

LES PILES ÉLECTRO-CHIMIQUES

LES PREMIERS GÉNÉRATEURS DE COURANT - LA PILE DE BAGDAD ?

Au milieu du siècle dernier, l'idée que la pile électrochimique était l'invention du savant Volta était assez universellement admise.

Personne ne soupçonnait alors que de tels dispositifs auraient pu exister plus tôt et auraient été utilisés par l'homme au cours de civilisations antérieures. Les grecs, les romains n'ont semble-t-il pas laissé d'information sur de tels appareils.



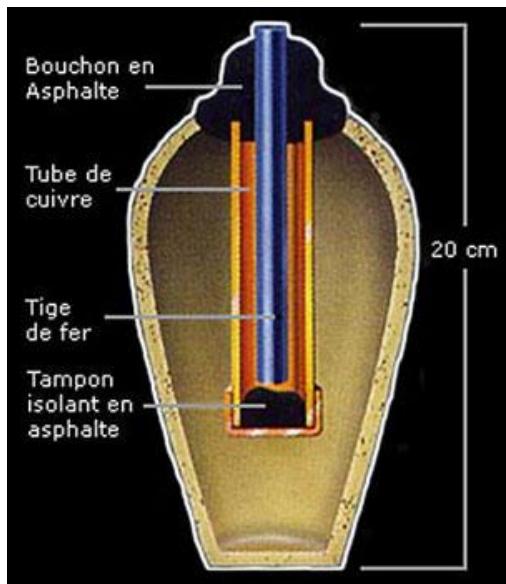
En 1936, les fouilles archéologiques d'une nécropole au sud-est de Bagdad mettent au jour une curieuse poterie, parmi plusieurs centaines d'objets, verreries, figurines de terre, tablettes gravées, etc. que l'on peut dater de la période parthe entre le premier siècle avant et le premier siècle après Jésus-Christ.

Des vases semblables seront trouvés dans la zone de Khujut Rabu, là où se trouvaient les cités anciennes de Ctesiphon et Seleucia, construites sur les 2 rives du Tigre, creuset de la civilisation Parthes, descendants des Scythes.

De ces deux cités pillées par les arabes au 7^{ème} siècles pour bâtir Bagdad, ne reste visible aujourd'hui que la grande arche Taq-i Kisra dans la ville irakienne actuelle de Salman Pak.

Mais la ville de Ctesiphon, qui couvrait une surface 4 fois plus grande que Rome à l'époque de son apogée, était une ville très riche où travaillaient de nombreux bijoutiers et orfèvres.

Deux ans plus tard, en 1938, un archéologue autrichien, le Dr Wilhelm König, redécouvre une de ces poteries qui dormait au fond d'une cave du musée de Bagdad.



Il s'agit de petits vases en terre cuite d'une vingtaine de centimètres de hauteur sur environ 7,5 centimètres de diamètre. Une tige métallique, sans doute du fer, dépasse du haut du col de la poterie. Après avoir enlevé le bouchon enrobé de bitume (sans doute du "Bitume de Judée" que les peuples sumériens ramassaient sur les bords de la Mer Morte) qui maintenait cette tige, il découvre qu'elle descend profondément dans le vase et est entourée par un cylindre de métal recouvert d'une couche d'oxyde bleuté qui laisse supposer que le matériau contient des composés cuivreux et argentiques. Ce cylindre est isolé de la tige à sa base par un tampon en bitume.

König estime que ces objets pourraient avoir 2 000 ans et il publie, vers 1940, un article sur le sujet dans lequel il émet l'hypothèse que ces objets pourraient être des piles électriques.

Il appuie cette idée sur l'observation d'une technique rudimentaire de galvanoplastie, utilisée à son époque par les orfèvres de Bagdad (mais aussi d'autres pays) pour dorer les bijoux, et à laquelle il attribue, à tort, une origine très ancienne.

