

Chapitre 11 - Piles et accumulateurs

I. Caractéristiques des piles et évolutions technologiques

Activités documentaires

Document 1 :

Les batteries d'accumulateurs au plomb sont utilisées dans les véhicules pour le démarrage, la traction.

Les accumulateurs Ni-Cd (nickel-cadmium)

On les trouve dans les batteries industrielles (trains, aviation, éclairage de secours...) et les accumulateurs rechargeables grand public (téléphones portables, couteaux électriques, perceuses sans fil, caméras...).

Les accumulateurs Ni-MH (nickel-métal hydrure)

Ils ont les mêmes usages que les accumulateurs Ni-Cd mais avec une capacité de charge plus importante et ils durent deux fois plus longtemps que les meilleures piles alcalines.

Les accumulateurs lithium-ion

– Accumulateurs Li-CoO₂ (lithium-dioxyde de cobalt) et LiMn₂O₄ (lithium-oxyde de manganèse), utilisés principalement dans les téléphones mobiles, ordinateurs portables, lecteurs mp3...

En cas de surcharge ou de court-circuit, ils peuvent brûler et facilement exploser ; ils sont donc dangereux pour l'utilisation avec une grande capacité.

– Accumulateurs Li-FePO₄ (lithium-phosphate de fer), dont les constituants sont peu onéreux et moins polluants et bien adaptés aux véhicules électriques car ininflammables.

Type d'accumulateur	f.e.m. (V)	Énergie massique (Wh/kg)	Énergie volumique (Wh/dm ³)	Avantages	Inconvénients
Plomb : Pb/H ₂ SO ₄ /PbO ₂ 	2,1	30–40	70–100	Grande capacité volumique. Fort courant de décharge.	Très lourd. Électrolyte liquide (acide)
Ni-Cd : Cd/KOH/NiOOH 	1,2	40–60	120–160	Robustes Possibilité de charge rapide. Fort courant de décharge. Faible autodécharge	Problème d'effet mémoire*. Pollution au cadmium
Ni-MH : MH/NiOOH 	1,2	50–80	150–200	Grande capacité. Pas d'effet mémoire.	Charge plus délicate. Courant de décharge plus limité
Li-ion	3,6	100–200	200–400	La plus grande capacité Meilleure gestion du niveau de charge	Coût élevé. Chargeur spécifique

Questions

1. Quel est l'intérêt de choisir des piles rechargeables Ni-MH plutôt que Ni-Cd ?
2. Pourquoi utilise-t-on des batteries d'accumulateurs Li-FePO₄ plutôt que Li-CoO₂ ou Li-Mn₂O₄ dans les véhicules électriques ?
3. Rechercher, avec un moteur de recherche, ce qu'est « l'effet mémoire ».
4. Les tramways, les trains utilisent des batteries Ni-MH dont les caractéristiques sont :
750 V – 30 kWh – 200 kW : masse du système 1 t.
Quelle est la capacité d'une telle batterie ? Quelle est son énergie massique ?
Quelle est sa durée de fonctionnement ? Quelle intensité nominale peut-elle fournir ?

Document 2 :

Quelles énergies pour les véhicules électriques de demain ?

La fin du pétrole bon marché, les risques de dérèglements climatiques et les problèmes liés à la pollution ont remis la voiture électrique au centre des préoccupations des constructeurs.

● Véhicules électriques

Le moteur électrique existe depuis le XIX^e siècle, il est puissant et fiable. Les limites des véhicules électriques sont celles imposées par leur source d'énergie : masse, autonomie, temps de charge, risques d'explosion, pollution, prix... Aujourd'hui, de nombreux véhicules hybrides utilisent à la fois un moteur électrique et un moteur à explosion, ce qui permet de profiter des avantages des moteurs électriques sans avoir à subir les contraintes associées.

