

# C24 – Piles électrochimiques et accumulateurs

On doit l'invention de la pile au XIX<sup>ème</sup> siècle à Volta. Celui-ci cherchait à réfuter l'hypothèse de Galvani selon laquelle l'énergie électrique n'était produite que par les matières organiques. La première pile est ainsi constituée d'un empilement de disques de zinc et de cuivre séparés par du papier imbibé de saumure.

On distingue trois types de systèmes permettant de transformer une énergie chimique interne en une énergie électrique utilisable :

- La pile - mentionnée plus tôt - est constituée d'une certaine quantité de réactifs. Une fois ces derniers épuisés, la pile ne fonctionne plus et peut être jetée (ou plutôt recyclée).
- L'accumulateur repose sur le même principe que la pile mais la réaction produisant de l'énergie électrique peut être inversée par électrolyse afin de le recharger.
- La pile à combustible est alimentée constamment en réactif. Elle représente donc la source d'énergie idéale sur le papier. En pratique, on n'arrive pas à en extraire un courant électrique important.

Au cours de ce montage, nous étudierons les différents types de piles électrochimiques et leurs caractéristiques. Nous aborderons aussi le cas de l'accumulateur au plomb et son principe de fonctionnement.

## 1. Les piles électrochimiques

### 1.1. Pile Daniell

*La chimie expérimentale : générale, J-F. Le Maréchal*

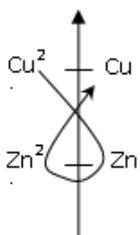
#### a) Réaction spontanée

On cherche ici à mettre en évidence que deux réactifs issus de deux couples oxydant/réducteur ne réagissent pas forcément ensemble. On étudie ici les couples  $Zn^{2+}/Zn$  et  $Cu^{2+}/Cu$ . Pour ce faire, on ponce une plaque de cuivre et une de zinc. On les place alors respectivement dans une solution de sulfate de zinc et une de sulfate de cuivre.

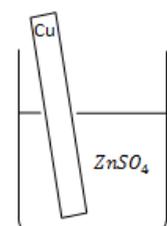
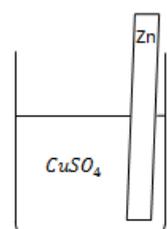
On constate alors que l'électrode de cuivre reste inchangée alors qu'une couche sombre se forme sur l'électrode de zinc. Il s'agit d'un dépôt de cuivre. On en déduit donc que la réaction qui se produit spontanément est  $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

Cette réaction est en fait la combinaison de deux demi-réactions d'oxydoréduction :

- l'oxydation du zinc :  $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$
- la réduction des ions cuivre II :  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$

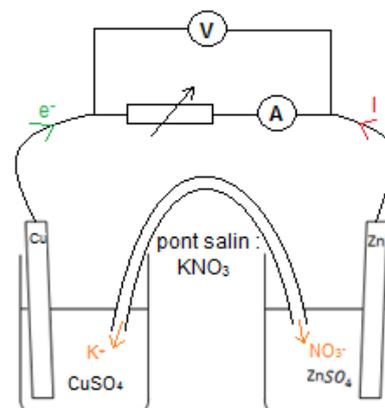


Le sens de la réaction permet de placer les deux couples sur une échelle de potentiel. Le potentiel standard du couple  $Cu^{2+}/Cu$  est nettement supérieur à celui de  $Zn^{2+}/Zn$ . En effet les valeurs tabulées des deux couples sont respectivement 0,34V et -0,76V.



### b) Modèle de la pile

La pile Daniell s'appuie sur la réaction spontanée ci-dessus pour produire de l'énergie électrique. On sépare les deux couples entrant en jeu en créant ce que l'on appelle deux demi-piles. D'un côté on a une plaque de zinc trempant dans une solution contenant ses ions et d'un autre une plaque de cuivre dans une solution contenant les siens. On relie les deux électrodes dans le circuit ci-contre.

