

*que
sais-je?*

NC
613

7

LES PILES ÉLECTRIQUES

PAR JEAN HLADIK



PRESSES UNIVERSITAIRES
DE FRANCE

NC

LES PILES ÉLECTRIQUES

6°V
076

DL-28 6 1971.12583

632

LES PILES ÉLECTRIQUES

« QUE SAIS-JE ? »

LE POINT DES CONNAISSANCES ACTUELLES

=====
N° 1200
=====

LES PILES ÉLECTRIQUES

par

Jean HLADIK

*Maître de Conférences
à la Faculté des Sciences de Dakar (Sénégal)*

DEUXIÈME ÉDITION MISE A JOUR



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

1971

SEIZIÈME MILLE



Dépôt légal. — 1^{re} édition : 4^e trimestre 1965

2^e édition : 2^e trimestre 1971

© 1965, Presses Universitaires de France

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays

La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code Pénal.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

C'est en 1799 que fut réalisée par Volta la première pile électrique. L'idée de cette découverte lui vint à la suite des expériences qu'il fit sur des muscles de grenouille. Il obtenait des contractions de ces muscles en reliant deux points d'un même muscle par un arc formé de deux métaux dissimilaires mis en contact. Des expériences similaires avaient été faites, dès 1786, par le physiologiste Galvani. Ce dernier avait montré en outre que ces contractions musculaires apparaissaient lors de la décharge d'une machine électrique mise en relation avec les muscles. Volta pensa donc que l'effet qu'il observait pouvait être dû à une force électromotrice qui prendrait naissance au contact de deux métaux différents.

Il construisit alors un dispositif connu sous le nom de « pile à colonnes ». Celui-ci consistait en un empilement 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, comme par exemple eau salée, lessive, etc. ».

La force électromotrice donnée par cet ensemble était assez importante puisqu'il s'agissait en fait d'une série d'éléments de pile montés en série. Un autre dispositif, constitué par des lames de cuivre

et de zinc trempant dans un électrolyte liquide salin, fut réalisé peu après par Volta.

La découverte de la pile vint à une époque où les chercheurs scientifiques attendaient de meilleures sources d'énergie électrique que celles utilisées jusqu'alors. Le développement des piles de dimensions importantes fut donc rapide. Ainsi, par exemple, la *Royal Institution* possédait, dès 1809, une batterie de 2 000 paires de plaques.

Mais les piles qui furent ainsi réalisées débitaient un courant dont l'intensité décroissait plus ou moins rapidement au cours du temps, par suite de l'accumulation sur les électrodes des produits de réaction. Ce phénomène est appelé polarisation. Tous les nouveaux types de piles créés ultérieurement viseront à combattre cette polarisation.

Ce fut en 1836 que Daniell réalisa un élément impolarisable, pratique et de prix de revient peu élevé. Le modèle initial était constitué par une corne de bœuf, emplie d'acide sulfurique dilué, dans lequel plongeait une tige de zinc. Un cylindre de cuivre, contenant une solution saturée de sulfate de cuivre, entourait l'ensemble. La pile ainsi constituée pouvait fournir un courant constant durant un très grand nombre d'heures.

Par la suite, les modèles de piles électriques se multiplièrent. En 1839, Grove employa l'acide nitrique comme dépolarisant dans une pile à électrodes de zinc et de platine. En 1841, Bunsen proposa de remplacer le platine par une électrode de charbon dans l'élément de Grove. La pile était ainsi la suivante : $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{charbon}$. En 1842, Poggendorff mit au point un élément qui utilisait comme dépolarisant du bichromate de potassium ou de sodium en solution dans l'acide sulfurique dilué, les électrodes étaient le zinc et le charbon.

C'est en 1860 que Planté construisit le premier accumulateur au plomb. Après une série de recherches sur la polarisation de divers couples voltaïques, il pensa utiliser ce phénomène comme moyen d'emmagasiner de l'énergie électrique. Ayant remarqué que « la force électromotrice secondaire d'un voltamètre à lames de plomb dans l'eau acidulée sulfurique était plus énergique et plus persistante que celle de tous les autres métaux... », Planté réalisa le premier élément secondaire au plomb. Celui-ci consistait en deux lames de plomb, séparées par une toile grossière, plongeant dans une solution d'acide sulfurique diluée. L'accumulateur était ensuite formé au moyen du courant fourni par une pile.