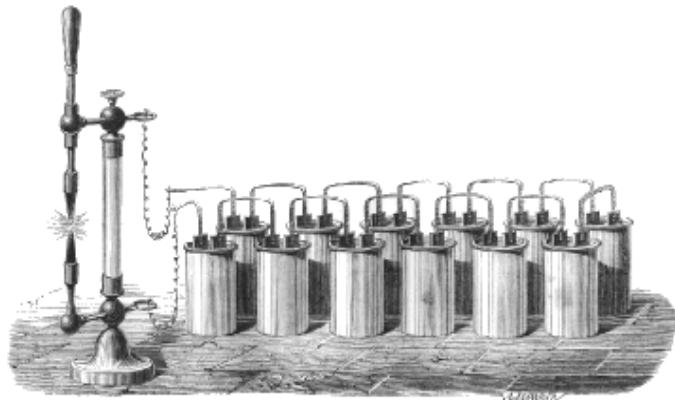
Il faudra attendre la fin des hostilités pour que les archéologues et les savants s'intéressent à nouveau à ces vases mystérieux.

Willard F. M. Gray du General Electric High Voltage Laboratory de Pittsfield, dans le Massachusetts et d'autres spécialistes qui ont examiné ces objets partagent eux aussi l'idée qu'il devrait s'agir de piles électriques.

En utilisant du vinaigre issu de jus de raisin comme électrolyte ces savants ont effectivement obtenu avec ces vases un courant électrique, de l'ordre de 0,5 et 1,5 volts, montrant ainsi que ces objets jusque là mystérieux pouvaient bel et bien être des piles électriques au sens où nous l'entendons aujourd'hui.

Le **Dr. Arne Eggebrecht**, chercheur allemand reprit l'idée que ces piles étaient utilisées par les bijoutiers de l'époque pour recouvrir d'or ou d'argent des objets en cuivre et qu'ils auraient ainsi découvert la **galvanoplastie** bien avant les années 1830, date à laquelle cette technique va être développée dans les pays industriels.

LA PILE DE VOLTA



Les premiers générateurs électrochimiques utilisés pour faire des expériences scientifiques au cours du 18^{ème} siècle, étaient dérivées de la [pile de Volta](#).

L'image ci-contre qui date des années 1870, montre une batterie de piles élémentaires composées d'électrodes cuivre/zinc dans une solution d'eau acidulée.

Le courant est extrait à l'aide de 2 fils de cuivre appelés à l'époque "rhéophores" mot tiré du grec et qui signifie "porte-courant".

Ce terme a aujourd'hui complètement disparu de notre vocabulaire.

MODIFICATIONS APPORTÉES À LA PILE DE VOLTA

Différentes améliorations ont été apportées à la pile de Volta. Le nombre des inventions étant très grand, seules quelques solutions parmi les plus représentatives sont décrites ici :

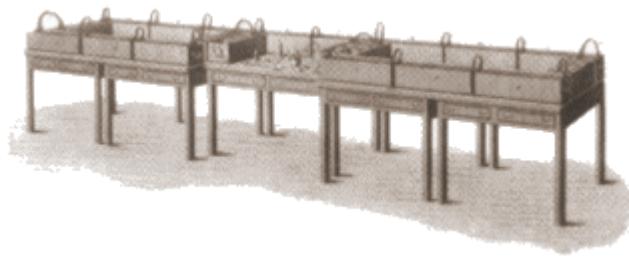
Pile à auge (1801)



Dans la pile à auge due à [CRUIKSHANK](#), les lames de zinc et de cuivre sont disposées verticalement dans un bac à parois isolantes rempli d'eau acidulée (on disait au XIX^{ème} siècle de l'eau **aiguisée** d'acide sulfurique).

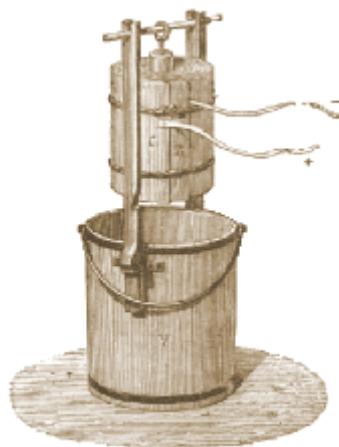
Une telle pile constituée de [200 auges](#) et de 2 000 couples avait été acquise en 1813 par l'institut Royal de Londres à la suite d'une souscription .