● Batteries « lithium métal polymère »

Les batteries « lithium métal polymère » sont fiables, sûres et ne représentent pas de danger pour l'environnement. L'énergie massique de ces nouvelles batteries (100 Wh/kg) permet une autonomie confortable pour des trajets urbains.

● Piles à combustible

Les voitures équipées de piles à combustible sont une alternative aux batteries classiques. Une pile à combustible utilise du dihydrogène et du dioxygène pour produire de l'électricité. La transformation chimique mise en jeu dans cette pile ne produit que de l'eau. Toutefois, il reste des inconvénients pour son utilisation dans les véhicules électriques, car l'hydrogène est un gaz difficile à stocker et qui nécessite beaucoup d'énergie pour sa production.



▲ La Bluecar utilise des batteries « lithium métal polymère » de 30 kWh et de tension nominale 410 V. Elle dispose d'une autonomie annoncée de 250 km en parcours urbain pour une recharge moyenne effectuée en 4 heures.

Exploiter

1. Comment caractériser un véhicule « hybride » ?
2. Calculer la valeur de l'intensité du courant pour charger la batterie de la Bluecar en 4 h.
3. Calculer la masse de la batterie de la Bluecar.
4. Pourquoi une pile à combustible est-elle dite « propre » ?
5. Quels sont les inconvénients de l'utilisation d'une pile à combustible dans un véhicule électrique ?

Document 3 : Différences entre piles salines et piles alcalines

La pile est un dispositif principalement composé extérieurement de 2 électrodes (pôle + et pôle -) dont le fonctionnement interne est lié à des réactions d'oxydation et de réduction.

Voici le principe de fonctionnement de deux piles que l'on trouve usuellement dans le commerce : la pile saline et la pile alcaline.

- 1) Dans le tableau ci-dessous, compléter les pointillés dans les demi équations d'oxydoréduction des réactions ayant lieu au pôle + et au pôle - de la pile alcaline (puis saline).

2) Dans le tableau ci-dessous, écrire l'équation la réaction d'oxydoréduction qui a lieu au sein de la pile alcaline (puis saline).

		Pile saline dite Pile Leclanché	Pile alcaline dite Pile Mallory
Schéma			
Anode Pôle -	Electrode métallique	Récipient de zinc : Zn _(s)	Tige métallique
	Réducteur		Poudre de zinc : Zn _(s)
	Couple oxydant réducteur	Zn ²⁺ _(gel) / Zn _(s)	ZnO _(s) / Zn _(s)
	Demi-équation d'oxydoréduction de la réaction ayant lieu	Zn _(s) = Zn ²⁺ _(gel) +	Zn _(s) +HO ⁻ _(gel) = ZnO _(s) +H ₂ O _(gel) +
Cathode Pôle +	Electrode métallique	Tige en graphite	Récipient en acier
	Oxydant	Dioxyde de manganèse : MnO _{2 (s)} + poudre de carbone	Dioxyde de manganèse MnO _{2 (s)} + poudre de carbone
	Couple oxydant réducteur	MnO _{2 (s)} / MnO(OH) _(s)	MnO _{2 (s)} / MnO(OH) _(s)
	Demi-équation d'oxydo réduction de la réaction ayant lieu	MnO _{2 (s)} + + ...e ⁻ = MnO(OH) _(s) + H ₂ O _(gel)	MnO _{2 (s)} + H ₂ O _(gel) +e ⁻ = MnO(OH) _(s) +
Electrolyte		Chlorure d'ammonium gélifié : (NH ₄ ⁺ + Cl ⁻) et chlorure de zinc gélifié : (Zn ²⁺ + 2Cl ⁻) (ces composés ioniques étaient appelés, autrefois, sel)	Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (Potasse) : (K ⁺ + OH ⁻) (le potassium étant un métal alcalin)
Milieu		Acide	Basique
Réaction d'oxydoréduction ayant lieu au sein de la pile			

- 3) Expliquer pour quelle raison une pile ne débite plus de courant au bout d'une certaine durée d'utilisation.
- 4) Expliquer pourquoi, il peut arriver qu'une pile saline coule après une certaine durée d'utilisation alors qu'une pile alcaline reste parfaitement étanche.
- 5) Pourquoi qualifie-t-on les piles Leclanché de piles salines ?
- 6) Pourquoi qualifie-t-on les piles Mallory de piles alcalines ?
- 7) Peut-on réutiliser une pile utilisée ? Que fait-il faire avec cette pile utilisée ?