La mise au point des piles sèches facilita grandement l'utilisation pratique des éléments électrogènes. Dès 1812 un modèle de pile sèche avait été construit par Zamboni. Il consistait en un disque de papier recouvert d'un côté d'étain, de l'autre de bioxyde de manganèse. Des centaines de disques, empilés les uns sur les autres, réalisaient une pile de potentiel très élevé mais ne pouvaient fournir qu'un très faible courant. En 1868, Leclanché décrivit une pile au bioxyde de manganèse dont l'usage se répandit rapidement. L'électrode positive était formée d'une plaque de charbon plongeant dans un mélange dépolarisant de bioxyde de manganèse broyé avec un volume égal de charbon de cornue, l'électrode négative était en zinc et l'ensemble trempait dans une solution de chlorure d'ammonium. Par la suite, l'électrolyte fut immobilisé au moyen d'amidon ce qui rendait la pile aisément transportable.

Un autre type de pile à dépolarisant solide fut breveté en 1881 par de Lalande et Chaperon. Le modèle initial consistait en une cuve de fer dont le fond était recouvert d'une couche d'oxyde de

cuivre. Un disque de zinc amalgamé, placé horizontalement dans le bac, formait l'autre électrode. La cuve était remplie d'une solution de potasse caustique.

La dépolarisation au moyen d'un gaz fut réalisée en 1878 par Maiche. La pile qu'il construisit était la suivante : charbon(O_2)/ H_2SO_4 /Zn. L'oxygène de l'air, en contact avec l'électrode de charbon, était le dépolarisant. L'hydrogène formé au cours du fonctionnement de la pile était éliminé de façon continue par combustion catalytique à la surface du charbon recouvert de platine platiné. Les modèles réalisés ne donnèrent cependant pas des résultats suffisamment satisfaisants pour en permettre l'utilisation courante.

Ce n'est qu'en 1916 que Féry montra qu'on pouvait pratiquement dépolariser une pile à l'aide de l'oxygène de l'air. Dans le modèle qu'il mit au point l'électrode négative était une lame de zinc placée horizontalement dans la partie inférieure d'une cuve contenant du chlorure d'ammonium. L'électrode positive consistait en un charbon poreux, à demi plongé dans l'électrolyte.

De nombreux autres modèles de piles furent créés au cours du XIX^e et début du XX^e siècle. Nous n'avons énuméré, dans cette rapide revue, que les types les plus importants qui sont à l'origine des piles actuelles.

CHAPITRE II

THÉORIE DES PILES ÉLECTROCHIMIQUES

I. — Thermodynamique électrochimique des piles

1. **Tension d'électrode.** — Les piles électriques constituent une application particulière d'un phénomène d'interaction entre corps chimiques et électrode, appelé réaction électrochimique. Il importe donc de connaître les principales caractéristiques de ce phénomène afin de comprendre les mécanismes de fonctionnement des piles électriques.

Considérons un métal M plongé dans une solution contenant ses ions M^{n+} ou simplement dans un solvant ionisant. Les ions M^{n+} du réseau métallique auront tendance à passer en solution et le métal va se charger négativement par suite d'un excès d'électrons. Il attire donc les ions positifs qui se trouvent dans son voisinage et qui viennent former une couche positive à la surface du métal. On atteint rapidement un équilibre, entre le métal et ses ions, que l'on peut représenter ainsi : $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$. La couche double électrochimique ainsi formée montre qu'il existe entre le métal et la solution une différence de potentiel E_M , appelée tension absolue d'électrode.

2. **Formule de Nernst.** — Le calcul de cette différence de potentiel E_M a été effectué pour la première

fois par Nernst vers 1890. Il aboutit à la formule suivante :

$$E_M = E_0 + [RT/nF] \text{Ln} (a_{M^{n+}})$$

E_0 est une constante appelée tension normale du métal ; R est la constante des gaz parfaits ; T la température absolue ; F le Faraday et $(a_{M^{n+}})$ l'activité des ions M^{n+} dans la solution.

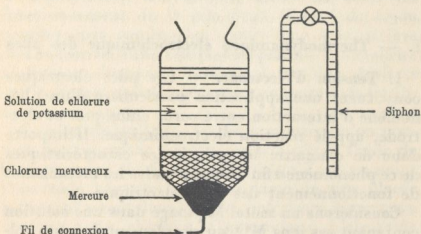


Fig. 1. — Electrode de référence à calomel

D'une manière générale on ne peut mesurer une différence de potentiel qu'entre deux conducteurs plongeant dans l'électrolyte, donc E_M ne peut être connue en valeur absolue. On est ainsi conduit à choisir une électrode de référence par rapport à laquelle on mesurera les tensions des autres électrodes.

