



Piles et accumulateurs

UNE PILE, A QUOI ÇA SERT ?



Objet de consommation courante, la pile « ronde » d'1,5 volt accompagne souvent notre quotidien. C'est grâce à ces petits bâtonnets de métal que tout un chacun peut faire fonctionner son baladeur CD, qui une lampe de poche... Pourtant son principe de fonctionnement est méconnu. En revanche sa fonction est facile à comprendre. Une pile (nous verrons que ce nom regroupe plusieurs types de « générateurs », tels les piles *stricto sensu*, les batteries, les accumulateurs...) fournit de l'énergie électrique. Les piles les plus usuelles fonctionnent sur un principe chimique : on parle de pile électrochimique. Les piles primaires ne servent qu'une fois ; les accumulateurs sont rechargeables.

HISTORIQUE

Trois grands noms sont indissociables de l'histoire de la pile : Alessandro Volta, Luigi Galvani et Georges Leclanché.

LUIGI GALVANI (1737-1798)

Lors d'une expérience, ce médecin italien constata qu'une



cuisse de grenouille écorchée et posée sur une plaque de laiton tressaillait au contact d'un scalpel à lame d'acier. Il mit ainsi involontairement en évidence les propriétés conductrices des tissus musculaires, qui se contractent lorsqu'ils sont soumis à une impulsion électrique. Ici, la fibre musculaire tenait lieu d'électrolyte.

ALESSANDRO VOLTA (1745-1827)

C'est à Alessandro Volta, physicien italien, que l'on doit la première pile, dite « Volta », qu'il a mise au point en 1799. Elle consiste en un empilement alterné de disques

de zinc et de cuivre séparés par des rondelles de drap imprégnées d'eau, ou de tout autre liquide meilleur conducteur que l'eau. Le mot « pile » est la trace de la notion d'empilement sur laquelle repose l'invention de Volta.

GEORGES LECLANCHÉ (1839-1882)

Ingénieur français, on lui doit la pile qui porte son nom, correspondant aux piles rondes actuelles.

COMPOSITION GÉNÉRALE D'UNE PILE

Qu'est-ce qu'une pile ? Ses constituants principaux sont au nombre de trois : deux électrodes et un électrolyte. Les électrodes sont en fait des morceaux de métal, de deux types différents. L'électrolyte est un milieu contenant des ions (des atomes ayant gagné ou perdu des électrons, donc chargés négativement ou positivement) en solution. Ces trois éléments participent à une réaction électrochimique à l'origine du courant électrique. Avant de décrire plus précisément cette réaction, quelques rappels préalables d'électrochimie sont nécessaires.

PHÉNOMÈNES D'OXYDORÉDUCTION

Un exemple bien connu d'oxydoréduction est la rouille. Lorsqu'un objet en fer est exposé de façon durable à l'air et à l'humidité, il subit un phénomène de corrosion et un dépôt rouge brun se forme sur le métal. En fait, le fer, en présence d'humidité, est attaqué par l'oxygène de l'air. En chimie on dit que l'air et l'eau oxydent le fer. C'est le fer oxydé qui donne sa couleur rouge au dépôt de rouille. Ce phénomène d'oxydoréduction est au cœur du fonctionnement de la pile électrochimique. En effet, une réaction d'oxydoréduction s'accompagne d'un transfert d'électrons.

Une pile est dotée d'un pôle négatif et d'un pôle positif. Le pôle négatif (ou anode) est le siège d'une oxydation : l'électrode métallique constituant le pôle négatif se « dissout ». Le pôle positif (ou cathode) est le siège d'une réduction : il se produit un dépôt de métal sur l'électrode du pôle positif. En termes chimiques, voici comment se traduit ce phénomène. Soit un atome de métal M et l'ion M^{n+} sa forme oxydée ;
• une oxydation équivaut à une perte d'électron(s) : M (forme métal) donne M^{n+} (forme ionique) et n

électrons.

• une réduction équivaut à un gain d'électron(s) : n électrons + M^{n+} donnent M.

