

Historique

Est-il besoin de rappeler que le générateur électrochimique fut la seule méthode commode de production de courant pendant la période 1800-1875 avant la mise en service de la “ machine dynamo-électrique ” inventée par Zénobe Gramme en 1872 ? On doit notamment à leur utilisation la découverte de plusieurs éléments par électrolyse, des expériences en faveur de la théorie atomique, la découverte des lois de l'électricité et de l'électromagnétisme puis la mise en service du télégraphe et le développement industriel des traitements électrochimiques de surface (galvanoplastie, dorure, argenture...)

Ce fut Volta qui publia en 1800 que l'association de deux métaux différents et d'un conducteur de seconde espèce (un électrolyte) produisait du fluide électrique et que la mise en série (empilement) de tels générateurs augmentait la force du fluide électrique. De 1800 à 1835, la majeure partie des piles était constituée par le couple zinc - argent ou zinc - cuivre en milieu légèrement acide. Le fonctionnement de ces piles était rapidement limité par des phénomènes de “ polarisation ” aux électrodes. Il fallut attendre les travaux de Faraday qui publia en 1833 les lois de l'électrolyse pour que les savants de l'époque puissent concevoir des piles “ impolarisables ”. Le point de départ fut donné par Antoine Becquerel en 1829 “ la pile porte avec elle la cause des diminutions qu'éprouve continuellement l'intensité du courant électrique, car dès l'instant qu'elle fonctionne, il s'opère des décompositions et des transports de substances qui polarisent les plaques de façon à produire des courants en sens inverse du premier : l'art consiste à dissoudre les dépôts à mesure qu'ils se forment avec des liquides convenablement placés ”.

Dans son mémoire A. Becquerel présentait la première pile impolarisable constituée par une lame de cuivre plongeant dans une solution de nitrate de cuivre et par une lame de zinc plongeant dans une solution de nitrate de zinc, les deux solutions étant séparées par une baudruche. Cette pile fut transformée en 1836 par John F. Daniell qui lui donna une forme cylindrique et utilisa un séparateur en porcelaine poreuse avec des solutions de sulfate. En 1839 William R Grove découvrit le principe de la pile à combustible hydrogène oxygène et présenta à l'Académie des sciences de Paris une pile de petites dimensions capable de fournir des intensités supérieures à celles de toutes les piles connues à l'époque. Les compartiments séparés par de la porcelaine poreuse étaient constitués d'une lame de zinc amalgamé plongeant dans de l'acide sulfurique pour le pôle négatif et d'une lame de platine plongeant dans de l'acide nitrique concentré pour le pôle positif. En 1841, Robert W E Bunsen apporta une amélioration décisive à la pile de Grove en remplaçant le platine par des électrodes de carbone préparées en mélangeant de la poudre de charbon de cornue et du goudron, puis moulées et cuites au four. La pile Bunsen fournissait des courants importants sous 2 volts et fut largement utilisée dans l'industrie jusqu'en 1875, malgré l'émission désagréable de vapeurs nitreuses produites par la réduction de l'acide nitrique. La pile de Bunsen était en quelque sorte une pile à combustible car ses constituants, produits industriels relativement bon marché, étaient remplacés après consommation. En 1859, Gaston Planté réalisa le premier accumulateur électrochimique pratique à base de plomb et d'acide sulfurique, destiné à l'époque à agir comme transformateur de puissance ou de tension. En 1868, Georges Leclanché breveta l'utilisation d'un dépolarisant solide : le bioxyde de manganèse. Un autre modèle de pile à dépolarisant solide fut introduit en 1882 par Lalande et Chaperon utilisant une solution de potasse comme électrolyte, du zinc amalgamé à la négative et de l'oxyde de cuivre à la positive. Ce système était rechargeable et constitua le point de départ des générateurs alcalins mis au point en 1902 par Waldemar Jungner en compétition avec Thomas Edison.

