



HAL
open science

Théorie de l'accumulateur au plomb

Ch. Féry

► **To cite this version:**

Ch. Féry. Théorie de l'accumulateur au plomb. J. Phys. Theor. Appl., 1916, 6 (1), pp.21-28.
10.1051/jphystap:01916006002101 . jpa-00241967

HAL Id: jpa-00241967

<https://hal.science/jpa-00241967>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÉORIE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB (1):

Par Cu. FÉRY.

I

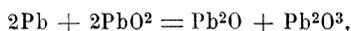
Il peut paraître étrange que, soixante ans après la découverte de Planté, on ne soit pas encore complètement d'accord sur l'explication de l'expérience, si simple en apparence, de l'électrolyse de l'eau acidulée sulfurique par deux lames de plomb.

Il en est cependant ainsi, car, bien que la théorie de Gladstone et Tribe, émise en 1882, rallie le plus grand nombre de partisans, elle présente encore quelques désaccords avec l'expérience, désaccords sur lesquels nous reviendrons plus loin.

(1) Cette étude préliminaire a été entreprise en vue de l'établissement d'un accumulateur sec et transportable qui rendrait en ce moment les plus grands services.

Pour Planté, le voltamètre au plomb se comportait comme celui au platine, avec la différence que l'oxygène se fixe chimiquement sur la positive sous forme de PbO^2 .

Faure, qui construisit les premiers accumulateurs industriels, partageait cette opinion et pensait que le phénomène se réduit à un simple transport d'oxygène, la décharge se traduisant par l'équation :



C'est vers 1882 ⁽¹⁾ que Gladstone et Tribe présentèrent leur théorie dite de la double sulfatation. Après formation, l'accumulateur chargé mettrait en présence du bioxyde de plomb à la positive, du plomb réduit spongieux à la négative et de l'acide sulfurique.

La décharge pourrait s'exprimer en bloc par l'équation :



après laquelle *les deux plaques se seraient sulfatées.*

Drzewiecki ⁽²⁾ n'admet pas cette théorie ; il ne trouve en effet qu'un équivalent d'acide fixé par ampère-heure, au lieu de deux auxquels conduirait la théorie précédente.

Il croit à la formation à la positive d'un anhydride plombique Pb^2O^3 , qui se combinerait à l'eau oxygénée H^2O^2 , qui se produit pendant la charge, pour donner de l'acide plombique $\text{Pb}^2\text{O}^7\text{H}^2$ analogue à l'acide persulfurique comme constitution.

Des expériences faites par la commission d'Anvers donnent une variation totale de poids des plaques de 64^{gr},16 pour 36,5 ampères-heure. La théorie de Drzewiecki conduit à une variation de 63^{gr},44, soit par ampère-heure + 2^{gr},376 à la cathode et — 0^{gr},636 à l'anode. La variation différentielle est donc de 1^{gr},740 par ampère-heure.

En 1890, Gladstone et Hibbert appuient par leurs travaux la théorie de la double sulfatation ⁽³⁾.

Darrius ⁽⁴⁾ réfute au contraire cette théorie, car, si on trouve après décharge du PbSO^4 dans la positive, il ne se serait produit qu'ultérieurement, d'après lui, par suite de la sulfatation des oxydes inférieurs réduits pendant cette décharge.

⁽¹⁾ *Lumière électrique*, t. VII, p. 284 et t. VIII, p. 122.

⁽²⁾ *Société int. des Électriciens*, t. VI, p. 414.

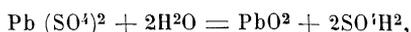
⁽³⁾ *Phil. Magazine*, 1890, p. 168.

⁽⁴⁾ *Société électriciens*, mai 1892.

La quantité de sulfate de plomb très variable qu'on y trouve en effet ne semble pas être fonction des ampères-heures fournis. Darricus admet que PbO par exemple peut très bien exister après décharge dans la matière active, et cela en présence de SO^4H^2 .

Ces considérations ont été combattues par Gladstone et Hibbert en Angleterre et Elbs et Streintz en Allemagne.

En 1896, Elbs admet la formation pendant la charge d'un sel tétravalent de plomb très instable $\text{Pb}(\text{SO}^4)^2$ se décomposant d'après la réaction suivante :



et donnant ainsi naissance à la matière positive.

