

Séquence 3 : Piles et accumulateurs

Université Nationale des Sciences,
Technologies, Ingénierie et Mathématiques d'Abomey



Novembre 2023

Les piles électrochimiques

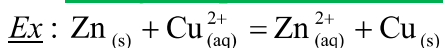
Objectifs :

- Schématiser une pile ;
- Utiliser le critère d'évolution spontanée pour déterminer le sens de déplacement des porteurs de charges dans une pile ;
- Interpréter le fonctionnement d'une pile en disposant d'une information parmi les suivantes : sens de circulation du courant électrique, f.é.m., réactions aux électrodes, polarité des électrodes ou mouvement des porteurs de charges ;
- Écrire les réactions aux électrodes et relier les quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et la durée de la transformation dans une pile.

Alessandro VOLTA invente la première pile à colonne en mars 1800 mais il faudra attendre 1836 pour que John Frédéric DANIELL invente la première pile électrochimique à offrir une source d'énergie durable. En 1867, Georges LECLANCHÉ invente la première pile saline qui ne nécessite aucun entretien.

I. Quels sont les deux types de transfert spontané d'électrons ?

I.1. Transferts spontanés directs d'électrons



Observations : les ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ ont été réduits en présence de poudre de zinc. Il se forme alors du cuivre métallique et le zinc a ainsi été oxydé en ions $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$. La température du mélange a augmenté.

Dans un même mélange, le contact d'un réducteur Réd_1 d'un couple $\text{Ox}_1 / \text{Réd}_1$ et d'un oxydant Ox_2 d'un couple $\text{Ox}_2 / \text{Réd}_2$ met en évidence :

- l'oxydation du réducteur Réd_1 : $\text{Réd}_1 = \text{Ox}_1 + n e^-$
- la réduction de l'oxydant Ox_2 : $\text{Ox}_2 + n e^- = \text{Réd}_2$
- souvent une augmentation de la température du milieu réactionnel (réaction exothermique)

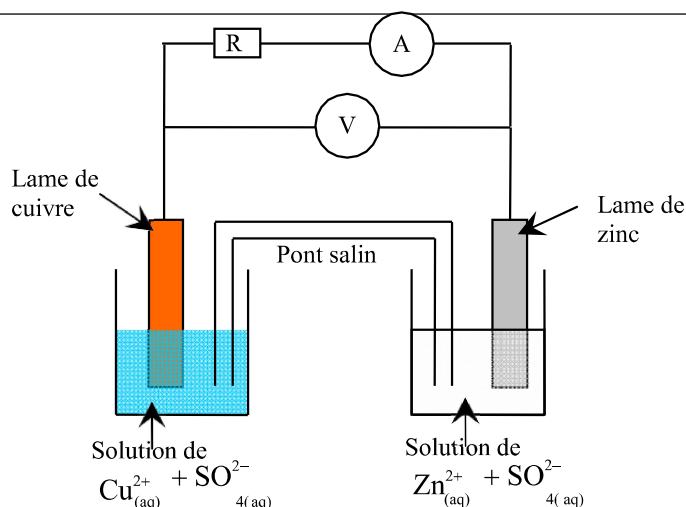
Ces observations expérimentales traduisent un **transfert spontané d'électrons** du réducteur Réd_1 vers l'oxydant Ox_2 .

Ce transfert spontané d'électrons se fait **directement** entre le réducteur Réd_1 et l'oxydant Ox_2 .

I.2. Transferts spontanés indirect d'électrons

On peut récupérer l'énergie libérée lors de la réaction d'oxydoréduction en **séparant les réactifs dans deux compartiments différents**. Le transfert est ainsi rendu indirect.

Cependant il est nécessaire de **relier chacun des compartiments par un pont salin pour fermer le circuit électrique et assurer ainsi le transfert des électrons entre chaque compartiment** (et le transport du courant).



Par le biais de ce montage on a ainsi réalisé **une pile électrochimique**.