II. Fonctionnement d'une pile

- Une pile est constituée de :
- deux demi-piles dans deux compartiments.
 - un couple oxydant/réducteur dans chaque compartiment.
 - deux bornes réalisées par deux lames métalliques.
 - un pont salin qui assure la conduction du courant entre chaque demi-pile

Étude qualitative et quantitative de la pile Daniell

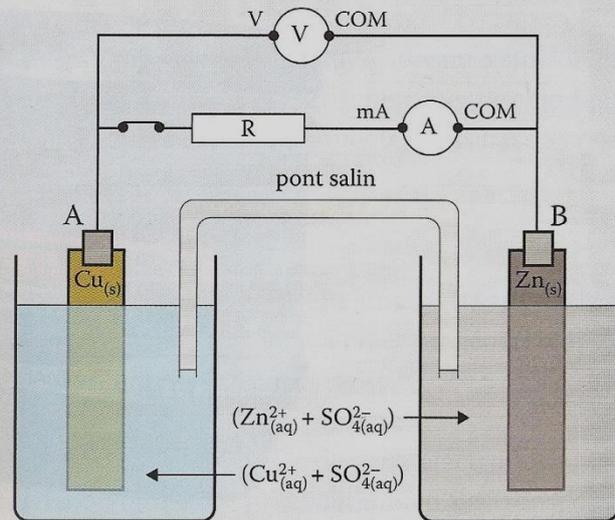
Elle est constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$) et d'une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$), constituant chacune une demi-pile.

La concentration de chacune des solutions est de $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le volume est $V = 100 \text{ mL}$.

Les deux électrodes sont reliées par un pont salin comportant une solution de chlorure de potassium ($\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$).

La tension aux bornes du voltmètre est $U = 1,10 \text{ V}$ lorsque l'interrupteur est ouvert.

Lorsque l'interrupteur est fermé l'intensité traversant la résistance de $R = 33 \Omega$ est $I = 3,3 \times 10^{-2} \text{ A}$.



1^{re} étape : Détermination des bornes de la pile

Le courant circule de la borne + vers la borne - à l'extérieur d'un circuit. La valeur donnée par l'ampèremètre est positive donc l'électrode A est l'électrode positive et l'électrode B est l'électrode négative.

La valeur de la tension mesurée par le voltmètre est positive donc l'électrode A est l'électrode positive et l'électrode B est négative.

2^e étape : Équations aux bornes des électrodes

Si le sens conventionnel du courant électrique est orienté de la borne positive vers la borne négative alors les électrons circulent de l'électrode négative vers l'électrode positive.

À l'électrode négative, il y a production d'électrons, il se produit une oxydation : c'est l'anode. L'espèce chimique qui peut être oxydée est un réducteur c'est-à-dire le zinc Zn selon la demi-équation électronique $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{ e}^{-}$.

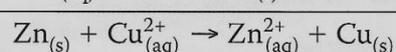
À l'électrode positive, il y a un gain d'électrons, il y a une réduction : c'est la cathode.

L'espèce chimique qui peut être réduite est un oxydant c'est-à-dire les ions cuivre Cu^{2+} selon la demi-équation électronique $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{ e}^{-} = \text{Cu}_{(\text{s})}$.

3^e étape : Détermination de l'équation de fonctionnement de la pile

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

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



4^e étape : Détermination du réactif limitant

Dans notre cas on suppose que les électrodes métalliques possèdent une grande quantité de matière.