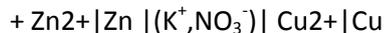


On commence par prendre la résistance variable nulle. On constate alors qu'un courant circule dans le circuit. Cela signifie que des charges se déplacent dans le circuit. Au niveau de l'électrode de zinc, le métal est oxydé : l'électrode est qualifiée d'**anode**. Les électrons libérés parviennent, au travers du circuit, à l'électrode de cuivre et servent à la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . L'électrode est alors appelée **cathode**.

Le pont salin s'avère nécessaire au fonctionnement de la pile. En effet il permet de fermer le circuit électrique. D'un point de vu chimique, il maintient l'électroneutralité des solutions. Quand la réaction a lieu un excédent de charges positives se retrouve dans la solution de l'anode et un excédent de charges négatives à la cathode. Les ions du pont salin vont migrer pour les compenser.

### Ecriture

Selon la nomenclature, on peut décrire la pile Daniell de la façon suivante :

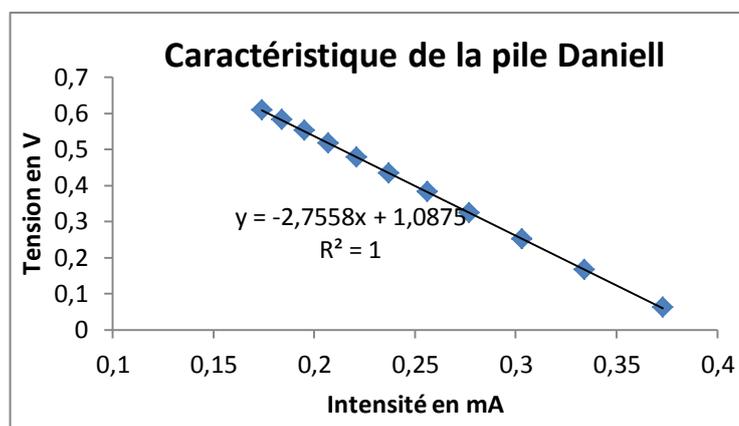


### c) Courbe caractéristique

On fait varier la valeur de R entre 100Ω et 2kΩ. A chaque fois on relève les valeurs de U et I indiqués par les appareils de mesure. On peut alors tracer  $U=f(I)$  que l'on appelle la **caractéristique** de la pile.

La caractéristique est une droite de la forme

$$U = E - r I$$



- $r = 2,76 \text{ k}\Omega$  est la résistance interne de la pile. Elle va dépendre en grande partie du système qui permet de maintenir l'électroneutralité de la solution. Elle est ici très importante avec un pont salin. On pourrait aussi travailler avec une membrane poreuse séparant les deux demi-piles afin de réduire cette résistance.
- $E = 1,09 \text{ V}$  est la **force électromotrice** de la pile. Il s'agit de la différence entre les deux potentiels des couples redox entrant en jeu.

Mathématiquement :

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\Leftrightarrow E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$$

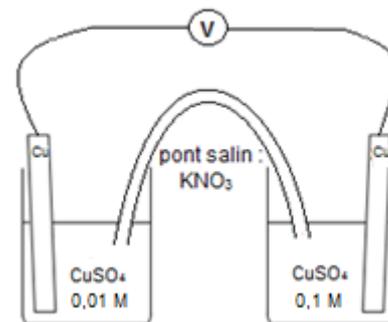
$$\Leftrightarrow E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,10 \text{ V}$$

## 1.2. Pile de concentration

### a) Mise en évidence du phénomène avec $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

*La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal*

On vient de voir que l'on peut fabriquer une pile électrochimique en utilisant deux couples oxydant/réducteur. La pile débite alors du courant grâce à une réaction chimique.