II. Qu'est-ce qu'une pile électrochimique ?

II.1. Définition d'une pile électrochimique

Une pile électrochimique est un dispositif qui **convertit une énergie chimique en énergie électrique** grâce à un **transfert spontané indirect d'électrons entre deux couples oxydant / réducteur** via un circuit électrique extérieur (les deux couples ne sont pas en contact).

II.2. Les composants d'une pile électrochimique

Une pile électrochimique est constituée de **deux compartiments distincts** contenant chacun un couple oxydant / réducteur qui sont **reliés par un pont salin**.

a) Demi-pile

Chaque compartiment d'une pile constitue une **demi-pile**.

Une demi-pile est constituée **d'une plaque de métal $M_{(s)}$** , appelée **électrode**, qui plonge dans une **solution électrolytique contenant l'ion métallique $M_{(aq)}^{n+}$** associé au métal $M_{(s)}$.

Autrement dit chaque demi-pile contient l'oxydant et le réducteur d'un couple.

Ex : dans l'exemple précédent, les deux demi-piles sont $Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$ et $Zn_{(aq)}^{2+} / Zn_{(s)}$, les deux électrodes sont $Cu_{(s)}$ et $Zn_{(s)}$.

b) Pont salin

Le pont salin fait le lien entre les deux demi-piles, il est **constitué d'un électrolyte (conducteur ionique)**

Ex : solution de chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$) ou nitrate d'ammonium ($NH_4^+ + NO_3^-$)

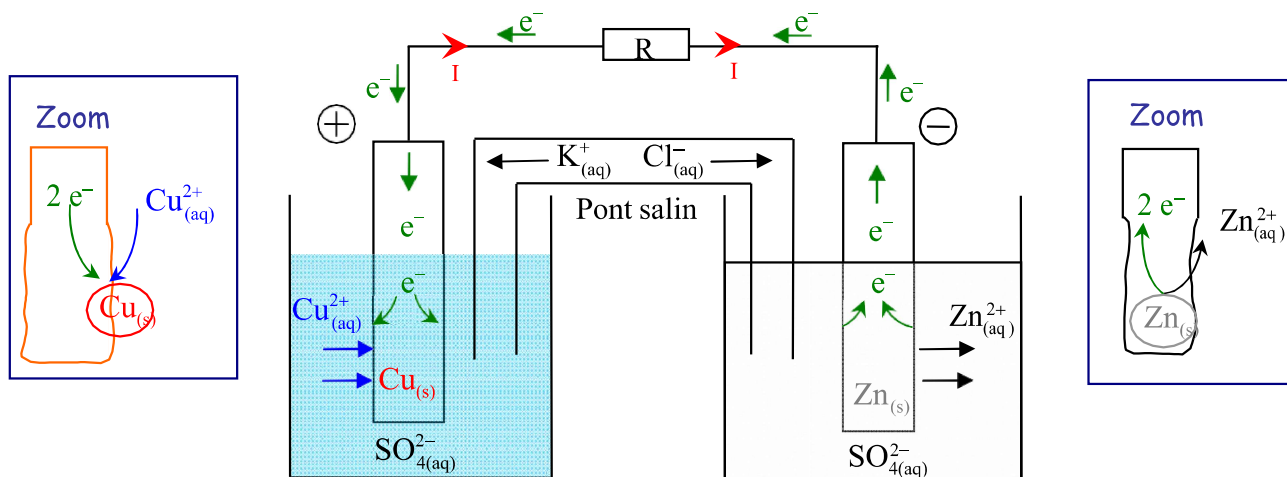
Il assure :

- la **fermeture du circuit** pour permettre la circulation de courant électrique entre chaque demi-pile
- et
- l'**électroneutralité** des solutions de chaque demi-pile.

c) des fils et une résistance

III. Comment fonctionne une pile électrochimique ?

Prenons l'exemple de la pile Daniell (Zinc – Cuivre)



III.1. Réaction aux électrodes et polarité des électrodes

Les réactions d'oxydation et de réduction (**transfert d'électrons**) ont lieu à la surface des électrodes.