FONCTIONNEMENT GÉNÉRAL D'UNE PILE

LE POTENTIEL D'ÉLECTRODE

ET L'ÉCHELLE DES POTENTIELS

Les électrodes constitutives d'une pile sont dotées de ce que l'on appelle un potentiel électrochimique, noté E. Ce potentiel est propre à chaque couple d'oxydoréduction, ou couple « rédox » (le métal et la forme ionique qui lui est associée, comme par exemple le couple « cuivre », noté Cu^{2+}/Cu). Il est mesuré en volts, en souvenir du physicien Volta (la grandeur est notée V). Il existe une échelle des potentiels des couples rédox. Les couples sont classés par ordre croissant : le couple au plus fort potentiel est en haut de l'échelle. Plus le couple est bas sur l'échelle des potentiels, plus le métal correspondant cède facilement des électrons. Autrement dit, plus un couple rédox est bas sur l'échelle des potentiels, plus son pouvoir réducteur est grand. A contrario, plus le couple est haut, plus le métal correspondant gagne facilement des électrons, c'est-à-dire, a un pouvoir oxydant élevé.

LA NOTION DE « DIFFÉRENCE DE POTENTIEL »

Cette grandeur électrochimique est plus connue sous l'appellation de « tension ». Elle se mesure en volts. Les piles LR6, très usitées, ont une différence de potentiel (ddp) de 1,5 V. La ddp se calcule en faisant la différence des potentiels des deux électrodes. Avant d'étudier le fonctionnement d'une pile d'un point de vue électrochimique et pour bien comprendre la notion de ddp, tentons de l'illustrer par analogie. Imaginons un dispositif de vases

communicants, reliés à l'aide d'un tuyau doté d'un robinet permettant de mettre en communication le contenu des deux vases. Au départ, ces deux vases sont remplis à des niveaux différents, n1 et n2, où n1 est plus important que n2. Si on ouvre le robinet, l'eau circule du vase où le niveau est le plus important vers le vase où il est moins élevé. Ceci jusqu'à ce que les niveaux dans les deux vases soient égaux. Ce niveau d'équilibre est intermédiaire aux deux niveaux initiaux.

Par analogie, les deux vases du système équivalent aux électrodes d'une pile. Les niveaux d'eau n1 et n2 sont assimilables aux pouvoirs réducteurs respectifs des électrodes d'une pile. Le vase 1 serait le pôle négatif, qui cède des électrons. Le vase 2 serait le pôle positif, qui reçoit des électrons.

La tension (ddp) est à une pile ce que la différence de niveaux (n1 - n2) – en valeur absolue – est au système de vases communicants. La ddp d'une pile s'obtient en soustrayant au potentiel d'électrode le plus important la valeur du potentiel le moins important. Par exemple, pour une pile constituée d'une électrode de cuivre et d'une électrode de zinc :

$$E(\text{ddp}) = E_{Cu} - E_{Zn} = 0,34 - (-0,76) \\ E(\text{ddp}) = 1,1 \text{ volt}$$

Pour en finir avec notre analogie, le courant d'électrons débité par une pile est l'équivalent du courant d'eau passant du vase 1 au vase 2. Il est important de noter qu'il est une convention en électricité qui veut que le sens du courant électrique soit représenté sur les schémas en sens inverse de celui des électrons : le courant électrique va donc du pôle positif vers le pôle négatif et vice-versa pour le déplacement des électrons.

LE COURANT ÉLECTRIQUE

Comme toute matière, les métaux sont composés d'atomes.

Eux-mêmes sont constitués d'un noyau, autour duquel gravitent des particules chargées négativement : les électrons. Les métaux sont connus pour être de bons conducteurs électriques : ils permettent la circulation des électrons. Cette caractéristique tient au fait que les métaux contiennent des électrons « libres » qui, attirés par un potentiel de plus grande importance, créent le courant électrique. Il faut se remémorer l'analogie entre courant électrique et débit d'eau, vue précédemment, ainsi qu'une loi de base en électricité : deux charges de signe contraire s'attirent. Un atome se charge positivement lorsqu'il perd un électron. Lorsqu'un matériau conducteur est soumis à une différence de potentiel, ses électrons libres sont attirés vers le potentiel le plus haut (donc vers la charge positive), un peu comme l'eau s'écoule du compartiment le plus rempli au compartiment le moins rempli.