Cooper (1) n'admet pas qu'on puisse comparer l'action de SO^4H^2 sur la litharge chimiquement préparée à celle sur PbO très divisé qui se forme à la positive. Cet auteur est peu satisfait d'ailleurs par la théorie de la double sulfatation.

Mugdan (2) a fait de nombreuses expériences, dont il conclut que les seuls corps actifs de l'accumulateur au plomb sont Pb, PbO^2 et SO^4Pb .

Wade (3) admet que les corps actifs sont des polymères des mêmes corps chimiquement obtenus.

Pfaff (4) trouve 2^{sr},694 de SO^4H^2 disparus par ampère-heure produit, tandis que la double sulfatation indique 3^{sr},65 :

II

Bien que très incomplète, l'énumération des principales théories ou opinions qui ont été émises montre combien les savants sont encore peu d'accord sur le mécanisme chimique du fonctionnement de l'accumulateur au plomb.

Les difficultés sont d'ailleurs nombreuses lorsqu'on aborde un pareil sujet ; les produits forcément très instables qui prennent naissance dans cette électrolyse, vu l'énergie considérable qu'ils peuvent restituer, sont difficilement analysables. Les variations du

(1) *The Electrician*, t. XXXV, p. 290.

(2) *Zeitschrift f. Electrochemie*, t. VI, p. 309-320; 1899.

(3) *J. of Proceedings of the Inst. of Electrical Engineers*, t. XXIX; 1900.

(4) *Centralblatt f. accumulatoren und Elementen Kunde*, t. II, p. 73 et 173.

poids des plaques donnent également lieu à des incertitudes, ces plaques étant imprégnées de liquides dont la densité est elle-même fonction du débit.

Il y a cependant un point sur lequel tout le monde est d'accord, c'est la sulfatation de la négative, dont l'augmentation de poids est rigoureusement proportionnelle aux ampères-heures fournis. Néanmoins on sait qu'il n'y a que le tiers environ de la masse poreuse de plomb de la négative qui soit pratiquement utilisable.

Il est bien évident en effet qu'il faut laisser dans la pastille négative en fin de décharge un squelette de plomb métallique indispensable pour la réduction à la charge suivante.

Cette remarque explique la recommandation de tous les constructeurs de ne jamais laisser au repos une batterie déchargée. En effet, dans ces conditions, la diffusion de l'acide extérieur viendrait *sulfater* à fond les pastilles, lesquelles ne seraient plus réductibles.

En ce qui concerne la positive, les avis sont, on l'a vu, très partagés. Il y a même une remarque que j'ai faite depuis longtemps et que je n'ai jamais vu formuler nulle part, c'est que la positive d'un accumulateur est absolument paradoxale. Comment expliquer que le même plomb, qui constitue la masse négative, serve de support dans l'acide sulfurique à la matière active positive qui donne avec ce plomb une force électromotrice de 2 volts! Que penserait-on d'un élément Leclanché dans lequel le support du bioxyde de manganèse, le charbon, serait remplacé par du zinc?

En fait, si on coupe une plaque de plomb formée à la manière de Planté, et si on la plonge dans l'acide qui a servi à la former, on voit immédiatement le métal mis à nu se ternir et prendre au bout de quelques heures la même teinte que le reste de la plaque. Il s'est fait dans cette expérience un élément Pb - peroxyde de plomb qui était en court-circuit et qui a débité sur lui-même jusqu'à ce que l'homogénéité de la surface soit rétablie.

Mais comment s'opère le contact du métal au peroxyde superficiel? J'ai souvent cherché à voir au microscope la ligne de séparation du support et de la matière active en faisant de la plaque une section aussi nette que possible, mais on ne voit qu'un passage brusque. Peut-être existe-t-il une mince couche de sulfate de plomb qui se déplace pendant la décharge en se réduisant du côté support et en mettant en liberté par le SO_4 libéré l'oxygène du peroxyde?

Peut-être la surface de séparation du plomb et du peroxyde est-elle constituée par un oxyde intermédiaire?