On distingue les électrodes suivant la réaction qui a lieu à leur surface :

- l'**ANODE** est l'électrode qui est le siège d'une **OXYDATION**, c'est la borne **NÉGATIVE** de la pile (c'est de cette électrode que partent les électrons vers le circuit extérieur).
- la **CATHODE** est l'électrode qui est le siège d'une **RÉDUCTION**, c'est la borne **POSITIVE** de la pile (c'est sur cette électrode que les électrons arrivent par le circuit extérieur).

Dans l'exemple de la pile Daniell on a :

- $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$: c'est une oxydation, l'électrode de zinc est donc l'anode
- $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$: c'est une réduction, l'électrode de cuivre est donc la cathode

III.2. Mouvement des porteurs de charges dans une pile électrochimique

a) Mouvement des électrons dans le circuit électrique

À l'anode : $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$

L'électrode de zinc fournit des électrons, il s'agit donc de l'oxydation du zinc et la concentration en ions $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ augmente au cours du temps.

La lame de zinc perd de sa matière, sa masse diminue.

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

L'électrode de cuivre capte des électrons qui vont participer à la réduction des ions cuivre (II) et la concentration en ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ diminue au cours du temps

La lame de cuivre gagne de la matière, sa masse augmente (un dépôt de cuivre apparaît sur la lame).

b) Mouvement des ions et rôle du pont électrolytique

Les électrons n'existent pas à l'état libre dans les solutions aqueuses électrolytiques.

Dans les solutions et dans le pont salin, la circulation du courant est assurée par un déplacement d'ions.

Les **anions du pont salin** vont migrer du côté du compartiment où la concentration en ions métalliques $\text{M}_{(aq)}^{n+}$ augmente au cours du temps donc vers l'**ANODE** (assure l'électroneutralité).

Les **cations du pont salin** vont migrer du côté du compartiment où la concentration en ions métalliques $\text{M}_{(aq)}^{n+}$ diminue au cours du temps donc vers la **CATHODE** (assure l'électroneutralité).

Ex : dans la demi-pile au cuivre, les ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ disparaissent, la neutralité électrique de la solution est assurée par l'arrivée des ions $\text{K}_{(aq)}^+$ en provenance du pont salin.

On considère une pile électrochimique composée de deux demi-piles constituées chacune d'une plaque de métal $\text{M}_{(s)}$ qui plonge dans une solution électrolytique contenant l'ion métallique $\text{M}_{(aq)}^{n+}$ associé au métal $\text{M}_{(s)}$.

À l'anode :

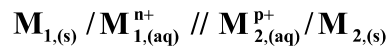
- la **masse de l'électrode diminue** au cours du temps
- la concentration en ions métalliques $\text{M}_{(aq)}^{n+}$ **augmente**

À la cathode :

- la **masse de l'électrode augmente** au cours du temps
- la concentration en ions métalliques $\text{M}_{(aq)}^{n+}$ **diminue**

III.3. Schéma conventionnel d'une pile électrochimique

Pour une pile électrochimique constituée par deux demi-piles associées aux couples redox $M_{1,(s)} / M_{1,(aq)}^{n+}$ et $M_{2,(aq)}^{p+} / M_{2,(s)}$ le schéma conventionnel est le suivant :



La borne négative sera placée à gauche.

Les électrodes sont les deux lames métalliques et le pont électrolytique est représenté par un double trait.

Les deux demi-piles peuvent être identiques, différer par la nature des couples redox ou présenter des électrodes identiques avec des concentrations des ions différentes.

III.4. Force électromotrice (f.é.m.) d'une pile électrochimique

La f.é.m. d'une pile correspond à la **tension à vide de la pile**.

On **mesure la f.é.m.** en plaçant un voltmètre entre les deux électrodes de la pile **quand aucun courant ne circule** (la résistance d'un voltmètre est très grande et aucun courant ne circule).

Lorsqu'une pile débite du courant, la tension U_{PN} à ses bornes est inférieure à sa tension à vide et dépend de l'intensité I du courant.