Les piles à anode de lithium apparurent en 1960. Après plus de 10 ans de recherches mondiales, ce fut le japonais Sony qui introduisit le premier sur le marché en 1990 l'accumulateur lithium ion. L'accumulateur Ni -MH est commercialisé depuis 1990.



*Extraits de la conférence de J.F. Fauvarque (Production et stockage électrochimiques de l'énergie électrique).
Ecole d'été de physique 2001*

Texte complet : http://e2phy.in2p3.fr/2001/liste_crp.html

Alessandro Volta



C'est à Alessandro Volta que l'on doit l'invention de la première pile électrochimique. Alessandro Volta est né à Côme, Italie, le 18 février 1745. Volta est considéré comme étant un des pionniers de l'étude de l'électricité. Vers l'âge de 13 ans, il est déjà un élève très brillant. Ce n'est qu'en 1775 que Volta entreprend ses premiers travaux portant sur l'électricité. Tout d'abord, il invente l'électrophorèse, instrument permettant de générer de l'électricité statique. Il invente aussi l'électroscope qui permet de déceler des différences de potentiel. Plus tard on désigna les différences de potentiel sous le nom de Volt, en son honneur. En 1775, il découvre un nouveau gaz, soit le méthane (CH₄). Grâce à ses découvertes et inventions, Volta gagne de l'importance au point de vue scientifique. Il fait alors la rencontre de plusieurs personnages importants. En 1778, il est nommé professeur de physique à l'Université de Pavie. Une autre de ses grandes découvertes est l'électromètre qui permet de déceler l'électricité atmosphérique. Ensuite, Volta fait des recherches sur les réactions entre différents métaux. A la même époque, un autre scientifique, Luigi Galvani fait une observation étonnante : il observe que la cuisse d'une grenouille en attente d'expérience, simplement posée sur la table en fer d'une terrasse, se contracte brusquement lorsque le crochet de cuivre enfoncé dans son nerf crural est mis en contact avec un des barreaux de fer du balcon. Au début, Galvani soupçonne l'électricité

atmosphérique de jouer un rôle dans cette contraction, mais il rejette vite cette hypothèse. En effet, par une même expérience, mais cette fois-ci faite en laboratoire, la cuisse se contracte toujours, et ce, chaque fois que le nerf et le muscle sont reliés par un arc formé de deux métaux différents. Galvani pense alors que la contraction est due à l'électricité qui existe en permanence dans le muscle : l'électricité animale. Volta répète les expériences de Galvani et remarque que le muscle de la grenouille ne joue pas un rôle aussi important ; il suffit de mettre en place l'arc formé de fer et de cuivre pour observer des contractions. Il acquiert ensuite la conviction que ces expériences ne prouvent pas l'existence d'une électricité animale, mais bien d'une électricité métallique. S'ensuit alors une

lutte chevronnée entre les galvanistes et les voltaïstes. Mais à chaque expérience de Galvani, Volta riposte par une contre expérience. Il soutient que le seul contact de deux métaux différents crée de l'électricité. Il a même réussi à prouver en partie sa conjecture. À l'aide de son électromètre il parvient à détecter une faible charge sur un disque de cuivre simplement mis en contact avec un disque de zinc. Vers 1800, les nombreuses investigations de Volta portent fruit et il développe la première pile électrochimique. Lors de ses expériences précédentes, Volta avait remarqué que le contact de deux plaques de métal (zinc et cuivre) produisait de l'énergie lorsqu'elles étaient réunies par le liquide corporel (l'électrolyte) de la grenouille. Lors de la fabrication de sa première pile, Volta empila alternativement un disque de zinc, un carton imbibé d'eau salée (saumure) et un disque d'argent. Cette pile conduisait et induisait un courant et constitua une des découvertes les plus importantes dans l'étude de l'électricité. On pensait alors que cette pile durerait indéfiniment sans que l'on ait besoin de la recharger. Cette conjecture était bien entendu fautive car les réactions chimiques qui ont lieu dans la pile électrochimique ne peuvent pas se produire indéfiniment. Volta croyait aussi que c'était seulement la tension de contact entre deux métaux différents qui étaient à l'origine du courant. En effet, celle-ci existe, mais elle est très faible. En réalité, dans une pile électrochimique, ce sont les réactions chimiques entre les métaux et la solution dans laquelle ils baignent qui sont à l'origine de la circulation du courant... On venait d'inventer la première pile, mais on ne connaissait pourtant pas encore l'ensemble des phénomènes chimiques qui contribuaient à son fonctionnement...