C'est grâce à cette pile que **DAVY** et **FARADAY** purent réaliser leurs expériences en électrochimie.



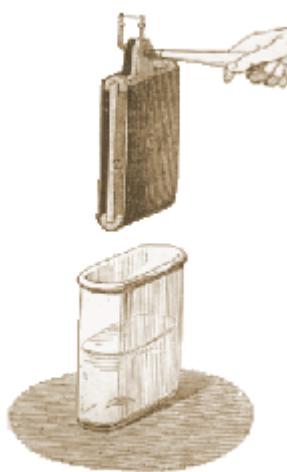
A la demande explicite de l'Empereur Napoléon Bonaparte, une [pile du même type](#) fut réalisée à l'Ecole Polytechnique. Elle fut utilisée par de nombreux savants et par Ampère lui-même pour des expérimentations scientifiques.

Pile en hélice (1819)



Dans la pile en hélice imaginée par le chimiste américain Robert HARE (1781-1858), les lames de cuivre et de zinc, séparée par des lanières de drap, sont enroulées et placées dans un récipient plein d'eau acidulée.

Pile de Wollaston (1815)



Afin de retarder la polarisation de la pile voltaïque, la chimiste anglais William Hyde [WOLLASTON](#) (1766-1828) proposa une solution dans laquelle l'électrode de cuivre entoure l'électrode de zinc.

De cette façon, la surface de l'électrode est doublée et le fonctionnement de la pile est prolongé.

Plusieurs éléments sont montés en série pour obtenir la tension désirée.

D'autres solutions ont été proposées telle la pile de MÜNCH qui est une variante de la pile de Wollaston dans laquelle les lames de cuivre sont pliées en U dans le sens vertical et viennent s'intercaler entre les lames de zinc.

Mais la pile de Volta et ses dérivées présentent toutes l'inconvénient de se polariser rapidement et de s'arrêter de fonctionner.

D'autres types de piles ont été inventés qui peuvent se classer en deux familles principales :

- Les **piles impolarisables** dans lesquelles le passage du courant ne modifie pas la nature des contacts électrochimiques,
- Les **piles à dépolarisant** dans lesquelles l'hydrogène qui se forme au pôle positif doit être réduit par l'oxygène sous peine de voir la pile cesser de fonctionner (polarisation).

Les piles actuelles font presque toutes partie de cette deuxième famille.

LES PILES IMPOLARISABLES

Pile au bichromate de potassium

Les piles au bichromate (ou dichromate pour les puristes) constituent une première grande famille de piles.

L'ancêtre de ces piles était la pile au **bichromate** à 2 liquides de FULLER

Pile bouteille ou de GRENET



Cliquez pour agrandir

La pile au **bichromate** développée par [POGGENDORFF](#) (1842) ou sa variante dite **pile de GRENET** est composée d'un seul électrolyte.

Dans cette pile, l'électrode en zinc amalgamé est mobile et est introduite dans l'électrolyte au moment de l'emploi. Elle est ensuite relevée à la main pour éviter une corrosion du métal.



La pile brevetée par le [Dr A. Vincent](#) était une variante de la pile de Grenet qui était équipée d'un syphon latéral qui permettait de remplacer l'électrolyte au fur et à mesure de son usure pendant le fonctionnement de la pile.

On trouvait dans le commerce des piles de différentes tailles suivant les applications à alimenter.

Les plus petites piles que l'on retrouve avaient un volume d'environ 1/4 de litre et les plus grosses pouvaient avoir une hauteur de plus de 30 cm et contenir plusieurs litres d'électrolyte.



$K_2Cr_2O_7$
bichromate de potassium

Ce sont aujourd'hui de beaux objets de collection.

ATTENTION : le bichromate de potassium utilisé en solution pour préparer l'électrolyte de ces piles est un produit fortement toxique et polluant.

