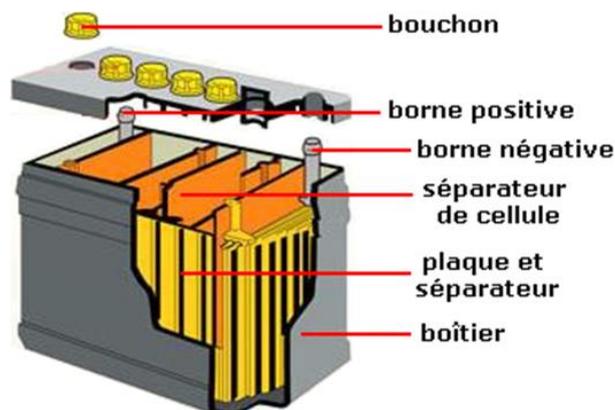
Inconvénients :

Ces piles consomment beaucoup d'énergie pour leur fabrication.

6) Les accumulateurs

Les accumulateurs, comme les piles présentées précédemment, sont des générateurs de courant continu, mais à la différence des précédentes, ils sont rechargeables. Différents types existent, nous présenterons l'accumulateur au plomb, et l'accumulateur Lithium-ion.

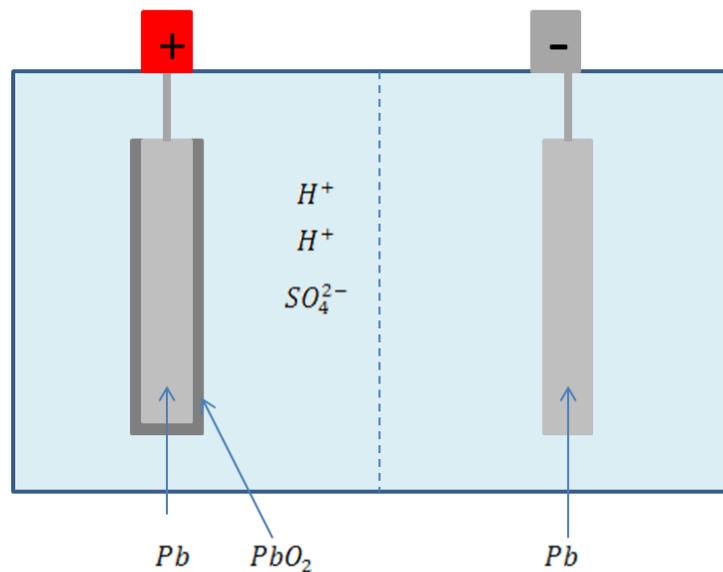
Accumulateur au plomb : (1859 Gaston Planté)



Un accumulateur au plomb (batterie) est un ensemble constitué de cellules mises en série formant un générateur de courant continu. Une batterie de 12 V contient six éléments.

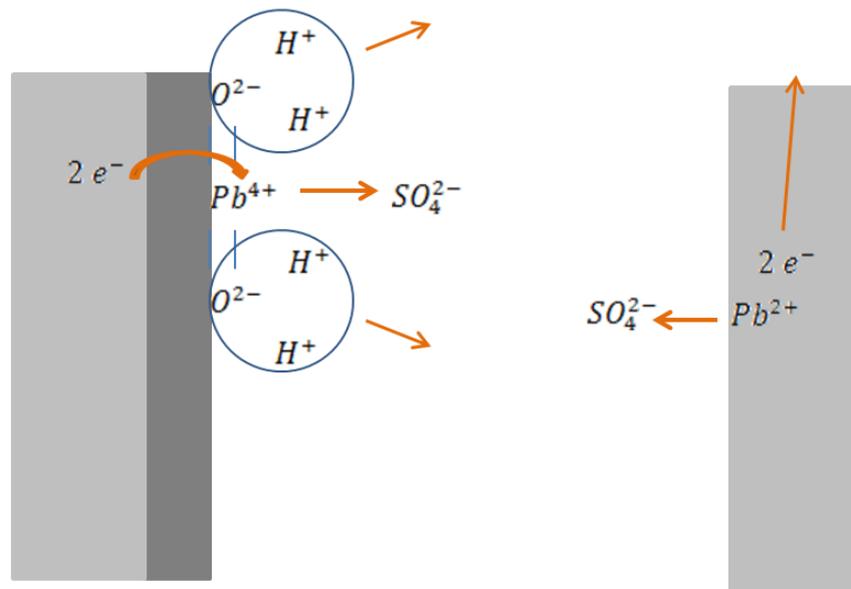
Un accumulateur, lorsqu'il est rechargé, se comporte comme une pile.

Une cellule d'accumulateur est constituée de deux électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, baignant dans une solution d'acide sulfurique.



Principe du fonctionnement en générateur :

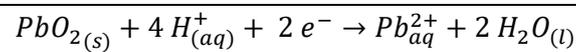
A la borne positive, le dioxyde de plomb, se trouve attaqué par les ions H^+ en solution. Deux molécules d'eau se forment et un ion Pb^{2+} est formé par captation de deux électrons sur l'électrode, laquelle les récupère via le circuit sur l'électrode négative, où le plomb se trouve oxydé en ion Pb^{2+} captés par les ions sulfate de la solution.



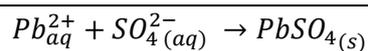
Les demi-équations sont donc :

A la cathode (électrode donnant des électrons aux ions de l'électrolyte donc borne +) :

- une réduction du plomb de l'état d'oxydation IV à l'état II

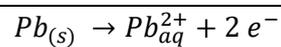


- une sulfatation

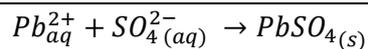


A l'anode (borne -) :

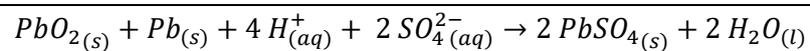
- une oxydation du Plomb de l'état 0 à l'état II



- une sulfatation



Le bilan est :



L'oxyde de plomb est donc consommé à la cathode de même que le plomb à l'anode.