Les ions cuivre sont consommés, c'est le réactif limitant.

La quantité d'ions présents dans la solution est $n = C \times V = 0,10 \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol. Cette quantité limitera la réaction.

5^e étape : Quantité d'électrons libérée

D'après la demi-équation électronique $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$, une mole d'ions cuivre consomme 2 moles d'électrons donc $1,0 \times 10^{-2}$ mol d'ions cuivre consomme $n(e^-) = 2 \times 1,0 \times 10^{-2} = 2,0 \times 10^{-2}$ mol d'électrons.

6^e étape : Quantité d'électricité

La quantité d'électricité est calculée avec la relation $Q = n(e^-) \times \mathcal{F}$.

$$Q = 2,0 \times 10^{-2} \times 9,65 \times 10^4 = 1,9 \times 10^3 \text{ C}$$

À partir de la quantité d'électricité, on peut calculer la durée de fonctionnement de la pile

car $Q = I \times t$ donc

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{1,9 \times 10^3}{3,3 \times 10^{-2}} = 5,8 \times 10^4 \text{ s soit environ 16 h}$$

7^e étape : Énergie disponible

L'énergie E disponible de la pile est calculée avec la relation : $E = Q \times U = 1,9 \times 10^3 \times 1,10 = 2,1 \times 10^3 \text{ J}$

ou $Q = I \times t = 3,3 \times 10^{-2} \times 16 = 0,53 \text{ Ah}$

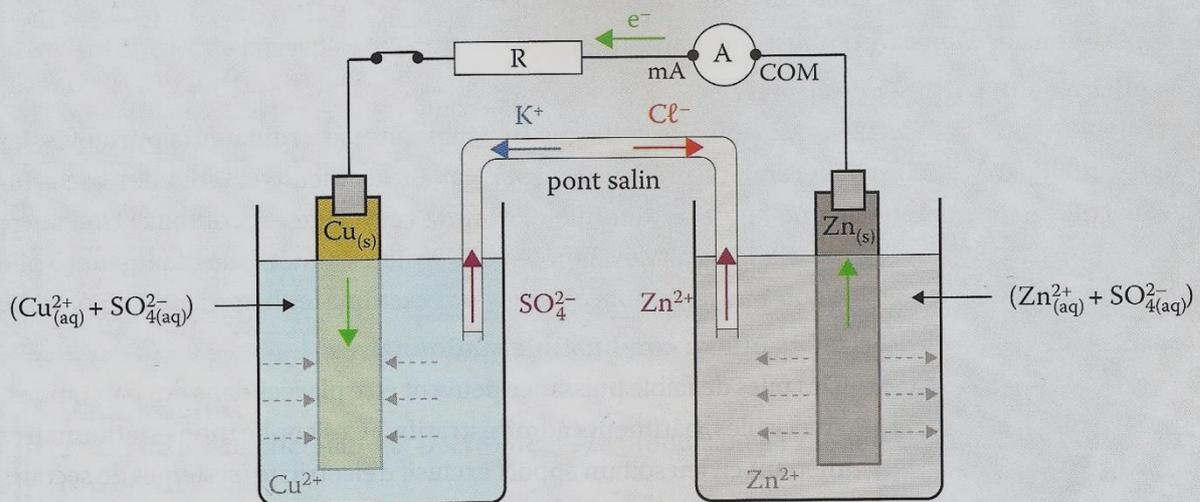
et $E = Q \times U = 0,53 \times 1,10 = 0,58 \text{ Wh}$

8^e étape : Fonctionnement global de la pile

À l'anode, des ions zinc Zn^{2+} sont formés. Il faut que l'électroneutralité de la solution soit respectée. L'excès de charge négative sera compensé par la migration d'ions négatifs (les ions chlorure Cl^-) du pont salin dans la solution ; dans le même temps des ions zinc migrent dans le pont salin.

