

présent lors de l'assemblage de la pile et (1) on ne revient pas au stade initial, (2) il y a risque d'explosion car le gaz est produit en milieu confiné.

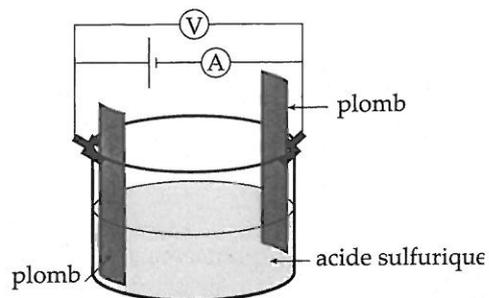
| | | |
|-------|-------|--------|
| Prép. | Prés. | Compr. |
| 3 | 3 | 4 |

14.2 L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Les étudiants (et pas seulement eux) racontent beaucoup de bêtises quand ils parlent de l'accumulateur au plomb, sans doute parce que le rôle du plomb est multiple. L'expérience ci-dessous est la partie qualitative d'une expérience qui pourrait conduire à des mesures précises quantifiant ce qui se passe à chaque électrode lors de la charge et lors de la décharge de l'accumulateur.²⁴

14.2.1 Expérience

Matériel et produits : Deux lames de plomb et un support, alimentation stabilisée, résistance variable (10-200 Ω supportant 0,2 A), ampèremètre, voltmètre, fils et pinces croco, 1 bécher de 100, solution d'acide sulfurique environ 1 mol.L⁻¹.



Mode opératoire

- **Montage de l'accumulateur au plomb :** Décaper à la toile émeri deux lames de plomb et les fixer sommairement avec une pince croco au rebord d'un bécher de 100 mL. Introduire quelques cm de haut d'une solution 1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique. Noter qu'il n'y a pas de ddp entre les deux plaques.

- Insérer cette cellule dans un circuit électrique contenant en série un générateur continu, un ampèremètre et une résistance variable (10 - 200 Ω) ; mettre un voltmètre aux bornes de la cellule électrochimique.

- **Phase de première charge :** Appliquer 0,2 ou 0,3 V. Noter qu'aucun courant ne passe.

Signification

- Le E° de Pb²⁺/Pb vaut - 0,126 V ; à ce titre il est attaqué par H⁺ ; il se forme donc Pb²⁺, dans ces conditions PbSO₄ peu soluble. PbSO₄ recouvre le métal et le protège (cinétiquement).

- Les 2 plaques de plomb plongent dans la même solution. Il ne peut y avoir de ddp. Le système est symétrique.

- L'alimentation va créer les substances chimiques qui vont constituer l'accumulateur.

- La résistance électrique va servir à consommer l'électricité produite par l'accumulateur. On aura environ 50 mA sous 2 V, donc 40 Ω doivent être parfaits.

- **IMPORTANT :** pour qu'un courant continu puisse passer dans une solution ionique, il faut qu'il y ait électrolyse en même temps. 0,3 V n'est pas une tension suffisante ici.

24. J. Sarrazin, M. Verdager, *L'Oxydoréduction*, Ellipse, 1991, p. 266 et 280.

- Augmenter progressivement la ddp aux bornes des plaques de plomb et noter la ddp à partir de laquelle un courant passe (on imposera entre 20 et 100 mA) ; noter ce qui se passe à chaque électrode (coloration, dégagement gazeux...).
 - Noter le temps pendant lequel on fait traverser la cellule par un courant constant i qu'on appellera i_{charge} ; noter la valeur de i_{charge} .
 - Au bout de quelques minutes, déconnecter le générateur. Noter qu'il y a une ddp aux bornes des plaques de plomb (2 V).
 - **Phase de décharge** : laisser le voltmètre aux bornes de la cellule, et mettre en série : la cellule, la résistance variable et l'ampèremètre. Ajuster R pour que $i_{\text{décharge}}$ soit voisin de i_{charge} . Noter le temps pendant lequel un tel courant peut être produit par la cellule ; faire éventuellement varier R pour conserver ce courant presque constant.
 - **Phase de deuxième charge** : faire comme à la première charge, mais regarder à nouveau ce qui se passe aux électrodes. En présence d'un courant suffisamment faible, mais non nul, on ne voit pas de gaz se former à la cathode.
 - Si l'on attend suffisamment longtemps, on voit à nouveau du gaz (H_2) se former quel que soit le courant imposé.
 - Dès que la tension entre les électrodes de plomb est suffisante, il y a électrolyse et le courant passe.
 - Si les électrodes sont bien propres, il y a formation de H_2 à la cathode (on doit voir des bulles au pôle (-)), et oxydation en PbO_2 à l'anode (le pôle (+) brunit légèrement).
 - On fera ultérieurement un rendement électrochimique; pour cela, il faut savoir combien de Coulomb (= quantité d'électricité Q) sont passés dans la cellule ($Q = i.t$).
 - La phase de charge est terminée.
 - Vu la solution, trempent une lame de plomb et une lame de PbO_2 ²⁵.
 - $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ à cathode puisque c'est une réduction (c'était l'anode pendant la charge).
 - $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ à l'anode puisque c'est une oxydation.
 - **Note : ce n'est pas l'inverse des équations de première charge.**
 - On peut calculer la charge restituée $Q' = i'.t'$ et le rendement Q'/Q .
 - À l'anode, on a $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$: c'est l'inverse de la phase de décharge.
 - À la cathode on a $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$: c'est encore l'inverse de la phase de décharge.
- Ces équations sont différentes de la première charge** car après un cycle d'utilisation, ce n'est plus du plomb que l'on a en surface au début de la charge, mais PbSO_4 .
- Au bout d'un certain temps, tout Pb^{2+} a été réduit. Si l'on force le courant à passer, il y a production de H_2 ; on se retrouve à nouveau dans les conditions de première charge.