De couleur rouge, comme on le voit sur la photo ci-contre, il est à manipuler avec précaution et laisse des taches indélébiles sur les vêtements.

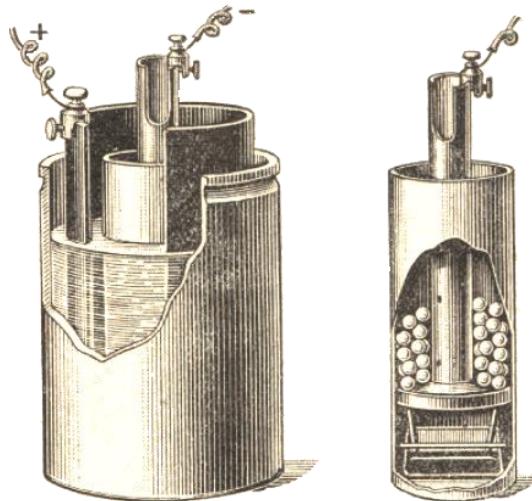
La pile au bichromate a ainsi été longtemps considérée comme une excellente pile de laboratoire pour sa puissance et sa tension élevée (fem de 2 V), mais elle a été peu utilisée en tant que pile d'usage domestique compte tenu de la toxicité élevée de son électrolyte.

Différents modèles de piles au bichromate à un seul liquide ont été développés pour des applications scientifiques ou industrielles à la fin du 19^{ème} siècle.

La [pile VOISIN et DRONIER](#) est une autre variante de la pile bouteille.

La pile "à treuil" inventée par Gustave TROUVE (1838-1902) constructeur français d'instruments scientifiques en est un autre exemple. Les électrodes de cette pile étaient équipées d'un système de relevage à **manivelle**.

Pile RADIGUET



C'est une pile à deux électrolytes : eau acidulée et bichromate de potassium.

Elle dispose d'un support à amalgamer qui permet de supprimer le relevage de l'électrode en zinc.

Ce dispositif entretient la couche de mercure à la surface du zinc.

De plus il permet d'utiliser des déchets de ce métal (rognures ou billes de zinc) que l'on introduit périodiquement dans la pile comme on met du charbon dans un fourneau.

Une telle pile avec une fem d'environ 2,1 V est capable de débiter plus de 1 Ampère.

Il existe bien d'autres types de piles au bichromate à 2 liquides.

Pile GUIRAUD

C'est une pile à deux électrolytes : eau salée et bichromate de potassium.



Cette pile comporte un vase poreux de diamètre relativement grand qui sépare les deux électrolytes.

Le dépolarisant est à base de bichromate et est mis à l'intérieur du vase poreux. Une électrode en charbon composé d'un faisceau de lames réunies par une pièce spéciale en laiton plonge dans ce liquide.

Le zinc circulaire, non amalgamé, plonge dans une solution de chlorure de sodium (sel marin) à raison de 325 g /l. Il est suspendu par des crochets.

C'était une pile "sans mercure" et déjà écologique pour l'époque ... bien que le bichromate ne soit pas un produit facile à manipuler.

Cette pile était vendue pour ses bonnes caractéristiques de stabilité dans le temps et le prix de revient du courant produit était "5 à 6 fois moins élevé que les autres types de piles" suivant des tests réalisés à l'époque.

Son inventeur avait reçu une médaille d'or au concours de Inventions de Marseille de 1909.

La force électromotrice de cet élément est de 2V.

LES PILES AU SULFATE DE CUIVRE

Elles constituent une autre grande famille de piles à deux liquides : eau acidulée et solution de sulfate de Cuivre.

Cette pile a été imaginée par Becquerel vers 1829.

Un ancêtre de cette pile est sans doute l'**électrotype de Smé** utilisé dans les premiers temps de la galvanoplastie pour déposer du cuivre. Dans ce montage, la pièce à cuvrir est plongée dans une solution de sulfate de cuivre et constitue un des éléments d'un circuit voltaïque qui est refermé sur une électrode de zinc.