La mesure de la f.é.m. **permet de trouver le sens du courant**.

La caractéristique d'une pile est :

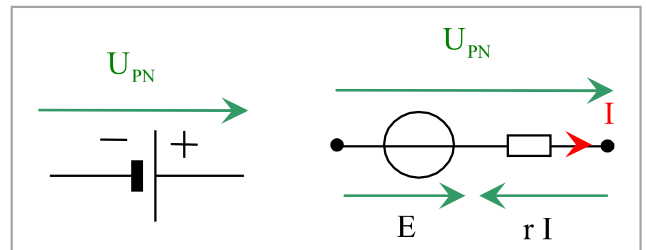
$$U_{PN} = E - r \cdot I$$

U_{PN} : tension aux bornes du générateur en volts V

E : force électromotrice (f.é.m.) en volts V

r : résistance interne en ohms Ω .

I : intensité du courant débité par la pile en ampère A



La f.é.m. d'une pile dépend :

- de la nature des couples mis en jeu

et

- des concentrations en ions métalliques des solutions.

III.5. La pile électrochimique : un système hors équilibre

Une pile est un système qui satisfait aux critères d'évolution spontanée.

Le critère d'évolution permet de connaître le sens de la réaction qui se déroule pour atteindre l'état d'équilibre et on en déduit les réactions aux électrodes qui donnent ensuite le déplacement des porteurs de charge.

Au cours de son fonctionnement, la pile est un système chimique hors équilibre.

L'avancement $x(t)$ de la réaction **augmente** et le quotient de réaction Q_r **varie** ;

La pile débite alors des électrons, l'intensité I du courant débité **n'est pas nulle** $I \neq 0$ A.

La pile tend alors vers un état d'équilibre, $Q_{r, \text{eq}} = K$, qui est atteint lorsqu'elle est utilisée.

À cet instant l'avancement vaut x_{eq} , l'intensité du courant débité est nulle $I_{\text{eq}} = 0$ A, la tension de la pile U_{PN} tend vers 0 donc la f.é.m. aussi.

III.6. Un exemple d'application : la pile Cuivre – Argent

Elle est constituée :

- d'une demi-pile de cuivre : électrode de $\text{Cu}_{(s)}$ qui plonge dans une solution d'ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.
- d'une demi-pile d'argent : électrode d' $\text{Ag}_{(s)}$ qui plonge dans une solution d'ions $\text{Ag}_{(aq)}^{+}$.
- d'un pont salin de nitrate de potassium (ions $\text{K}_{(aq)}^{+}$ et $\text{NO}_{3,(aq)}^{-}$)

Les concentrations en ions métalliques à l'état initial sont toutes égales à $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les réactions qui peuvent avoir lieu entre ces couples sont :



Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial pour chacune des réactions :

$$Q_{r,i,1} = \frac{[\text{Ag}_{(aq)}^{+}]^2}{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]} = 0,10 > K_1 \text{ donc la réaction évolue en sens indirect.}$$

$$Q_{r,i,2} = \frac{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Ag}_{(aq)}^{+}]^2} = 10 < K_2 \text{ donc la réaction évolue dans le sens direct.}$$

⇒ **La réaction spontanée est donc la réaction ②.**

⇒ De plus la constante d'équilibre $K_2 = 2,1 \cdot 10^{15}$ est très importante donc **la réaction est totale.**

Déterminer la polarité de chaque électrode :

L'électrode de cuivre cède donc des électrons qui sont captés par les ions $\text{Ag}_{(aq)}^{+}$ au contact de l'électrode d'argent.

À l'extérieur de la pile les **électrons vont de l'électrode de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ vers l'électrode d'argent $\text{Ag}_{(s)}$.**

Le **courant d'intensité I** circule dans l'autre sens.

L'électrode de cuivre est le siège d'une **oxydation**, c'est l'**anode**, elle constitue la **borne –** de la pile car elle **cède les électrons**.