On travaille à présent avec un unique couple :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . On crée une nouvelle pile sur le même schéma que la pile Daniell. Cependant dans la première demi-pile, on place une solution de sulfate de cuivre à 0,1 mol/L en contact avec une électrode de cuivre et dans la seconde une solution dix fois plus diluée (0,01 mol/L) du même type.

Le voltmètre mesure une différence de potentiel entre les deux électrodes d'environ **30 mV**. Malgré le fait que l'on n'a ici qu'un seul couple oxydant/réducteur, le système est capable de délivrer un courant électrique.

La cathode est la borne positive de la pile. Il s'agit de la demi-pile de solution la plus concentrée. Les seules réactions aux électrodes pouvant permettre un transfert d'électrons sont alors :

- cathode :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$
- anode :  $\text{Cu}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Mathématiquement :

$$E = E_1(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_2(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$\Leftrightarrow E = 0,03 \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]_1}{[\text{Cu}^{2+}]_2} \right) = 0,03 \text{ V}$$

### b) Application à la mesure de la constante de solubilité du chlorure d'argent

*Chimie inorganique et générale, F. Brénon-Audat*

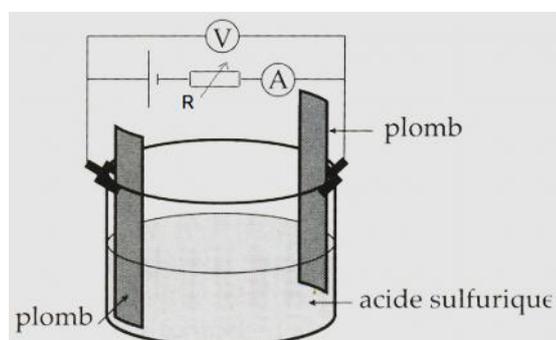
## 2. L'accumulateur au plomb

*La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal*

Les accumulateurs au plomb sont encore utilisés de nos jours (dans les batteries de voiture par exemple). Leur principe de fonctionnement n'est pas nécessairement évident à aborder. La batterie permet le démarrage du véhicule et le fonctionnement de l'électronique à l'arrêt. La consommation en énergie, notamment au démarrage, est telle qu'une pile se viderait très rapidement. Ainsi lorsque le moteur tourne, une dynamo permet de recharger l'accumulateur et d'alimenter directement les composants électriques.

### 2.1. Première charge

Lorsque l'accumulateur est en charge, il ne se comporte pas comme une pile électrochimique mais comme un électrolyseur. La première charge de l'accumulateur fait appel à une réaction chimique différente de celle qui prendra place aux prochaines. Elle va permettre de mettre en place les électrodes qui serviront à la suite à l'accumulateur. C'est pour cette raison qu'il est important de compléter cette première charge.



On commence par poncer deux plaques de plomb. On les place dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L puis on démarre l'électrolyse. On réalise le circuit ci-contre en fixant la résistance variable à 40Ω. Au-delà d'une tension de 0,3V, on commence à constater la circulation d'un courant électrique. On observe que l'anode (borne +) se recouvre d'un solide brun et qu'à la cathode (borne -), des bulles se forment.

Les réactions qui ont lieu aux électrodes sont les suivantes :

- anode :  $\text{Pb(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} = \text{PbO}_2\text{(s)} + 4 \text{H}^+\text{(aq)} + 4 \text{e}^-$
- cathode :  $2 \text{H}^+\text{(aq)} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{(g)}$

La réaction globale est alors  **$\text{Pb(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} = \text{PbO}_2\text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{(g)}$** .

Durant la charge, on maintient une intensité de 100 mA dans le circuit (pour une tension de 3,08V). Après 45 minutes, on interrompt la charge en déconnectant le générateur pour ouvrir le circuit. L'énergie consommée par la pile est alors  $E_1 = U \cdot I \cdot t$  soit  **$8,3 \cdot 10^2 \text{ J}$** .