Pile Daniell

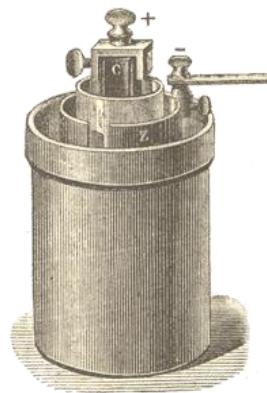
Parmi les piles au sulfates de cuivre, on trouve la pile **DANIELL**(1836) qui a servi longtemps d'étalon de référence compte tenu de sa constance et de sa force électromotrice voisine de 1 Volt.

La **pile DANIELL** comporte un vase poreux (en terre de pipe) qui limite le courant à quelques dixièmes d'ampère.

Dans sa variante, la **pile CARRE**, le vase **poreux** était remplacé par une membrane de parchemin ce qui permettait des débits jusqu'à 15 ampères.

Voir animation : <http://ticedu.fr/downloads/pile.swf>

PILE À DÉPOLARISANT NITRIQUE



Le premier modèle de **pile à dépolarisant nitrique** remonte à 1839 et est dû au physicien William Robert GROVE (1811-1896).

Le pôle négatif de cette pile est constitué, comme pour la pile DANIELL, d'une électrode en zinc.

Le pôle positif est constitué par une électrode de platine plongeant dans une solution d'acide **nitrique** (on disait acide azotique à l'époque).

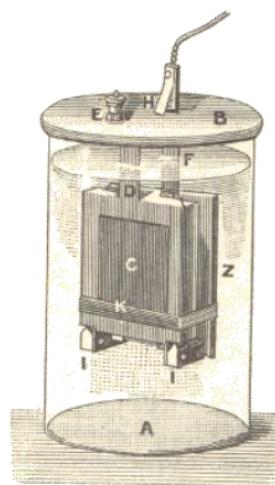
Sa dérivée, la **pile BUNSEN** (1841), diffère au niveau du pôle positif qui est constitué d'un charbon de cornue.

Ces piles dont la force électro-motrice était relativement élevée (1,9 V contre 1,5 pour la pile Leclanché) étaient d'usage incommode du fait d'un dégagement de vapeurs nitreuses **enfonctionnement**.

Différents chercheurs étudièrent la "pile à acide azotique" parmi lesquels on peut citer Henri Adolphe [Archereau](#) (1842), Callan (1847) , Christian [Schönbein](#) (1799-1868) et Hawkins, Alfred Niaudet (1835-1883), Tommasi et enfin [d'Arsonval](#).

LES PILES À DÉPOLARISANT SOLIDE

Pile à oxyde de cuivre de Lalande et Chaperon



Cette pile utilise comme "liquide excitateur" (nous disons électrolyte de nos jours) une solution de potasse à 30 ou 40 %.

Le dépolarisant est de l'oxyde de cuivre qui peut être sous forme de poudre ou de briquette de poudre comprimée.

L'électrode négative est un barreau de **zincamalgamé** et l'électrode positive est un conteneur en acier rempli d'oxyde de cuivre.

Cette pile est d'un fonctionnement remarquable, mais la force électromotrice d'un élément n'est pas très élevée et ne dépasse pas 0,9 V.

En France, cette pile a été produite et commercialisée à partir des années 1885 par différentes entreprises et en particulier par la Société **DE BRANVILLE** et Co à Paris qui fournissait l'Administration des Postes et Télégraphes.

Elle a été produite en grande série, à la même époque, par Edison aux Etats-Unis .

[Cliquer ici](#) pour voir différents modèles de piles américaines.

La pile de Leclanché !

En 1877, Georges **LECLANCHE** (1839-1882) met au point une pile électrique d'usage facile et capable d'un fonctionnement prolongé.

Contrairement à la pile à oxyde de cuivre, cette pile utilise comme dépolarisant du **bioxyde de manganèse - MnO₂**.



Le pôle négatif (-) est constitué par un bâton de zinc amalgamé plongeant dans un électrolyte qui est une solution de **chlorure d'ammonium (NH₄Cl)** dans l'eau - 80 à 100g de sel pour un modèle standard.