Par convention on choisit l'électrode à hydrogène pour fixer le zéro de l'échelle des potentiels. On utilise en pratique des électrodes du deuxième genre telles que l'électrode à calomel (fig. 1). Celle-ci consiste en une électrode de mercure, recouverte

d'une pâte de chlorure mercurieux et mercure, et immergée dans une solution de chlorure de potassium de concentration connue. Un siphon permet de réunir cette électrode de référence à l'électrolyte dans lequel se trouve placée l'électrode dont on mesure le potentiel.

3. Force électromotrice d'une pile. — Une pile est constituée par l'association de deux électrodes dissemblables plongeant dans un ou plusieurs électrolytes. La représentation schématique d'une pile se fait par l'indication des métaux qui constituent ses électrodes et par les électrolytes qui les séparent. Ainsi par exemple, la pile Daniell sera représentée par $\text{Cu}/\text{CuSO}_4/\text{ZnSO}_4/\text{Zn}$.

La force électromotrice (f.é.m.) d'une pile est la différence de potentiel qui existe, en circuit ouvert, entre ses électrodes. Nous avons vu que chaque électrode, plongée dans un électrolyte, possède une certaine tension absolue. D'autre part lorsque plusieurs électrolytes interviennent dans une pile, il existe une tension de jonction liquide/liquide entre chaque électrolyte différent. En général ces tensions de jonction sont d'un ordre de grandeur négligeable vis-à-vis des tensions d'électrodes.

La f.é.m. d'une pile sera la somme des différences de potentiel localisées à chaque interphase. Ainsi la f.é.m. E de la pile Daniell est la somme des trois différences de potentiel Cu/CuSO_4 , $\text{CuSO}_4/\text{ZnSO}_4$, et ZnSO_4/Zn . En négligeant la tension de jonction on a :

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

E_{Cu} est la tension d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution contenant des ions Cu^{2+} ;

E_{Zn} la tension de l'électrode de zinc.

La mesure de la force électromotrice d'une pile se fait en comparant sa valeur à celle d'une pile étalon par la méthode classique d'opposition.

4. **Energie électrique d'une pile.** — Lorsqu'une pile débite un courant il se produit diverses réactions chimiques dans l'ensemble du système. L'énergie chimique ainsi libérée lors des réactions est transformée dans une pile en énergie électrique. Le travail qui serait fourni sous forme électrique par une pile en circuit ouvert est égal à nFE ; n étant le nombre d'électrons mis en jeu lors des réactions élémentaires aux électrodes, F le Faraday soit 96 500 coulombs ; E la force électromotrice de la pile.

A toute réaction chimique correspond une variation d'enthalpie libre ΔG du système formé par l'ensemble des réactifs. En utilisant les principes de la thermodynamique on démontre la relation suivante qui exprime l'égalité des travaux électrique et chimique :

$$nFE = -\Delta G$$

En combinant cette équation avec la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

on obtient :

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

ΔH représentant la variation d'enthalpie de la réaction chimique considérée dans la pile.

La formule ci-dessus montre qu'en plus de la f.é.m. d'origine chimique il s'ajoute une force électromotrice d'origine thermique qui apparaît aux interphases de la pile. Cette dernière énergie est

1971. — Imprimerie des Presses Universitaires de France. — Vendôme (France)

ÉDIT. N° 31 689

IMPRIMÉ EN FRANCE

IMP. N° 22 436

Participant d'une démarche de transmission de fictions ou de savoirs rendus difficiles d'accès par le temps, cette édition numérique redonne vie à une œuvre existant jusqu'alors uniquement sur un support imprimé, conformément à la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012 relative à l'exploitation des Livres Indisponibles du XX^e siècle.

Cette édition numérique a été réalisée à partir d'un support physique parfois ancien conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal. Elle peut donc reproduire, au-delà du texte lui-même, des éléments propres à l'exemplaire qui a servi à la numérisation.

Cette édition numérique a été fabriquée par la société FeniXX au format PDF.

La couverture reproduit celle du livre original conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal.

*

La société FeniXX diffuse cette édition numérique en accord avec l'éditeur du livre original, qui dispose d'une licence exclusive confiée par la Sofia – Société Française des Intérêts des Auteurs de l'Écrit – dans le cadre de la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012.

Avec le soutien du