Mais laissons de côté ces hypothèses pour aborder l'étude de la matière positive elle-même, afin de voir quel peut être son rôle chimique pendant la décharge.

III

La teinte de la positive bien chargée est d'un beau noir; après décharge, au contraire, cette plaque prend la couleur caractéristique du bioxyde de plomb chimique ou oxyde puce. Mais la couleur des substances finement divisées est trompeuse et on ne peut se baser sur un tel indice, pour se faire une opinion sur la constitution chimique de la matière active positive. Ne voit-on pas, par exemple, la négative, qui est sans contredit du plomb réduit après la charge, foncer de couleur après avoir débité? Et cependant, il est bien établi qu'il s'y est formé pendant la décharge du sulfate de plomb blanc.

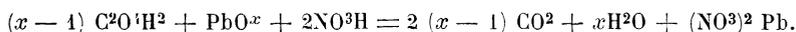
Une remarque plus précise est que le corps actif formé sur la positive et détaché de cette dernière, donne 2^v,5 lorsqu'on en fait une pile, entassant cette matière dans un vase poreux autour d'une lame de platine, la négative étant une lame de zinc.

Dans les mêmes conditions, le bioxyde de plomb chimique *donne invariablement* 0^v,7.

Ces deux remarques concordent pour faire supposer que la matière active positive chargée qui est noire au lieu d'être brune et donne avec le zinc 2^v,5 au lieu de 0^v,7, comme le bioxyde de plomb, *n'est pas du bioxyde de plomb.*

Pour établir ce point d'une façon indiscutable, il suffit d'analyser cette matière. On a employé d'abord une méthode volumétrique: un poids connu de matière positive lavée et séchée est traité par un volume connu d'une solution d'acide oxalique en excès. L'acide oxalique réduit le peroxyde de plomb, et l'acide nitrique qu'on ajoute au mélange transforme ce plomb en nitrate. Quand tout est dissous, on dose l'excès d'acide oxalique à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium. Sachant le volume de permanganate à employer pour réduire le même volume de la solution initiale oxalique, on a la quantité d'acide oxalique brûlée par le peroxyde de plomb.

Si PbO^x est la formule cherchée de l'oxyde, la réaction qui se produit peut être représentée par l'équation :



Si donc p est le poids d'oxyde employé, et p' le poids d'acide oxalique nécessaire à l'oxydation, déduit du dosage, on tirera x de l'équation

$$\frac{207 + 16x}{p} = \frac{90(x - 1)}{p'}.$$

15 centimètres cubes de la solution d'acide oxalique employée contenaient 0^{sr},597 d'acide oxalique, et étaient capables de réduire 36^{cm}3,2 de permanganate.

Les expériences étaient faites en pesant un poids p de matière positive lavée et séchée, on y ajoutait 15 centimètres cubes de la solution d'acide oxalique et de l'acide nitrique.

On a ainsi trouvé :

p	p'	x
0 ^{sr} ,660	0 ^{sr} ,325	2,3
0 ^{sr} ,628	0 ^{sr} ,309	2,3

Donc $x = 2,3$ et le peroxyde dosé a pour formule Pb^3O^7 .

M. Tennen, et plus récemment M. Hollard, ont indiqué que dans l'analyse par électrolyse de solutions nitriques de plomb, par formation du peroxyde à l'anode, le facteur $\frac{\text{Pb}}{\text{PbO}_2}$, qui devait avoir la valeur 0,866 a une valeur plus faible égale à 0,853 avec des électrodes en platine dépoli. Ce rapport correspond également à un peroxyde de formule Pb^3O^7 .

Ce peroxyde électrolytique a été également analysé par réduction à chaud dans un courant d'hydrogène :

Poids de PbO^x	3 ^{sr} ,544
— après réduction	2 ^{sr} ,996
Perte d'oxygène	0 ^{sr} ,548
$x = \frac{207 \times 0,548}{16 \times 2,996} = 2,37.$	

Au début, la réduction est très rapide et la poudre passe *du noir au brun*; pour terminer, il faut chauffer l'ampoule de verre contenant la matière.