À la cathode, les ions cuivre Cu^{2+} sont consommés. Afin de respecter l'électroneutralité de la solution, des ions positifs du pont salin (ions potassium K^+) migrent dans la solution. Dans le même temps des ions sulfate SO_4^{2-} migrent dans le pont salin.

Remarque: Le pont salin assure également la fermeture du circuit électrique.

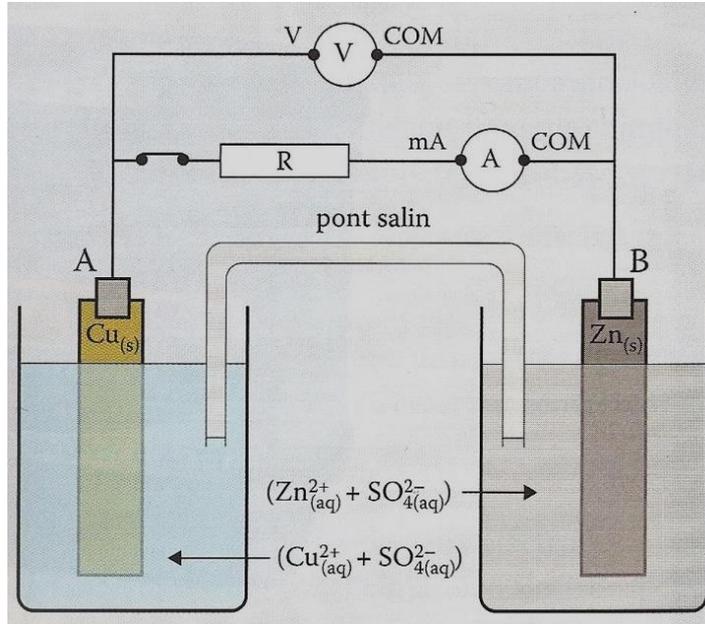


Schématisme du fonctionnement global d'une pile Daniell

Une pile est constitué de :

- deux demi-piles dans deux compartiments.
- un couple oxydant/réducteur dans chaque compartiment.
- deux bornes réalisées par deux lames métalliques.
- un pont salin qui assure la conduction du courant entre chaque demi-pile et leur électroneutralité

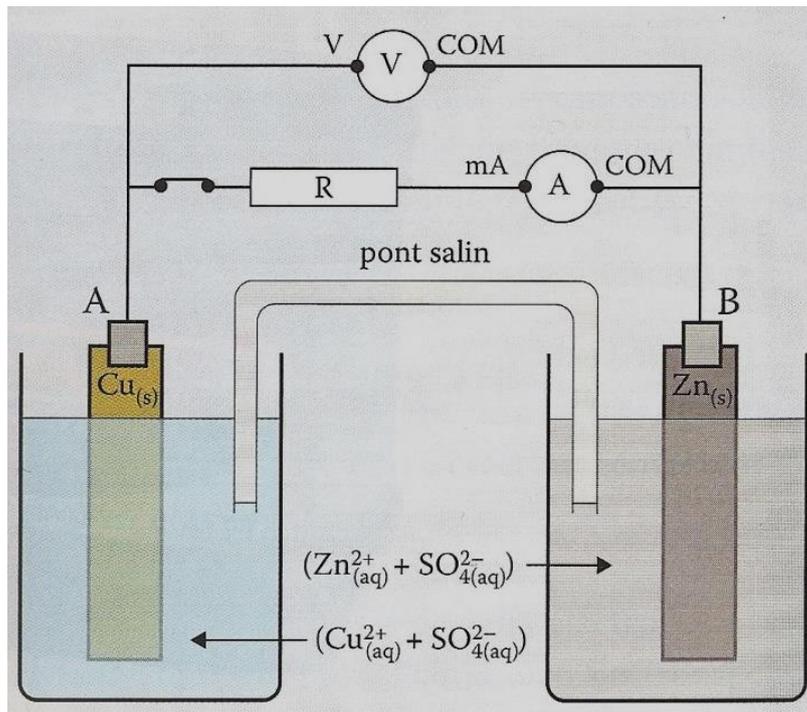
Exemple : la pile Daniell



Une pile est constitué de :