LA PILE DANIELL

La pile Daniell est constituée à son pôle négatif d'une plaque de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc et, à son pôle positif, d'une plaque de cuivre baignée dans une solution de sulfate de cuivre. Le pôle négatif est le siège d'une réaction d'oxydation. Lorsque la pile débite du courant, les électrons quittent la plaque de zinc, passent par l'élément conducteur reliant les électrodes et gagnent la plaque de cuivre. Au fil du temps, la plaque de zinc se dissout, car en perdant des électrons, les atomes qui la constituent passent sous forme ionique en solution. Parallèlement, on observe un dépôt métallique sur la plaque de cuivre : les ions cuivre baignant autour de l'électrode gagnent des électrons et donnent du cuivre métallique. Une pile est « usée » lorsque l'équilibre entre les deux potentiels est atteint.

Un courant historique

1799



Mise au point de la première pile électrochimique par le physicien italien Alessandro Volta.

1836

John Frederic Daniell, physicien britannique, invente la pile qui porte son nom.

1838

Le Suisse Christian Friedrich Schönbein découvre le principe de la pile à combustible.

1877

Georges Leclanché met au point la pile ronde.

1930-40

Mise au point des piles à l'oxyde d'argent et au mercure.

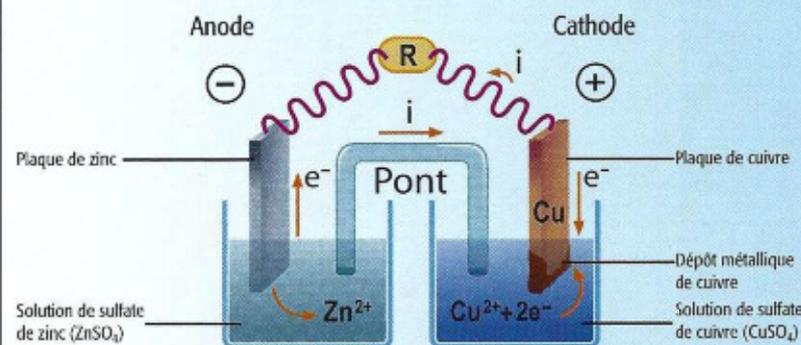
1945

Mise au point des piles alcalines.

1999

Date d'un décret qui oblige, en France, les producteurs et les distributeurs de piles à participer à la collecte et au recyclage des piles usagées.

Cinétique électrochimique de la pile Daniell



L'électrode normale à l'hydrogène

0 V est le potentiel de son couple rédox H^+/H_2

NOTION DE POLARISATION

À mesure que la pile débite du courant, les produits de la réaction d'oxydoréduction s'accumulent sur les électrodes. C'est ce que l'on appelle le phénomène de polarisation. La pile « Volta » est un exemple de pile polarisable : au cours de son fonctionnement, il y a accumulation d'hydrogène sur les plaques de cuivre, ce qui occasionne une diminution progressive de l'intensité du courant. À l'opposé, il existe des piles dites impolarisables : c'est le cas de la pile Daniell. Les piles disponibles sur le marché sont toutes dotées d'un mélange dépolarisant, sous forme solide, à l'image des piles « Leclanché ».

LA PILE LECLANCHÉ

C'est la fameuse pile « LR6 », d'usage courant (elle permet d'alimenter baladeurs audio, postes radiocassette, télécommandes, jouets en tout genre...). La pile « Leclanché », du nom de l'ingénieur qui l'a mise au point, répond au même principe

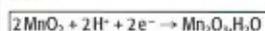
de fonctionnement que la pile Daniell. Toutefois, par rapport à cette dernière, elle présente quelques différences de configuration. Ici, pas d'électrodes sous forme de plaques : la borne négative, en zinc, a la forme d'un godet qui, par ailleurs, constitue le boîtier de la pile. La borne positive, elle, est constituée d'une tige de carbone graphite, surmontée d'une capsule en laiton. La pile ronde appartient à la catégorie



des piles « sèches » : l'électrolyte est ici non pas liquide, mais gélatineux (il consiste en un mélange de farine et d'amidon imprégné d'eau et de chlorure d'ammonium).

CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA PILE RONDE

Lorsqu'une pile ronde est placée dans un récepteur, le zinc qui constitue le godet cède des électrons et passe sous la forme Zn^{2+} . Les électrons passent ensuite dans le circuit du récepteur, qui est donc alimenté en énergie. Puis les électrons regagnent la pile par son pôle positif, à savoir la tige en graphite. Ils sont alors captés par le mélange dépolarisant (une poudre de dioxyde de manganèse et du carbone, également en poudre). Le dioxyde de manganèse participe à une réaction très complexe dont l'équation-bilan est :



QUELQUES AUTRES TYPES DE PILES

LES PILES « PLATES »

Elles affichent une tension de 4,5 V. En désosant une pile plate, on s'aperçoit qu'elle est constituée de trois piles rondes montées en série. En électricité, lorsque des générateurs sont branchés en série, leurs tensions s'additionnent (3 fois 1,5 V = 4,5 V).

LES PILES « BOUTON »

Le pôle négatif est constitué de poudre de zinc et le pôle positif, d'un mélange de poudres de graphite et d'oxyde de mercure, qui tient également le rôle de dépolarisant. Du fait de leurs petites dimensions, elles ont une durée de vie



réduite et alimentent des appareils dont le fonctionnement ne requiert qu'une faible quantité d'énergie (montres, calculatrices...). Cependant leur tension reste constante durant leur période d'utilisation. L'inconvénient des piles « bouton » est qu'elles contiennent du mercure, un élément très toxique. C'est pourquoi il

est vivement déconseillé d'ouvrir ce type de piles.

LES ACCUMULATEURS

Un exemple d'accumulateur bien connu des jeunes générations actuelles : les « batteries » de téléphones portables. Un accumulateur est en quelque sorte une pile rechargeable. Le principe est le suivant : il s'agit de « restaurer » les électrodes, dégradées par les réactions d'oxydoréduction. Pour cela, il faut alimenter l'accumulateur à l'aide d'un courant en sens inverse de celui qui a été débité lors de sa décharge. Ainsi lors de la charge d'un accumulateur, l'anode devient la cathode et vice versa. C'est ce qui se passe lorsque l'on branche le transformateur d'un appareil (téléphone, caméra numérique...) sur une prise secteur en vue d'effectuer la recharge.

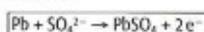
L'accumulateur au plomb

Il entre notamment dans la composition

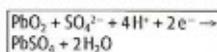
des **batteries automobiles** (six accumulateurs montés en série). Il est constitué d'une électrode de plomb (noté Pb) et d'une

électrode de dioxyde de plomb (PbO_2). L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4).

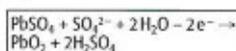
À la décharge, c'est la plaque de plomb qui tient lieu d'anode et cède ses électrons :



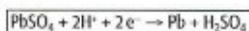
La plaque de dioxyde de plomb (cathode) est le siège d'une réduction :



À la charge, les réactions sont inversées : la plaque de dioxyde de plomb devient l'anode...

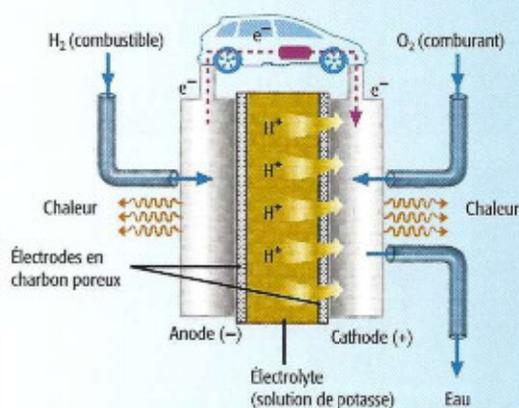


... et la plaque de plomb devient la cathode



Les autres types d'accumulateurs (comme les accumulateurs « nickel -

Cinétique électrochimique de la pile à combustible



cadmium », batteries au lithium, etc.) obéissent au même principe.