L'électrode d'argent est le siège d'une **réduction**, c'est la **cathode**, elle constitue la **borne +** de la pile car dans le circuit extérieur, les **électrons arrivent à cette électrode**.

Déterminer vers quelle demi-pile vont se diriger les cations $\text{K}_{(aq)}^{+}$ et les anions $\text{NO}_{3,(aq)}^{-}$ du pont salin :

Les ions $\text{K}_{(aq)}^{+}$ **du pont salin vont se diriger vers la demi-pile argent** afin de compenser la disparition des ions $\text{Ag}_{(aq)}^{+}$.

Les ions $\text{NO}_{3,(aq)}^{-}$ **du pont salin vont se diriger vers la demi-pile cuivre** afin de compenser l'apparition des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.

IV. Quelle quantité d'électricité peut débiter une pile électrochimique ?

IV.1. Intensité du courant débité par une pile électrochimique

Pendant une durée Δt , N électrons, de charge individuelle $q_e = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, circulent à travers une section S de conducteur, la charge totale qui a traversé la section S est :

$$N \cdot q_e = N \cdot (-e)$$

L'intensité du courant continu I est définie comme un débit de charges, elle est positive donc :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{N \times e}{\Delta t}$$

$Q = N \times e$: la valeur absolue de la charge en coulomb (C)

Δt : la durée en seconde (s).

Au total il y a N électrons sont transférés entre les deux demi-piles, on en déduit la relation suivante :

$$N = n(e^-) \times N_A$$

$n(e^-)$, en mol, quantité de matière d'électrons transférés lorsque la pile débite
 N_A , en mol^{-1} , constante d'Avogadro

L'intensité I (en A) du courant continu débité pendant une durée Δt (en s) est donc :

$$I = \frac{n(e^-) \times N_A \times e}{\Delta t} = \frac{n(e^-) \times F}{\Delta t}$$

Le produit $N_A \times e$ est une **constante appelée le Faraday**, notée **F** ;

Un faraday correspond à la **valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons**.

$$1F = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

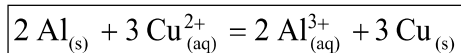
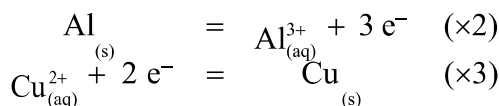
IV.2. Un exemple d'application : la pile Cuivre – Aluminium

Elle est constituée :

- d'une demi-pile de cuivre : électrode de $\text{Cu}_{(s)}$ qui plonge dans une solution d'ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.
- d'une demi-pile d'aluminium : électrode d' $\text{Al}_{(s)}$ qui plonge dans une solution d'ions $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$.
- d'un pont salin de nitrate de potassium (ions $\text{K}_{(aq)}^+$ et $\text{NO}_{3(aq)}^-$).

L'électrode d'aluminium est l'anode de la pile électrochimique.

• Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction et en déduire l'équation-bilan de la pile :



- Dresser le tableau d'avancement de la transformation chimique lorsque la pile débite :

État	Avancement (en mol)	$2 \text{ Al}_{(s)} + 3 \text{ Cu}_{(aq)}^{2+} = 2 \text{ Al}_{(aq)}^{3+} + 3 \text{ Cu}_{(s)}$				Quantité de matière d'e ⁻ échangés (en mol)
		Quantité de matière (en mol)				
E.I.	0	$n_i(\text{Al}_{(s)})$	$n_i(\text{Cu}_{(aq)}^{2+})$	$n_i(\text{Al}_{(aq)}^{3+})$	$n_i(\text{Cu}_{(s)})$	0
E.C.T.	x	$n_i(\text{Al}_{(s)}) - 2x$	$n_i(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}) - 3x$	$n_i(\text{Al}_{(aq)}^{3+}) + 2x$	$n_i(\text{Cu}_{(s)}) + 3x$	$2 \times 3 \times x = 6x$

- Déterminer la valeur de l'avancement x lorsque la pile débite une intensité constante $I = 10,0 \text{ mA}$ pendant une durée $\Delta t = 2,00 \text{ heures}$:

$$n(e^-) \times F$$

On sait que $I = \frac{n(e^-) \times F}{\Delta t}$

En utilisant le tableau d'avancement on a : $n(e^-) = 6x$ donc : $I = \frac{6x \cdot F}{\Delta t}$

D'où : $x = \frac{I \cdot \Delta t}{6 \cdot F}$ pour la pile cuivre-aluminium.