- deux demi-piles dans deux compartiments.
- un couple oxydant/réducteur dans chaque compartiment.
- deux bornes réalisées par deux lames métalliques.
- un pont salin qui assure la conduction du courant entre chaque demi-pile et leur électroneutralité

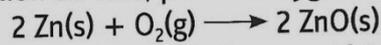
Exemple : la pile Daniell



III. Exercices d'entraînement

Exercice 1 : Pile zinc-air pour appareil auditif

La pile « zinc-air » est une pile bon marché utilisée pour les prothèses auditives et qui possède une énergie massique élevée. La réaction de fonctionnement de la pile correspond à l'oxydation du zinc, par le dioxygène de l'air, en oxyde de zinc :



Une pile utilisée pour un appareil auditif a les caractéristiques suivantes :

Tension : 1,4 V ; *Capacité* : 105 mA·h

La masse de zinc utile représente 60 % de la masse de la pile. On cherche à déterminer la quantité de zinc contenue dans la pile.

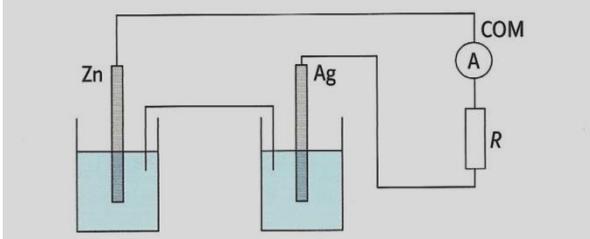
1. La valeur de l'intensité du courant circulant dans l'appareil auditif lors du fonctionnement est de 1,5 mA. Calculer la durée de fonctionnement de la pile. Indiquer au bout de combien de jours il faudra changer la pile. **Méthode 1** ▶
2. Calculer la quantité totale d'électrons échangée n_e . Indiquer pourquoi on peut affirmer que le zinc est le réactif limitant.
3. Le couple du zinc est ZnO/Zn. L'équation avec un électrolyte basique est :

$$2 \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^-$$
Préciser quel est le réducteur. **Méthode 2** ▶
4. Calculer la quantité de zinc consommée. Connaissant la masse molaire du zinc ($M_{(\text{Zn})} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), en déduire la masse m de la pile. **Méthode 3** ▶
5. Calculer l'énergie massique de cette pile.

Donnée : $F = e \cdot N_A = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 : Pile de luxe zinc-argent

Une pile zinc-argent est branchée en série avec une résistance $R = 8,1 \Omega$ et un ampèremètre qui indique $I = -185 \text{ mA}$.



1. Préciser le sens du courant électrique dans la résistance.
2. Indiquer le pôle positif et le pôle négatif de la pile.
3. Calculer la tension U à ses bornes.
4. Les couples mis en jeu sont $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}$. Écrire les équations des réactions se produisant aux électrodes.
5. En déduire l'équation de fonctionnement de la pile.

Exercice 3 : Caractéristique d'une pile saline Leclanché



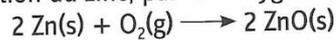
Format : LR20
 Énergie volumique : $0,4 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$
 Pôle + (cathode) : couple $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{MnO}_2\text{H(s)}$
 Pôle - (anode) : couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}$
 Électrolyte acide gélifié
 Masse : 92 g
 Tension à vide : 1,5 V
 Volume : 66 cm^3

1. Écrire les équations d'oxydoréduction qui ont lieu aux électrodes.
2. En déduire l'équation de fonctionnement de la pile.
3. Calculer la quantité d'énergie W disponible lorsque la pile est neuve.
4. En déduire la capacité Q de cette pile.
5. Indiquer l'avantage de cette pile « sèche » par rapport aux premières piles.