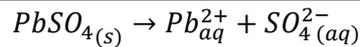
Principe du fonctionnement en récepteur :

Un accumulateur est rechargeable. Il suffit de brancher sa borne + à la borne + d'un générateur délivrant la même tension et sa borne - à la borne - de ce dernier.

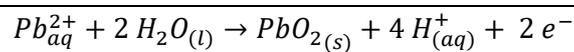
L'accumulateur devient alors un électrolyte. Les réactions qui ont lieu à ses électrodes sont :

A l'anode (cathode dans le fonctionnement générateur) :

- désulfatation :

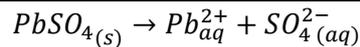


- oxydation des ions Pb_{aq}^{2+}

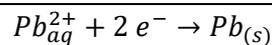


A la cathode (anode dans le fonctionnement générateur) :

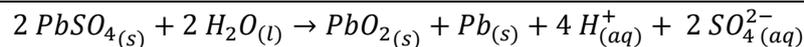
- désulfatation :



- réduction des ions Pb_{aq}^{2+} en plomb solide $Pb_{(s)}$



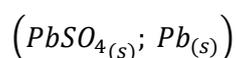
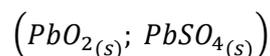
Le bilan est :



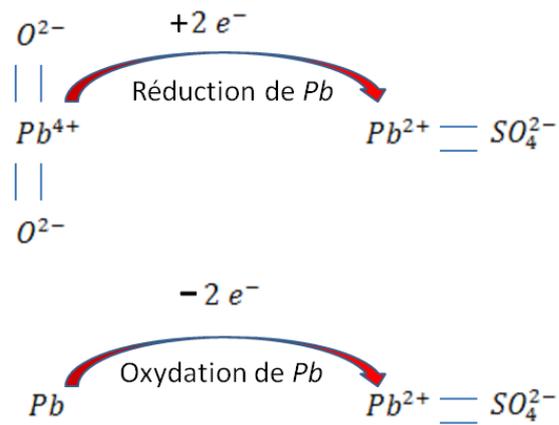
L'oxyde de plomb et le plomb sont donc régénérés aux électrodes où ils avaient été consommés.

Couples Redox mis en jeu :

Les demi-réactions aux électrodes font apparaître les couples redox, écrits sous la forme (oxydant ; réducteur):



Les polarités font clairement apparaître les échanges électroniques :



Avantages :

Cette batterie fournit des tensions élevées et se révèle utile pour le démarrage des moteurs à combustion

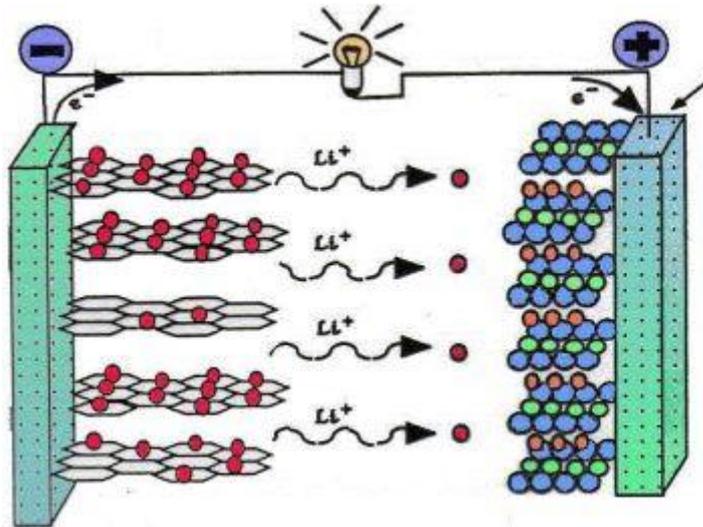
Inconvénient :

Sa faible capacité nécessite de la recharger régulièrement ce qui s'opère via un alternateur sur un véhicule à moteur thermique.

Accumulateur Lithium-ion

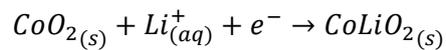


Principe de fonctionnement en générateur :



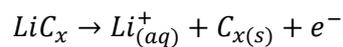
- A la cathode (pôle +) : réduction des ions Lithium :

Les ions lithium de l'électrolyte se réduisent en s'incorporant au réseau cristallin du dioxyde de Cobalt par gain d'un électron pris sur le circuit



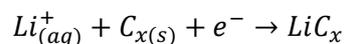
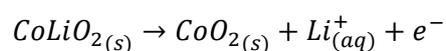
- A l'anode (pôle -) : oxydation du Lithium :

Le lithium intégré au réseau de carbone graphite se trouve oxydé en étant privé d'un électron par le circuit. Il quitte alors le réseau du carbone pour passer dans l'électrolyte à l'état d'ion.



Principe de fonctionnement en récepteur (charge) :

L'accumulateur Lithium ion est rechargeable. Il suffit de relier sa cathode à la borne positive d'un générateur de courant continu délivrant la même tension en pleine charge, et son anode, à la borne négative. Les réactions inverses se produisent alors :



Avantages :

Grande capacité ce qui les rend intéressant pour alimenter toutes sortes de systèmes embarqués.

Inconvénients :

Ces batteries peuvent être explosives sous certaines conditions

