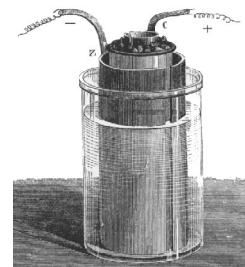


# LES PILES

Après la découverte de la pile par le physicien italien A. Volta en 1794, d'autres piles ont été imaginées en utilisant différents couples d'oxydoréduction. La pile inventée par le physicien anglais J.F. Daniell en 1836, employée notamment pour alimenter le télégraphe électrique, utilise le zinc, le cuivre et des solutions contenant leurs ions.



## 1. RESOLUTION D'UN EXERCICE TYPE BAC

Une pile est composée de deux demi-piles reliées par un pont salin (papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de potassium).

La première demi-pile est constituée d'une lame d'aluminium de masse  $m_1 = 1,0$  g qui plonge dans 50 mL de solution de sulfate d'aluminium ( $2\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration en ion aluminium  $[\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La seconde est constituée d'une lame de cuivre de masse  $m_2 = 8,9$  g qui plonge dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration  $[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série.

1. Coller et compléter le schéma annoté de la pile. Y placer l'ampèremètre qui mesure l'intensité du courant qui traverse la lampe branchée aux bornes de la pile.
2. L'ampèremètre indique que le courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque d'aluminium à l'extérieur de la pile. Préciser, en le justifiant, la polarité de la pile. Compléter votre schéma en indiquant cette polarité et la borne COM de l'ampèremètre.
3. Préciser la nature et le sens de circulation des porteurs de charge sur le schéma du circuit.
4. Déterminer les demi-équations qui ont lieu à chaque électrode. Préciser s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. En déduire laquelle des deux lames métalliques (de cuivre ou d'aluminium) est l'anode (ou la cathode).
5. En déduire que l'équation d'oxydoréduction de fonctionnement de la pile est :  $3 \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Al}_{(\text{s})} = 3 \text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$  (1)
6. Déterminer le quotient initial de réaction du système ainsi constitué.
7. La constante d'équilibre associée à l'équation (1) est  $K = 10^{200}$ . Le sens d'évolution du système étudié est-il cohérent ?
8. Pourquoi une pile cesse-t-elle de fonctionner ?
9. Déterminer les quantités de matière initiales en moles des réactifs de l'équation chimique (1). Etablir le tableau descriptif de l'évolution du système. En déduire la valeur de l'avancement maximal.
10. Calculer la quantité maximale d'électricité que peut débiter cette pile.

Données :  $F = 9,6 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
Couples redox :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$        $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Al}_{(\text{s})}$

## LE PARADOXE DES BATTERIES LITHIUM-ION VIENT D'ÊTRE ELUCIDE

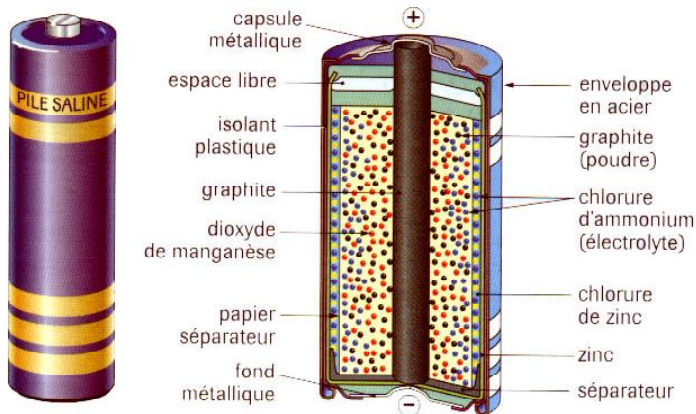
Voici plus de dix ans que l'on utilise les batteries lithium-ion au phosphate de fer et de lithium, sans comprendre leur fonctionnement. En effet, l'électrode positive est composée d'une myriade de nanograins de  $\text{LiFePO}_4$ , un matériau connu pour être .... isolant. Pour élucider ce paradoxe, des chimistes du CNRS ont analysé la manière dont les ions lithium s'extraient des grains, créant ainsi un courant. La réaction est lente à démarrer, ce qui fait du matériau un isolant. Mais lorsqu'elle commence, des contraintes mécaniques, dues à la différence de volume entre la phase lithiée et la phase non lithiée, apparaissent au sein des grains. Il expulse alors les ions  $\text{Li}^+$ , comme une éponge brusquement essorée. Ainsi, peu après le début de la réaction, le grain se vide très très vite de ses atomes de lithium. A l'échelle microscopique, le flux d'ions est au final aussi important qu'avec une électrode conductrice. Ces batteries apparaissent aujourd'hui comme des candidates idéales pour équiper les futures voitures hybrides.... Il était urgent d'en comprendre le mécanisme.