Alessandro Volta présente sa pile à Napoléon Bonaparte



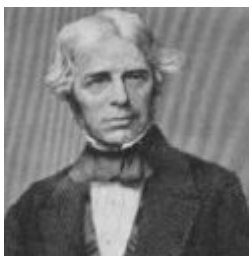
En 1796, la cinquantaine juste dépassée, le professeur de physique expérimentale de Pavie, Alessandro Volta, possédait tout ce qu'il fallait pour construire la pile électrique à laquelle son nom reste attaché et qu'il ne devrait pas être besoin de décrire tant elle est utilisée par tous aujourd'hui. Elle ne fut pourtant connue qu'en 1800 par une lettre à Joseph Banks, secrétaire de la Royal Society de Londres dont Volta était membre depuis 1791, mais aussi par le voyage que Volta fit à Paris, en compagnie de son collègue chimiste Brugnatelli. Ce voyage n'avait officiellement pour but que de remercier le Premier consul d'avoir rouvert l'Université de Pavie dans le cadre de la République Cisalpine. Mais la pile changea complètement le déroulement du voyage. Et Napoléon, certes membre de l'Académie des sciences depuis trois années, assista personnellement aux démonstrations faites par Volta : production de fortes décharges et clou du spectacle, décomposition de l'eau sous l'action de la pile. Une médaille

d'or lui fut offerte, sur recommandation de la commission académique ad hoc sur le galvanisme. L'électricité galvanique et l'électricité des machines usuelles étaient reconnues identiques : Volta rencontra tout le "gratin" scientifique de la capitale française et exhiba ses résultats. À cette époque, les savants faisaient partie du "Tout Paris", et il n'y avait pas que Napoléon pour dire que la pile inaugurerait une nouvelle ère.

Napoléon fit de Volta un comte et lui procura une pension qui fut régulièrement versée.

Volta n'était pas intéressé par les conséquences chimiques de la pile, qui conduisirent les Anglais à isoler de nouveaux corps comme le potassium et le sodium ; il ne participa pas du tout aux conséquences électrodynamiques avec Oersted, Ohm et Ampère dans les années vingt, et ne prévoyait pas les conséquences électrotechniques qui changèrent le monde avec le moteur électrique. Alors qu'il est un homme du siècle précédent, en un sens conservateur jusque dans ses explications et affichant des convictions religieuses à la différence de ses collègues parisiens, Volta est surtout réglé par et sur ses propres idées et, de ce fait, peut incarner le génie de la science romantique.

Jean Dhombres
directeur d'études à l'École des hautes études en sciences sociales



Faraday et les lois de l'électrolyse

Les électrochimistes, en ce premier tiers de XIX^e siècle, étaient encore préoccupés par le problème de l'identité entre électricité "commune", électricité "animale" et électricité "voltaïque". C'était là un héritage du XVIII^e siècle qui connaissait les deux premières, mais les travaux de Volta et la découverte de la pile électrochimique étaient venus compliquer ce sujet et poser des questions nouvelles aux savants. Certes, l'idée de l'identité entre ces différents types d'électricité avait bien été suggérée, mais les débats étaient loin d'être clos. Ainsi, comme le rapporte Faraday, la validité des expériences de Wollaston (1801), qui tendaient à prouver l'identité entre électricité animale et électricité voltaïque, avait été mise en doute. Dans un de ses derniers travaux, consacré à la torpille (1829), Davy défendait que l'électricité animale possédait un

caractère spécifique : "elle ne réside seulement que dans les conducteurs imparfaits formant les organes des animaux vivants".