### 2.2. Première décharge et rendement

On referme alors le circuit (sans le générateur) pour observer la décharge. Pour que le courant électrique circule dans le sens inverse de la charge, une nouvelle réaction doit avoir lieu. En effet la réaction inverse est impossible faute de dihydrogène. L'électrode couverte d'oxyde de plomb est à présent la cathode. Il va donc y avoir réduction du solide. A l'anode, seul le plomb peut réagir. Pour chaque électrode, le Pb passe au degré d'oxydation II et précipite avec les ions sulfates en solution.

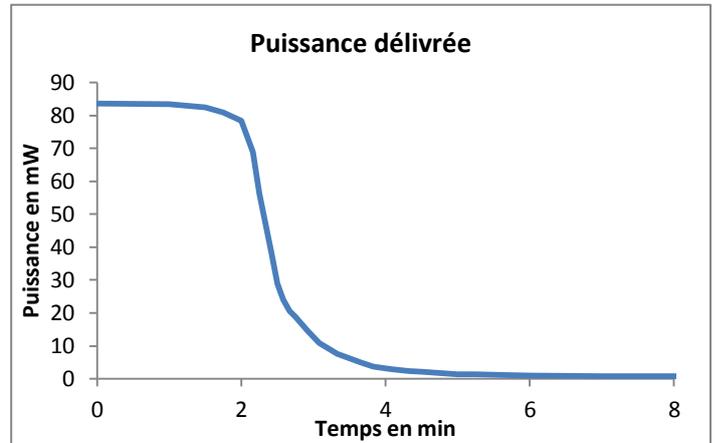
- cathode :  $\text{PbO}_2\text{(s)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)} + 4 \text{H}^+\text{(aq)} + 4 \text{e}^- = \text{PbSO}_4\text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$
- anode :  $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)} = \text{PbSO}_4\text{(s)} + 2 \text{e}^-$

La réaction globale est alors  **$\text{PbO}_2\text{(s)} + 2 \text{Pb(s)} + 3 \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)} + 4 \text{H}^+\text{(aq)} = 3 \text{PbSO}_4\text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$**

En début de décharge, on constate que la différence de potentiel entre les électrodes est de 1,85V.

*NB : Au vu des couples mis en jeu ( $PbO_2/PbSO_4$  et  $PbSO_4/Pb$ ), la valeur attendue serait de 2V. On peut éventuellement attribuer la différence au fait que la solution n'est pas assez concentrée en acide. La solution préparée doit avoir un  $pH = 0$ . L'erreur observée ici est cohérente avec un  $pH = 2,5$ .*

On relève régulièrement les valeurs de couples (U,I). On prend garde de rapprocher fortement les mesure au moment où la variation devient très importante. On peut alors calculer et tracer la puissance délivrée par l'accumulateur à la résistance au cours du temps. Il suffit alors de mesurer l'aire sous la courbe pour en déduire l'énergie totale rendue par l'accumulateur. Dans le cas où il alimente des composants électroniques, ces derniers ne peuvent fonctionner qu'à leur puissance nominale. On n'intègre donc que jusqu'au moment où la puissance a chuté de moitié. L'accumulateur est alors inutilisable même s'il débite encore (même pendant longtemps) un très faible courant.