Le pôle positif (+) est un barreau de charbon enfermé dans un vase poreux rempli d'un mélange de charbon en poudre et de bioxyde de manganèse (pile de droite).

Ce barreau de charbon est obtenu en cuisant dans un four chauffé au gaz un barreau cru extrudé composé à partir d'une pâte comprenant principalement de la poudre de coke de pétrole ou d'anthracite, mélangée à du **brai** (résidu de distillation de la houille) qui sert de liant.

Une variante consiste à supprimer le vase poreux et à le remplacer par un sac ([**pile à sac**](#) - photo de gauche). Cette conception permettait de diminuer la résistance électrique interne de la pile et d'augmenter le débit (courant) en limitant les pertes de puissance. Ces piles dites à **grand débit** ont été utilisées par l'Administration des PTT au début du 20^{ème} siècle.

La pile dite [**pile à agglomérés**](#) est une autre évolution de la pile Leclanché.

Elle a été produite sous différentes formes en France et en Europe et fabriquée aussi sous licence aux Etats-Unis. La [**pile GONDA**](#) est un exemple de ces productions outre-atlantique de la fin du 19^{ème} siècle.

Voici une [**autre production**](#) de piles Leclanché fabriquées sous licence aux Etats-Unis à la même époque et destinées à un usage dans les Compagnies de télégraphe-téléphone. Bien que sur le modèle présenté, les composants internes soient absents, il s'agit vraisemblablement d'une pile de conception tout à fait similaire à la pile GONDA présentée ci-dessus.



Chaque élément de pile fournit une tension moyenne d'environ 1.25 V (de 1.5 à 1.15 V suivant l'état d'usure de la pile). La résistance interne est de 1.5 à 6 Ohms pour la pile à vase poreux et inférieure à 0.5 Ohms pour la pile à sac ou la pile à agglomérés.

Le débit maximum dépend de la taille de la pile et peut aller jusqu'à plusieurs centaines de mA. La capacité varie de 25 à 60 ampère-heure pour les fabrications commerciales de taille courante.

Les piles ci-contre destinées à des téléphones jouets (Coffret Péricaud vers 1910) étaient de petite taille (10 cm de hauteur environ) et donc de faible capacité. Elles étaient fournies avec une charge de sel contenue dans un petit flacon qui faisait parti du coffret et permettait, en ajoutant de l'eau, de préparer l'électrolyte.

L'entretien de la pile Leclanché est simple. Il se limite à une surveillance périodique du niveau de l'électrolyte et de l'usure du bâton de zinc. Les documents d'entretien préconisaient de renouveler la solution tous les 6 mois, de laver le vase et de gratter le bâton de zinc pour enlever les adhérences blanches de chlorure de zinc.

Le transport de ces piles restait toutefois un problème.

Des progrès rapides vont permettre de figer l'électrolyte et de rendre l'ensemble facilement utilisable dans des applications domestiques et industrielles.

Dans la **pile HYDRA**, l'électrolyte est stabilisé par de la **tourbe**.

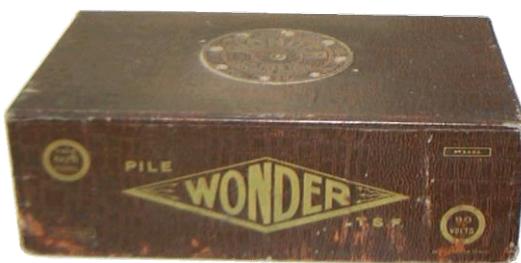
Dans la **pile ETOILE**, le vase sera rempli de **sciure de bois** imprégné de chlorure d'ammonium.

D'autres constructeurs utilisent du **cofferdam** (poudre obtenue par pulvérisation de la fibre extérieure des noix de coco).

Plus tard, le gel de l'électrolyte est obtenu en incorporant au liquide de **l'agar-agar**, de **l'amidon** ou de la gélose à l'exemple des éléments DELAFON ou des "pile humide" MELASINE.