Ce fut autour des années 1832-1833 que les travaux de Faraday permirent d'établir l'identité des électricités issues de différentes sources. Ces travaux furent poursuivis par l'étude des électrolytes, puis par l'établissement des lois s'y rapportant.

Mais penchons nous tout d'abord un peu sur la vie et l'œuvre de ce savant britannique.

D'origine modeste, Michael Faraday est un parfait autodidacte. À 14 ans, il quitte l'école et se fait engager comme coursier dans une librairie de son village. Là, il dévore toutes sortes de livres qui lui passent entre les mains. En 1812, un membre de la Royal Institution, client de son patron, le remarque et lui permet de suivre les cours du chimiste et physicien Humphry Davy. Celui-ci se prend vite d'affection pour le jeune Faraday et l'engage dès 1813 comme assistant scientifique. Pendant deux années, les deux chercheurs parcourent ensemble la France et l'Italie et rencontrent de nombreux savants, notamment Ampère. En 1821, Faraday est engagé comme superintendant à la Royal Institution et se marie à la fille d'un orfèvre londonien, Sarah Barnard. Il entre à la Société

royale de Londres en 1824, devient directeur de laboratoire un an plus tard et est nommé professeur de chimie en 1833. En 1844, l'Académie des sciences de Paris l'accueille pour succéder à Dalton parmi ses associés étrangers. Les travaux que Faraday publie à partir de 1816 le font rapidement connaître. Dès 1821, il entreprend des recherches d'électromagnétisme et élabore un circuit tournant sous l'action d'aimants permanents, principe du moteur électrique. En 1831, il découvre l'induction électromagnétique qui permettra la construction des dynamos. En 1833, il établit la théorie de l'électrolyse (des mots "électrode" et "ions") dont les lois ont conservé son nom. Puis il se tourne vers l'électrostatique et définit, en 1846, le pouvoir inducteur spécifique. Il travaille également sur le phénomène d'électroluminescence, le diamagnétisme et l'action d'un champ magnétique sur la lumière polarisée. Tous ces travaux, Faraday les effectue seul, repoussant toutes les charges et honneurs qu'on ne cesse de lui proposer. Il meurt en 1867 dans la maison que la Reine Victoria avait mise à sa disposition.

Identité entre les différents types d'électricité

Faraday aborda ce problème par une étude bibliographique soignée et critique concernant, en particulier, les expériences de John Walsh (1773), de Jan Ingenhousz (1775), de Cavendish (1776) et de Davy (1829). Il en conclut : "Aucun doute ne subsiste en mon esprit quant à l'identité de l'électricité de la torpille avec l'électricité commune et l'électricité voltaïque". En fait les différentes électricités ne pouvaient se distinguer que par la tension et l'intensité des courants.

Deux passages particulièrement importants peuvent être relevés dans le journal de Faraday :

"Quand la décomposition électrochimique a lieu, il y a de fortes raisons de croire que la quantité de matière décomposée n'est pas proportionnelle à l'intensité, mais à la quantité d'électricité qui est passée...", et un peu plus loin : "Il ne peut y avoir maintenant aucun doute que l'électricité voltaïque et l'électricité commune ont des pouvoirs de décomposition chimique, de nature semblable et gouvernés par les mêmes règles". Ce fut donc au cours de ces travaux tendant à prouver que tous les types d'électricité étaient essentiellement de même nature, que l'on vit apparaître la notion de "quantité d'électricité".