## 2. QUELQUES EXEMPLES DE PILES.

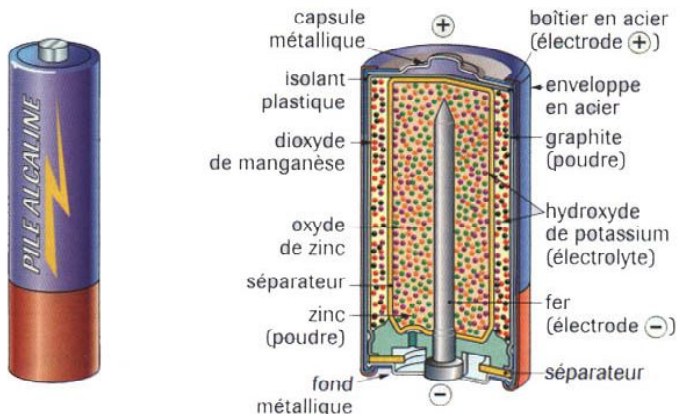
On distingue deux principaux types de piles «grand public»: les piles salines et les piles alcalines.

Ce sont des piles «sèches», dans lesquelles les réactifs sont solides ou sous forme de gel pour faciliter le transport et l'emploi de la pile.

### LA PILE SALINE.



### LA PILE ALCALINE



### DESCRIPTION

L'une des électrodes (pôle -) est constituée de zinc métal Zn en contact avec du chlorure de zinc  $ZnCl_2$ .  
L'électrolyte est une solution gélifiée de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  (solution acide), séparée en deux parties par une feuille de papier.  
La seconde électrode (pôle +) est un bâton de graphite: il est chimiquement inerte. Il plonge dans l'électrolyte qui contient dans son compartiment, un oxydant: le dioxyde de manganèse  $MnO_2$ .  
Pour assurer une meilleure conduction électrique, l'électrolyte contient, en outre des particules de graphite.

L'une des électrodes (pôle -) est encore constituée de zinc sous forme de poudre répartie autour du collecteur, clou en acier formant le pôle - de la pile.  
L'électrolyte est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium KOH (solution fortement basique), d'où le nom de pile alcaline car alcalin signifie basique.  
La seconde électrode (pôle +) est formée de graphite en poudre, relié électriquement à un boîtier en acier. Cette poudre est contenue dans l'électrolyte qui contient également du dioxyde de manganèse  $MnO_2$  en poudre.

### FONCTIONNEMENT

Lorsque la pile saline est placée dans le circuit, la réaction qui s'effectue est la réduction du dioxyde de manganèse par le zinc:

$$Zn_{(Sol)} + 2 MnO_{2(Sol)} + 2 H^+_{(Aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(Aq)} + 2 MnO(OH)_{(Sol)}$$

La pile est constituée de telle manière que le dioxyde de manganèse soit en défaut: la pile est usée lorsque cette espèce est entièrement consommée.

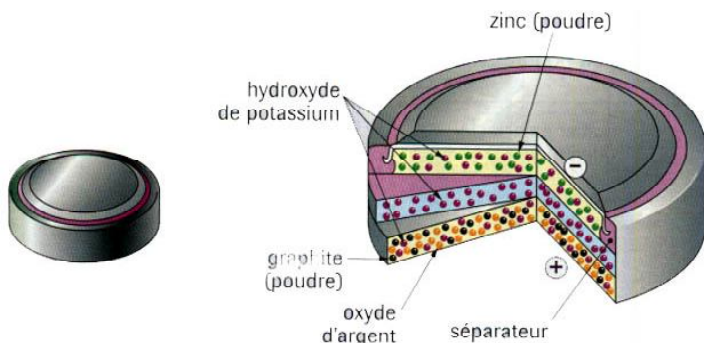
Si le zinc était le réactif limitant, le boîtier risquerait de se percer et l'écoulement de l'électrolyte endommagerait les appareils.