A.N. : $x = \frac{10,0 \cdot 10^{-3} \times 2,00 \times 60 \times 60}{6 \times 9,65 \cdot 10^4} = 1,24 \times 10^{-4} \text{ mol}$

- Calculer dans ce cas la masse perdue $\Delta m(\text{Al})$ par l'électrode d'aluminium ($M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

La masse perdue d'aluminium a pour expression :

$\Delta m(\text{Al}) = m_f(\text{Al}) - m_i(\text{Al})$ soit :

$\Delta m(\text{Al}) = n_f(\text{Al}) \times M(\text{Al}) - n_i(\text{Al}) \times M(\text{Al})$

$\Delta m(\text{Al}) = [n_f(\text{Al}) - n_i(\text{Al})] \times M(\text{Al})$

$\Delta m(\text{Al}) = [(n_i(\text{Al}) - 2x) - n_i(\text{Al})] \times M(\text{Al})$

$\Delta m(\text{Al}) = -2x \times M(\text{Al})$

A.N. : $\Delta m(\text{Al}) = -2 \times 1,24 \cdot 10^{-4} \times 27,0 = -6,72 \times 10^{-3} \text{ g} = -6,72 \text{ mg}$

V. Les piles usuelles

Appellation	Pile saline Leclanché	Pile alcaline			Piles au lithium
Réaction	Zn $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Zn $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$			2 procédés usuels : Li/FeS₂ : $4\text{Li} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$ ou Li/MnO₂ : $\text{MnO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{LiMnO}_2$
	MnO₂ $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2\text{H}$	MnO₂ $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2\text{H} + \text{OH}^-$	HgO $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	Ag₂O $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	
Electrolyte	Solution gélifiée NH ₄ Cl, ZnCl ₂ . La consommation de l'électrolyte implique une diminution de la puissance avec l'état de charge.	L'électrolyte est une solution basique (alcaline). Solution gélifiée de potasse KOH. La résistance interne est plus faible que pour une pile saline, grâce à la potasse, meilleur conducteur.			Sel de lithium dans un solvant organique.
Température de fonctionnement (°C)	-5 à 55	-18 à 55	-18 à 55	-10 à 55	-40 à 60
f.e.m. (V)	1,5V	1,5V	1,35V	1,6V	1,5 et 3V
Energie massique (Wh.kg ⁻¹)	100	100	123	136	32 à 260
Energie volumique (Wh.cm ⁻³)	0,18	0,24	0,50	0,55	0,34 à 0,50
Coût	Faible	Moyen	Elevé	Elevé	Elevé
Autodécharge par an à 20°C	6%	3%	3%	3%	1%
Remarques	Le zinc peut réduire l'eau en dihydrogène, selon la réaction $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Cette réaction parasite constitue une autodécharge de la pile : on perd de la matière active zinc alors que la pile ne débite pas. C'est pour éviter cette réaction que le zinc des piles était légèrement amalgamé avec du mercure : la réaction rapide sur une surface de zinc devient très lente sur une surface de mercure. Le rôle du mercure est tenu maintenant par un agent tensioactif non toxique.				Nécessitent un solvant non aqueux en raison du fort pouvoir réducteur du lithium. Ces piles ont une forte énergie massique et volumique et peuvent fonctionner dans une très large gamme de température (utilisées dans les expéditions polaires).
Utilisation	Jouets, télécommandes, radios, réveils...	Radios, jouets, lampes, appareils photos...	Piles boutons : montres, calculatrices.... Les piles au mercure sont maintenant interdites en Europe et aux USA (depuis Décembre 1998).		Photos, téléphones cellulaires, ordinateurs...