La décomposition électrochimique

Un savant aussi passionné que Faraday ne pouvait pas rester indifférent devant l'extraordinaire puissance du courant électrique qui pouvait détruire des substances, en créer de nouvelles et fabriquer des gaz à partir d'une solution. On comprend alors que Faraday ait pu écrire que "l'extrême beauté et la valeur des décompositions électrochimiques ont conféré à ce pouvoir que possède la pile voltaïque d'en être la cause, un intérêt qui surpasse celui de n'importe laquelle de ses autres propriétés...". Il avait l'intuition qu'une fois expliqués les phénomènes de décomposition électrochimique, la porte serait ouverte vers de nouvelles et fructueuses trouvailles : en effet, comment pouvait s'effectuer "la séparation d'une substance décomposable", comment des substances nouvelles pouvaient-elles apparaître aux pôles d'une pile, quelles lois encore inconnues régissaient ces phénomènes ?

C'est en décembre 1833 qu'il en arrive à la formulation des célèbres lois sur l'électrolyse auxquelles son nom reste attaché.

Faraday, commence par mettre de l'ordre dans la terminologie :

"Les pôles sont seulement les portes ou les chemins par lesquels passe le courant électrique pour entrer ou sortir du corps qui se décompose". Faraday préfère utiliser le terme électrode qui lui semble plus général. En se référant au magnétisme terrestre, il introduit les termes anodes (du grec "montée") et cathode ("descente"), faisant ainsi un lien avec le sens du courant qui traverse le corps subissant la décomposition électrochimique. L'anode est la surface par laquelle entre le courant électrique, c'est-à-dire l'extrémité négative du composé qui se décompose, la cathode celle par laquelle le courant quitte le composé en cours de décomposition. Les corps décomposés par le courant électrique sont désormais désignés par le mot électrolyte ("délié"). Il en résultait que l'eau elle-même doit être alors considérée comme un électrolyte, puisque décomposable par le courant électrique. On comprend ainsi l'origine de tous les autres termes qui en dérivent : électrolyse (c'est l'action qui consiste à décomposer électrochimiquement un corps), anion (ion qui "remonte"), cation ("ion qui descend"), tous deux dérivés du mot ion ("allant"). Le cation se déplace, dans ces conditions, vers la cathode, et l'anion vers l'anode.

A la suite d'expériences soignées, Faraday énonce la loi des équivalents électrochimiques : "Les nombres représentant les proportions dans lesquelles les éléments sont formés sont appelés équivalents électrochimiques. Ainsi l'oxygène, le chlore, l'iode, le plomb, l'étain ... sont des ions : les trois premiers sont des anions, les deux métaux des cations, et 1, 8, 36, 125, 104, 58 sont leurs équivalents électrochimiques qui coïncident avec les équivalents ordinaires..." : lorsqu'un composé peut être électrolysé, il faut une quantité constante de courant (96 490 C) pour recueillir le poids équivalent (ou «équivalent électrochimique», ou «valence-gramme») de l'élément qui constitue le cation ou l'anion.

*D'après Pierre BIANCO (De la pile de Volta à la conquête de l'espace : deux siècles d'électrochimie)
Publications de l'Université de Provence*

Questions :

1. Volta souhaitait appeler son appareil : "organe électrique artificiel" (référence au poisson torpille qui peut produire des décharges électriques). Pourquoi la postérité l'a-t-il désigné sous le nom de "pile" ?
2. Un élément de pile Volta zinc / eau salée / argent a une f.é.m. de l'ordre de 1V. La pile présentait par Volta comprenait 20 de ces éléments. Proposer un schéma électrique simplifié de la pile de Volta et calculer sa f.é.m.
3. Quelles peuvent être les couples d'oxydoréduction qui interviennent dans une pile de type Volta avec électrolyte acide ?
4. Expliquer pourquoi la découverte de Volta a eu une grande importance théorique et pratique.
5. Expliquer pourquoi les scientifiques de l'époque ont longtemps distingué deux types d'électricité.
6. "Quand la décomposition électrochimique a lieu, il y a de fortes raisons de croire que la quantité de matière décomposée n'est pas proportionnelle à l'intensité, mais à la quantité d'électricité qui est passée...". Commenter.
7. La définition que donne Faraday des ions correspond-elle à celle que vous connaissez ?
8. Essayer d'exprimer la loi sur les équivalents électrochimiques de Faraday sous forme d'une relation littérale.