Lorsque la pile alcaline est placée dans le circuit, la réaction qui s'effectue est la réduction du dioxyde de manganèse par le zinc:

$$Zn_{(Sol)} + 2 MnO_{2(Sol)} + H_2O \longrightarrow ZnO_{(Sol)} + 2 MnO(OH)_{(Sol)}$$

La pile est constituée de telle manière que le zinc soit en défaut: la pile est usée lorsque cette espèce est entièrement consommée.

### LA PILE BOUTON



Les piles bouton sont des générateurs électrochimiques miniaturisés que l'on utilise dans les montres, certaines calculatrices ou télécommandes.

Cette pile est le siège de la réaction globale d'équation:



L'intérêt de ces piles est de contenir au moins autant d'énergie que les piles salines ou même alcalines, mais dans un volume moindre.

### LA PILE JETABLE EN PAPIER EST NÉE

Un carré de papier de 5 cm de côté et de 0,4 mm d'épaisseur. Voilà à quoi ressemble la SoftBattery, une pile écologique mise au point par la start-up finlandaise

Enfucell. Elle délivre une tension de 1,5 ou 3 volts qui permet

d'alimenter de nombreux systèmes électriques ou

électroniques miniatures: puces

RFID, LED ou radio. Son atout: con-

trairement aux piles tradition-

nelles, celle-ci peut être jetée

dans une poubelle ordinaire

et brûlée sans risques. F.H.





Question

Voire question est d'autant plus judicieuse que le "biominéralisme" a déjà permis de nombreuses innovations et que les méthodes de stockage de l'énergie électrique, notamment, sont peu performantes. "Mais voilà, répond Jean-Marie Tarascon, chimiste à l'université de Picardie Jules-Vernie, nous n'avons aucun intérêt à copier le processus de stockage de l'énergie du vivant car l'énergie biologique n'est pas électrique, mais biochimique..."

Réponse

# Pourrait-on mieux stocker l'énergie en imitant le vivant ?

Question de Lionel Renard, Anthisnes (Belgique)

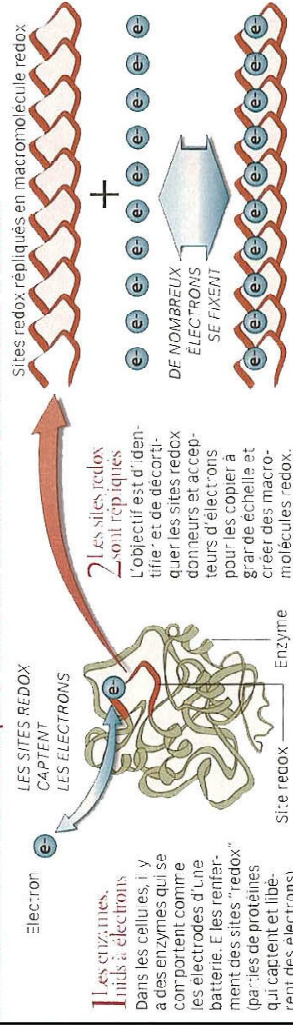
En effet, les êtres vivants tirent leur énergie des graisses (lipides) et du sucre (glucose), que les plantes puisent dans l'énergie solaire et les animaux, dans l'alimentation. Ils les stockent respectivement sous forme d'amidon et de triglycérides ou de glycogène. L'énergie est alors stockée dans les liaisons chimiques qui structurent ces molécules. Les cellules vivantes utilisent ces réserves en les transformant en sucres et en graisses pour fabriquer une molécule énergétique, l'adénosine triphosphate (ATP), qui alimente la chimie cellulaire. Ce processus n'est ni imitable ni utilisable pour

stocker et extraire directement de l'énergie, ces électrons impliqués étant très rarement libres, toujours transportés par des enzymes.

