Chapitre 9 Piles et accumulateurs

Transfert d'électrons :

On a vu qu'il se produit une oxydoréduction spontanée lorsqu'on trempe du zinc dans une solution de sulfate de cuivre :

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}$$
 (réduction)
 $Zn^{0} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ (oxydation)

donc il y a transfert d'électrons entre le cuivre et le zinc :

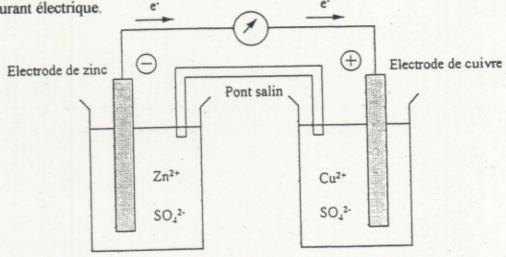
$$Cu^{2+} \ + \ Zn \ \rightarrow \ Cu \ + \ Zn^{2+}$$

En séparant physiquement les deux réactions de l'oxydoréduction, c'est-à-dire en utilisant une électrode de zinc et une de cuivre dans un récipient double, on peut exploiter le système comme une source de courant électrique.

On appelle cellule galvanique tout système chimique capable de produire un courant électrique.

Pile Daniell:

Pour séparer les deux réactions, on utilise deux récipients reliés par un pont salin, qui est en fait un tube en U, rempli d'une solution saline, comme par exemple du KCl. Ce pont permet le passage du courant électrique.



Remarque: On peut également utiliser un récipient séparé en deux parties par une paroi poreuse.

Dans les deux cas, une électrode en cuivre trempe dans une solution de sulfate de cuivre concentrée à 1 mol/l. Les ions cuivre sont réduits selon l'équation : $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu^0$

Une deuxième électrode en zinc trempe dans une solution de sulfate de zinc concentrée à 1 mol/l. Le zinc est oxydé selon l'équation : $Zn^{0} \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$

D'après la table des potentiels, chaque demi-pile a un potentiel normal de :

Zn / Zn²⁺ : - 0,76 V Cu²⁺ / Cu : 0,34 V

d'où une différence de potentiel de 1,1 V. Cette pile électrochimique présente donc une tension de 1,1 V.

Remarques:

- Les réactions rédox ne peuvent se produire que lorsque le circuit est fermé.
- Les tensions théoriques sont exactes pour des concentrations molaires de 1 mol/l et une température de 25°C.
- Cette cellule, utilisant des électrodes de cuivre et de zinc, est appelée une pile de Danielle.

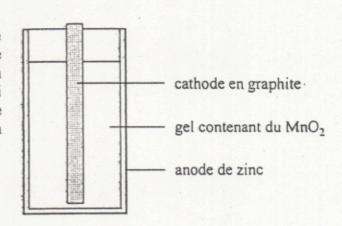
Calcul de la tension de n'importe quelle pile :

Om peut fabriquer des piles avec différents métaux (électrode de métal et solution de sel de métal). La tension théorique que l'on peut obtenir en utilisant des solutions concentrées à 1 mol/l peut se calculer en utilisant la liste des potentiels standard de réduction. Par exemple, une pile formée d'électrodes de zinc et d'argent produit une tension :

$$U = E_{Ag}^{0} - E_{Zn}^{0} = 0.80 - (-0.76) = 1.56 \text{ V}$$

La pile sèche ou pile de Leclanché :

Les piles commerciales sont construites d'après le schéma ci-dessous. L'anode de cette pile est formée par le boîtier en zinc, la cathode par un cœur en graphite. L'espace entre ces électrodes est rempli d'un gel contenant, entre autres, de l'oxyde de manganèse MnO2 et du chlorure d'ammonium NH₄Cl, servant d'électrolyte.



Il s'v passe les réactions suivantes :

oxydation anodique : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$ réaction intermédiaire : $Zn^{2+} + 4 NH^{4+} \rightarrow Zn^{2+}$. $4 NH_3 + 4 H^{+}$

réduction cathodique : $2 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ e}^- + 2 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$

Lors de l'utilisation de ces piles, il y a formation d'eau et d'ammoniac. C'est pourquoi les vieilles piles coulent et sentent l'ammoniac.

On ne peut pas recharger ce type de piles.

Les piles nickel - cadmium:

Les piles nickel - cadmium fonctionnent comme suit :

anode: $Cd + 2 OH \rightarrow Cd(OH)_2 + e^-$

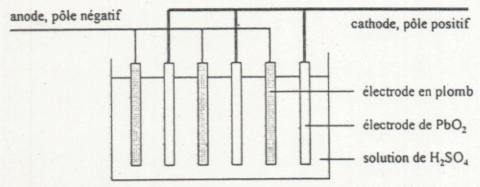
cathode: $NiO_2 + 2 H_2O + 2 e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 2 OH^-$

cellule complète: Cd + NiO₂ + 2 H₂O → Cd(OH)₂ + Ni(OH)₂

Ce type de cellule est léger et peut se fabriquer en très petite dimension. Il est rechargeable en appliquant une tension inverse légèrement supérieure à celle de la pile.

Les accumulateurs (ou batteries):

Une cellule galvanique d'une batterie d'auto est constituée de 2 électrodes et d'un électrolyte, du H₂SO₄ concentré à environ 6 mol/l. La cathode est faite en plomb poreux, l'anode en oxyde de plomb PbO₂.



Oxydoréduction:

Les réactions rédox sont :

anode: Pb + $SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2 e^-$

oxydation réduction

cathode: $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow PbSO_4 + 6 H_2O$

cellule: Pb + PbO₂ + 2 SO_4^{2-} + 4 $H_3O^+ \rightarrow 2$ PbSO₄ + 6 H_2O

Comme le PbSO₄ précipite ou reste attaché aux électrodes, la concentration d'ions SO₄²⁻ (en fait d'acide sulfurique) diminue dans l'eau de la batterie lorsque celle-ci produit du courant.

Recharge de la batterie :

La batterie se laisse recharger en connectant les électrodes à une source de courant de tension légèrement supérieure à celle produite par la cellule galvanique. Toutes les réactions sont ainsi inversées, le PbSO₄ produisant du plomb ou de l'oxyde plomb aux électrodes. Cependant si la source de tension est appliquée trop longtemps, on assiste à une électrolyse de l'eau, et l'hydrogène et l'oxygène produits dénaturent les électrodes. Ceci est une cause de vieillissement de la batterie.

Constitution d'une batterie :

Comme une cellule galvanique ne produit que 2 volts environ, une batterie est faite d'une série de six cellules connectées en série afin de produire les 12 volts désirés.