Un montage en série de plusieurs éléments permet d'augmenter la tension de la batterie.

En associant 3 éléments la tension de l'ensemble est de 4,5V. C'est la tension courante des piles pour lampes de poche.



En montant en série plus de 60 éléments il est possible de constituer une pile "haute tension" de 90 V.

Ce type de piles était commercialisé pour des applications dans la TSF dans les années 1920.

Elles permettaient de disposer d'une tension suffisante pour alimenter les premiers postes à batteries (tension dite "de plaque").

L'ensemble des piles élémentaires était enfermé dans une boîte en carton de la dimension d'une boîte à sucre, équipée de bornes sur le dessus pour brancher les fils du poste de TSF.

L'allumage des voitures automobiles américaines, dans les années 1910, était obtenu avec des batteries de piles sèches "RELOFF" capable de débiter 30 à 35 ampères.

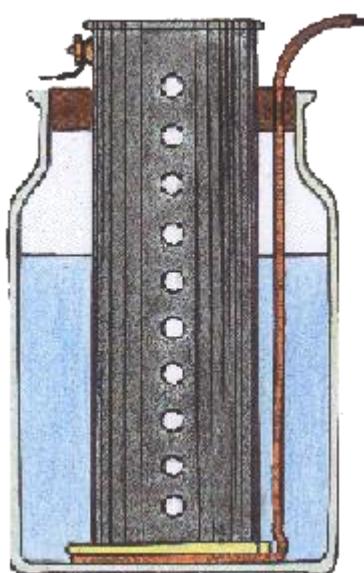
LES PILES À DÉPOLARISATION PAR L'AIR

Pile FERY

Pour une raison historique, la pile FERY mérite d'être évoquée. Cette pile a été développée pendant la guerre de 14-18, à la demande du Général FERRIE, pour satisfaire les besoins de la Télégraphie Militaire.

A cette époque le bioxyde de manganèse nécessaire à la fabrication des piles de type Leclanché provenait de gisements naturels de **pyrolusite** (oxyde double de manganèse et de fer) et exigeait un minerai de grande pureté chimique.

Un tel minerai, rare en France, était importé d'Allemagne et était devenue, du fait de la guerre, une matière première sensible.



Compte tenu de ces restrictions d'approvisionnement, **Charles FERY** examine s'il ne serait pas possible de remplacer ce bioxyde par l'oxygène de l'air qui est présent partout et qui est, de plus, totalement gratuit.

Il met au point une pile d'un nouveau type "à dépolarisant par l'air" dont le fonctionnement s'avère remarquable et le coût de production et d'entretien tout à fait satisfaisant.

Le pôle + de cette pile est constitué d'un tube de charbon poreux qui dépasse largement au dessus du vase et dans lesquels se fait la recombinaison de l'hydrogène (naissant) avec de l'oxygène présent.

Le zinc est placé au fond du vase et dans ces conditions, il n'est pas attaqué par l'oxygène de l'air.

L'hydrogène est généré dans la partie basse du charbon et disparaît en période de repos de la pile sous l'effet de l'activation d'une "pile interne" qui le recombine en eau, en partie haute du charbon, près de la **surface** chargée en oxygène de l'air.

Les piles FERY sont caractérisées par une très grande capacité massique.

Il était possible d'obtenir au minimum 90 ampères-heures avec 100 grammes de sel d'ammoniac pour une pile dont le poids ne dépassait pas 2,1 Kg.

L'emploi de ces piles n'est plus, bien évidemment, d'actualité.

Leur emploi était cependant très répandue dans les années 20 comme en témoigne la publicité d'époque ci-dessous.



[Cliquer sur l'image pour voir une pile FERY N° 4](#)

Vers 1920, la Société GAIFFE-GALLOT avait vendu à l'Administration française plus de 1 500 000 piles à dépolarisation par l'air.

BATTERIES SPÉCIALES POUR T. S. F.

BATTERIES POUR TENSION PLAQUE



[Cliquez sur l'image pour voir une batterie 00/5](#)