ÉNONCÉ

Pile zinc-air pour appareil auditif

La pile « zinc-air » est une pile bon marché utilisée pour les prothèses auditives et qui possède une énergie massique élevée. La réaction de fonctionnement de la pile correspond à l'oxydation du zinc, par le dioxygène de l'air, en oxyde de zinc :



Une pile utilisée pour un appareil auditif a les caractéristiques suivantes :

$$\text{Tension : } 1,4 \text{ V ; Capacité : } 105 \text{ mA}\cdot\text{h}$$

La masse de zinc utile représente 60 % de la masse de la pile. On cherche à déterminer la quantité de zinc contenue dans la pile.

1. La valeur de l'intensité du courant circulant dans l'appareil auditif lors du fonctionnement est de 1,5 mA. Calculer la durée de fonctionnement de la pile. Indiquer au bout de combien de jours il faudra changer la pile. **Méthode 1** ▶
2. Calculer la quantité totale d'électrons échangée n_e . Indiquer pourquoi on peut affirmer que le zinc est le réactif limitant.
3. Le couple du zinc est ZnO/Zn. L'équation avec un électrolyte basique est :

$$2 \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^-$$
Préciser quel est le réducteur. **Méthode 2** ▶
4. Calculer la quantité de zinc consommée. Connaissant la masse molaire du zinc ($M_{(\text{Zn})} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), en déduire la masse m de la pile. **Méthode 3** ▶
5. Calculer l'énergie massique de cette pile.

$$\text{Donnée : } F = e \cdot N_A = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

SOLUTION

1. On obtient $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{105}{1,5} = 70 \text{ h}$. Si l'on tient compte de la durée de fonctionnement par jour (environ 16 h pour 8 h de sommeil), on devra changer la pile durant le 5^e jour (4,3 jours de fonctionnement). **Conseil 1** ▶
2. La quantité d'électrons échangée est : $n_e = \frac{Q}{e \cdot N_A}$. On obtient :
 $n_e = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$. **Conseil 1** ▶.
Le dioxygène de l'air est en quantité « illimitée », le réactif limitant est donc le zinc.
3. Le réducteur est le zinc : il cède ses électrons.

	$2 \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^-$				
	n (en mol)	n (en mol)	n (en mol)	n (en mol)	n (en mol)
État initial	Excès	n_{Zn}^i	0	Solvant	0
État au cours de la transformation x	/	$n_{\text{Zn}}^i - x$	x	/	$2x$
État final x_{max}	/	$n_{\text{Zn}}^i - x_{\text{max}}$	x_{max}	/	$2x_{\text{max}}$

D'après le tableau d'avancement, la quantité de zinc consommée est :

$$x_{\text{max}} = n_{(\text{Zn})} = \frac{n_e}{2}, \text{ soit } 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La masse correspondante est : $m_{(\text{Zn})} = M_{(\text{Zn})} \cdot n_{(\text{Zn})} = 0,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cela représente 60 % de la masse totale de la pile, donc $m = 0,21 \text{ g}$.

5. On détermine l'énergie contenue dans la pile, produit de la charge et de la tension : $E = 530 \text{ J}$. L'énergie massique correspondante est de 2,5 kJ/g. **Conseil 1** ▶



Méthode 1

La durée de fonctionnement est le quotient de la capacité de la pile (charge maximale pouvant circuler) par la valeur du courant : $\Delta t = \frac{Q}{I}$.

Méthode 2

L'oxydant est du côté des électrons dans une équation électronique. Un couple est toujours donné dans l'ordre oxydant/réducteur.

Méthode 3

On dresse un tableau d'avancement pour l'équation liant l'espèce limitante (ici le Zn(s)) et les électrons échangés.

Conseil 1

Attention, les unités doivent être compatibles.