LA PILE À COMBUSTIBLE

En égard aux contextes écologique (réchauffement climatique) et énergétique (épuiement programmé des ressources fossiles) actuels, chercheurs et industriels se sont tournés depuis plusieurs années vers les « énergies renouvelables » : énergies hydraulique, éolienne (utilisant la force du vent), biomasse (utilisation de composés végétaux en guise de carburant)... Comme chacun sait, une part importante de la pollution atmosphérique est due aux rejets de gaz à effet de serre par la circulation automobile. Parmi les futurs « véhicules propres » actuellement en cours de développement, une catégorie suscite de belles promesses : les voitures alimentées à l'aide de « piles à combustible ».

PRINCIPE GÉNÉRAL

La découverte du principe de la pile à combustible ne date pas d'hier : il a été découvert en 1838 par le Suisse Christian Friedrich Schönbein. En fait, ce principe est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau : de l'hydrogène et de l'oxygène réagissent pour former de l'eau et générer de l'électricité.

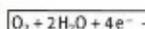
LA PILE HYDROGÈNE - OXYGÈNE

Les deux électrodes sont en charbon poreux, l'électrolyte est une solution de potasse ($KOH + H_2O$). Les deux électrodes vont être alimentées en réactifs gazeux. L'anode est le lieu d'oxydation du combustible (ici le dihydrogène gazeux) et la cathode, le lieu de réduction du comburant (du dioxygène).

Les deux demi-réactions sont les suivantes :



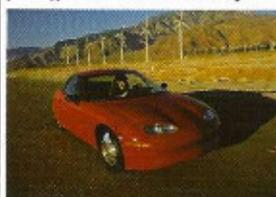
L'équation-bilan de la réaction est :



Les électrons cédés par le dihydrogène vont alimenter le circuit en travail électrique avant de regagner la cathode.

ATOUTS ET PERSPECTIVES

La pile à combustible présente de nombreux avantages : elle est non polluante (puisque le produit de la réaction est l'eau) et dotée d'un haut rendement énergétique. De plus les prototypes de **véhicules électriques**



alimentés par des piles à combustible sont remarquablement silencieux. Petit inconvénient : le stockage du dihydrogène nécessite beaucoup d'espace.

Méanmoins, si les médias parlent surtout des voitures électriques, dont la mise en circulation est envisagée pour l'horizon 2010, le champ d'application des piles à combustible se veut bien plus large (accumulateurs pour téléphones et ordinateurs portables, par exemple). Alors, à quand le remplacement de notre bonne vieille pile « LR6 » ?

LE RECYCLAGE DES PILES

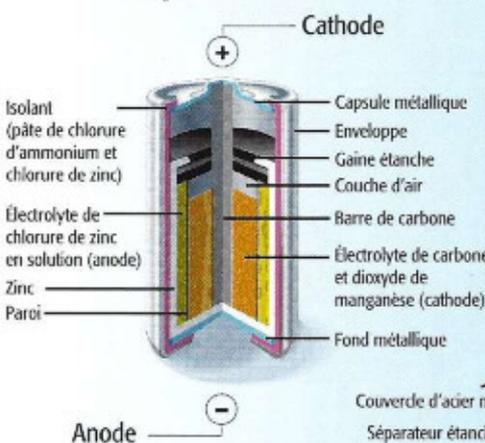
À cause des métaux lourds qu'elles renferment tels que le plomb, le cadmium ou le mercure, les piles usées appartiennent à une catégorie dite de « déchets spéciaux ». Leur collecte séparée est donc obligatoire. Pas question en effet de les associer aux autres déchets pour retrouver ces éléments toxiques dans les cendres d'incinération, au risque de polluer l'environnement. C'est pourquoi il faut rapporter les piles usagées aux points de collecte présents sur les lieux de vente. De plus le **recyclage** permet de



recupérer des matières premières réintroduites dans le processus de production des piles : c'est le cas du ferromanganèse, du zinc, du mercure.

Structure de 2 types de piles

La pile Leclanché



La pile « bouton »