## L'ALGUE VERTE JOUE LES PILES

Mais il est possible d'extraire du vivant certaines molécules capables de fournir directement de l'énergie électrique. C'est le cas de l'hydrogène ( $H_2$ ). Fabriqué par des algues vertes comme *Chlamydomonas reinhardtii*, il peut convertir, dans des "piles à combustibles", de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à l'oxydation de l'hydrogène (perte d'un électron) sur

## Des molécules biochimiques dans les batteries : un scénario d'avenir



une électrode. Le glucose peut aussi fournir de l'électricité grâce à une pile à combustible dite "biocell". En 2002, l'équipe de Nicolas Mano, du Centre de recherche Paul-Pascal de Bordeaux, a conçu une pile à partir d'une enzyme capable d'oxyder des électrons au sucre, la glucose-oxydase. Produisant une faible quantité d'électricité, elle alimente de petits systèmes comme les capteurs de vol d'oiseaux.

À l'université de Picardie, l'électrochimiste Philippe Poizat tente de développer des batteries à lithium-ion en remplaçant les électrodes seules en matériaux organiques (contenant des atomes de carbone), plus facilement dégradables que le cobalt ou le manganèse présents dans les batteries actuelles. "Nous nous inspirons

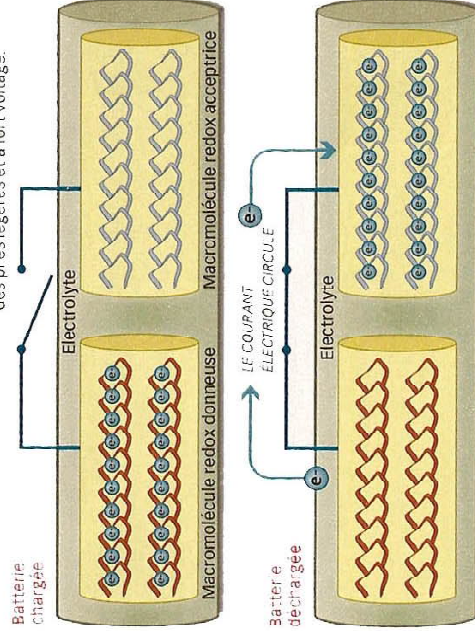
de molécules biologiques pouvant naturellement perdre ou gagner des électrons de façon réversible et donc charger et décharger la batterie en courant électrique", explique Philippe Poizat. Ce pouvoir d'oxydoréduction (voir infographie) est notamment le fait des enzymes qui, en présence d'oxygène, dégradent le glucose en énergie cellulaire biochimique (ATP). Lors de la respiration cellulaire, les chimistes cherchent encore à identifier la molécule la plus adaptée mais, d'ici dix ans, des batteries d'un nouveau genre pourraient être produites à l'échelle industrielle. Plus puissantes que celles à lithium-ion, qui alimentent vos téléphones portables, elles permettraient aussi de prévenir l'épuisement des réserves terrestres de cobalt. **K.B.**

## 3 Une pile est assemblée

Dans une batterie, les bornes sont remplis de ces molécules redox. D'un côté, les donneuses d'électrons et de l'autre, les accepteurs. Au milieu, l'électrolyte, une solution électriquement neutre, des piles légères et à fort voltage.

## 4 Un courant circule

Par oxydoréduction, l'échange d'électrons donne naissance à un courant électrique. L'intérêt est d'avoir des molécules redox très fortement donneuses ou acceptrices pour produire des piles légères et à fort voltage.



## LA CHLOROPHYLLE ET LES PANNEAUX SOLAIRES

En 1991, des physiciens de l'École polytechnique de Lausanne imaginent les "cellules solaires de Graetzel". Pour convertir la lumière en électricité, l'équipe de Michel Graetzel pense à copier la photosynthèse, ce processus qui permet aux plantes de fabriquer du glucose à partir de dioxyde de carbone, d'eau et d'énergie solaire. L'énergie lumineuse permettant de libérer les électrons à l'origine de l'électricité est captée par le pigment vert des feuilles, la chlorophylle. D'où l'idée des chercheurs d'utiliser des grains d'un matériau très bon marché, l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ), recouverts d'un colorant spécial à base de ruthénium. L'action des rayons sur le ruthénium libère les électrons. Collectés au bord de la cellule, ils sont ensuite dirigés vers un circuit externe pour produire de l'électricité. Ces générateurs "colorés" pourraient coûter cinq fois moins cher que les cellules solaires classiques, composées du très onéreux silicium.