Une vérification a été faite sur du bioxyde de plomb pur chimiquement préparé :

Poids PbO ²	2 ^{gr} ,158
— après réduction	1 ^{gr} ,874
Perte	0 ^{gr} ,284

$$x = \frac{207 \times 0,284}{16 \times 1,874} = 1,96 \text{ au lieu de } 2.$$

Cette méthode est moins précise que la précédente, mais donne néanmoins des résultats voisins.

La matière noire qui aurait ainsi pour formule Pb²O⁷ est *très instable*, ce qui peut même laisser penser que le peroxyde qui existe à fin de charge dans les alvéoles positives est encore plus riche en oxygène : cette poudre d'un beau noir, gardée dans une capsule recouverte d'une feuille de papier, pour éviter les poussières réductrices, *devient graduellement brune* au bout de quelques jours, le changement de couleur commençant par la surface.

Cette expérience, qui montre que la matière perd spontanément de l'oxygène, met hors de cause l'état de division qui dénature souvent la couleur d'un corps finement pulvérisé.

Une expérience d'un autre ordre vient confirmer tout ceci. — Si on décharge au moyen d'une lame de zinc une positive à formation Planté, on obtient deux paliers très nets — l'un de 2^v,5 à 2^v,3 correspond au passage de PbO^x à PbO², l'autre entre 0^v,7 et 0^v,3 correspond à la réduction de PbO² à l'état de plomb métallique.

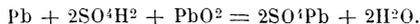
Or la capacité de la seconde décharge est environ quatre fois plus considérable que celle de la première, ce qui conduirait à Pb²O³ pour formule du peroxyde électrolytique dosé sur place⁽¹⁾.

Conclusion. — Il résulte de ces faits une théorie appuyée par l'expérience et qui conduit à quelques remarques :

1° La décharge d'un accumulateur est tout à fait identique à celle d'une pile à dépolarisant solide : la pile au manganèse par exemple,

(1) La même expérience effectuée sur un accumulateur au plomb montre qu'à la suite du palier normal de décharge de 2 volts à 1^v,8, se produit également un second palier très prolongé correspondant au voltage moyen de 0^v,3.

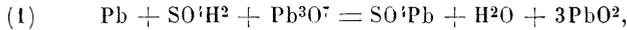
Telle est la force électromotrice due à la réaction



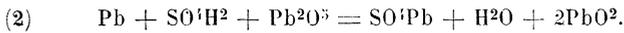
dite de la double sulfatation, et à laquelle on a attribué à peu près généralement jusqu'ici la décharge normale de l'accumulateur au plomb.

avec cette différence que l'électrode négative donne naissance à un sel insoluble ;

2° La théorie de la double sulfatation est manifestement inexacte et la réaction de décharge d'un accumulateur chargé est la suivante :



ou peut être :



Ces formules conduisent à un poids de peroxyde de 15 grammes par ampère-heure pour (1) et 10^{es},4 pour (2) ; les meilleurs essais industriels conduisent à des valeurs de même ordre, 12 à 14 grammes pour des plaques minces déchargées lentement ;

3° La quantité d'acide fixé pendant la décharge est exactement la moitié de celle indiquée par la théorie de la double sulfatation ;

4° Les variations de poids de la positive doivent être très faibles et en sens inverse de celles prévues par la théorie de la double sulfatation ;

5° Le poids de plomb à employer à la positive doit être exactement double de celui entrant en réaction à la négative, si on admet la formule Pb^2O^5 ;

6° La matière active positive déchargée est du bioxyde de plomb.

Je tiens en terminant à remercier ici M. Eugène Fournier, élève de troisième année à l'École de physique et de chimie, qui m'a aidé pendant toute la durée de ce travail. Il a en particulier déterminé, avec un appareil de son invention et réalisé par lui, la résistivité des divers oxydes de plomb. Il semble, contrairement à ce qu'on pourrait supposer, que la résistivité diminue quand la richesse de l'oxyde en oxygène augmente. La litharge est pratiquement isolante, PbO^2 comprimé sous forme d'un disque de 4 millimètres d'épaisseur et de 20 millimètres de diamètre a une résistance de 22 ohms, entre ses bases ; le peroxyde électrolytique a une résistance *négligeable*.

Dans les mêmes conditions d'épaisseur de diamètre et de pression, MnO^2 indiquait une résistance de 900 ohms.