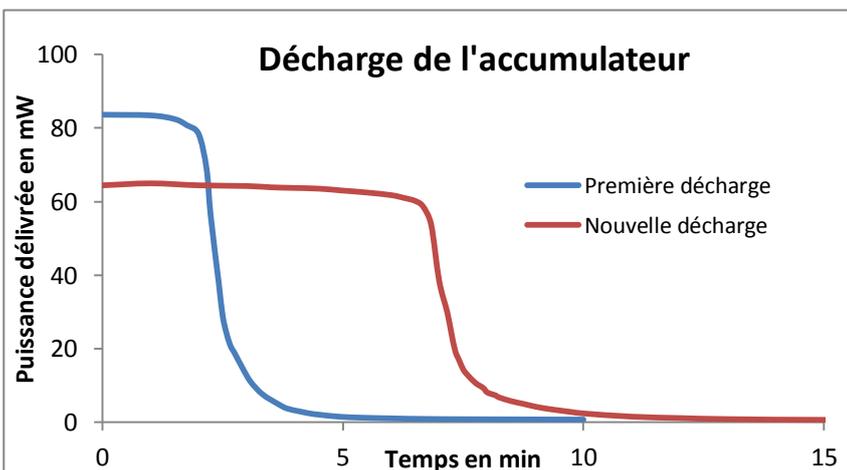
On mesure alors  $E'_1 = 11,7 J$  soit un rendement  $r_1 = \frac{E'_1}{E_2} = 1,40\%$ . Ce rendement est très faible. Ceci est dû en partie au fait que l'on a électrolysée l'eau au cours de la charge et que le dihydrogène est perdu.

On prend soin de laisser la décharge se terminer complètement. Ceci permet d'avoir à présent des couches de sulfate de plomb aux deux électrodes. C'est à présent le Pb sous le degré d'oxydation II qui va intervenir à la charge de l'accumulateur. Ceci explique pourquoi le constructeur évite la première charge en agglomérant directement du sulfate de plomb sur les électrodes.

### 2.3. Nouvelle charge et décharge

*NB : On a ici augmenté la valeur de la résistance de  $40 \Omega$  à  $50 \Omega$ . Il est préférable de garder la même valeur pour faciliter la comparaison des deux cas.*

On charge à nouveau l'accumulateur à une intensité de 104 mA (pour une tension de 2,63 V) pendant 45 minutes. Ceci correspond à un apport de  $E_2 = 736 J$ . La réaction qui se produit est l'inverse de la première décharge :

$$3 PbSO_4(s) + 2 H_2O(l) = PbO_2(s) + 2 Pb(s) + 3 SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq)$$


On trace à nouveau la puissance délivrée en fonction du temps. On peut superposer le graphique au précédent.

L'écart entre les puissances délivrées au départ est dû au changement de résistance uniquement. Cela permet à la seconde décharge de durer plus longtemps mais n'influe en rien sur le calcul du rendement.

On procède comme précédemment

pour calculer l'énergie rendue par l'accumulateur et on trouve  $E'_2 = 27,0 \text{ J}$  soit un rendement de  $3,67 \%$ . Ce rendement est nettement supérieur à celui de la première charge.

*NB : Il est pourtant très loin de la valeur de 50 % admise pour les batteries de voiture. On peut expliquer cela par le fait que, dû aux pertes lors de la première charge, la couche de sulfate de plomb sur les électrodes n'était pas suffisante. Ainsi une fois le solide consommé, la réaction de la première charge a pris place à nouveau. Il serait intéressant de vérifier que les bulles ne réapparaissent pas. Aussi, 100 mA pourrait être une valeur trop importante à la charge. A la tension correspondante, on risque d'électrolyser l'eau en dihydrogène et dioxygène augmentant ainsi les pertes.*

## **Conclusion**

Ce montage nous a permis d'aborder la conversion d'énergie chimique en énergie électrique grâce à la pile. Historiquement, l'invention de la pile fut un grand pas dans l'étude de l'électricité. L'amélioration des accumulateurs est toujours d'actualité. En effet, les problèmes énergétiques actuels poussent l'industrie au développement d'énergies propres et en particulier au développement de véhicules électriques. Le défi aujourd'hui est de rendre ce mode de transport efficace, et cela passe par l'amélioration des batteries.

On a aussi parlé de pile à combustible au cours de l'introduction. Le cas le plus connu est celui de la pile à hydrogène utilisant le dioxygène de l'air et du dihydrogène stocké. Une telle pile est considérée comme propre car la réaction ne dégage que de l'eau. Par contre il faut considérer que le dihydrogène est lui-même produit par électrolyse utilisant donc l'énergie d'une centrale électrique.