25. Il ne s'agit pas d'une lame de PbO_2 mais d'une lame de Pb couverte de PbO_2 . Ce qui est en contact avec la solution, c'est uniquement PbO_2 .

Les E° impliqués dans cette expérience sont :

$$E^\circ (\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,69 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,36 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V.}$$

14.2.2 Pendant la première charge

On constate un dégagement gazeux (H_2) au pôle (-) et un brunissement (PbO_2) du plomb immergé au pôle (+).

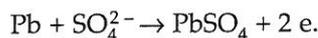
INTERPRÉTATION

- **Au pôle (-)** : $2 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ (il y a réduction, donc c'est la cathode) : il ne peut rien se passer d'autre car le plomb métallique ne peut être réduit, pas plus que l'ion sulfate de l'acide sulfurique. La seule réaction est une réduction de l'eau, du moins une réduction de la forme acide de l'eau, H^+ .

- **Au pôle (+)** : $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_2$, ce qui s'équilibre ainsi : $\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$ (il y a oxydation, donc c'est l'anode). On forme un oxyde de plomb au degré d'oxydation IV. C'est cet oxyde qui brunit l'électrode ; il est préférable de ne pas sortir cet oxyde de la solution, l'électrode pourrait ne pas fonctionner.

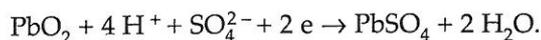
14.2.3 Pendant la décharge

L'électrode où la charge a provoqué une réduction était la cathode ; lors de la décharge, il y a oxydation ; elle devient donc l'anode. La demi-équation est : $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$ qui, en présence d'ions sulfate, s'écrit :



Après la décharge, l'accumulateur n'est pas identique à ce qu'il était avant la première charge (initialement Pb, maintenant, Pb recouvert de PbSO_4). Lors des charges et décharges successives, le couple Pb/PbSO_4 est mis en jeu ; la production de H_2 est toujours faiblement présente comme réaction parasite, ou une fois que la charge est terminée (puisqu'il n'y a plus de PbSO_4 à la fin de la charge).

À l'autre électrode, pendant la décharge, on a la demi-équation $\text{Pb(IV)} \rightarrow \text{Pb(II)}$ sous la forme :



C'est une réduction ; cette électrode devient donc la cathode alors que pendant la charge, c'était l'anode.

Au niveau lycée, cette expérience peut être présentée pour son aspect spectaculaire de stockage chimique de l'électricité. C'est l'occasion, en donnant les réactions aux électrodes, de faire remarquer le changement d'appellation (anode/cathode) entre la charge et la décharge. À l'anode, la réaction est *toujours* une oxydation et à la cathode, c'est *toujours* une réduction. Il est inutile, lors d'une première approche, de distinguer la première charge des autres charges ; il suffit de préciser que l'accumulateur a déjà servi. Si l'on veut garantir qu'il s'agit d'une première charge, il faut bien gratter les électrodes à la toile émeri.

14.2.4 Le rôle du métal plomb des électrodes

Pour l'une des électrodes, le plomb fait parti du couple rédox (Pb/PbSO_4) en même temps qu'il est le collecteur d'électrons.

Pour l'autre électrode, il n'est que collecteur d'électrons puisqu'il s'agit du couple ($\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$). Il ne faut pas confondre le plomb métal constituant l'électrode et ne servant que de conducteur électrique et l'élément chimique plomb constituant les substances PbO_2 ou PbSO_4 qui se transforme l'une en l'autre.

À cette difficulté s'ajoute le fait que la première charge, celle dont on connaît bien l'état initial puisqu'on l'a fabriqué soi-même (deux plaques de plomb bien décapées), est différente des autres charges.

Enfin, une erreur classique est de tenter d'interpréter l'accumulateur au plomb en n'utilisant que les degrés d'oxydation 0 et II du plomb.²⁶

14.2.5 Résumé des points importants à propos de l'accumulateur au plomb

- La première charge est différente des charges suivantes.
- Les couples en jeu sont $\text{Pb(II)}/\text{Pb}$ et $\text{Pb(IV)}/\text{Pb(II)}$.
- Pour l'électrode $\text{Pb(II)}/\text{Pb}$, lors de la décharge il se passe une oxydation donc c'est une anode ; lors de la charge il se passe une réduction donc c'est une cathode. C'est dans les deux cas le pôle (-).
- En marche normale, il y a 2 V aux bornes d'un accumulateur au plomb.²⁷
- Au pôle (+), le métal plomb ne sert que de support ; il n'est pas impliqué dans la production d'électricité.

14.2.6 Note sur les autres accumulateurs commerciaux

L'enjeu socio-économique de l'accumulateur est grand. Il y va de l'avenir du véhicule particulier. Dans le domaine des batteries pour véhicules électriques, les solutions existantes ou à l'étude sont les suivantes²⁸ :

-
26. Le plomb est dans la même colonne du tableau périodique que le carbone ; à ce titre, ces deux éléments existent au degré d'oxydation II (PbSO_4 , CO) et au degré d'oxydation IV (PbO_2 , CO_2).
27. Les batteries de voiture de 12 V sont constituées de 6 accumulateurs au plomb en série. Il y a une différence importante entre l'accumulateur de voiture et l'accumulateur de cette expérience, c'est que l'accumulateur commercial est « préformé ». Pour éviter la première charge, on agglomère les réactifs chimiques « tout prêts » sur l'électrode. On fabrique ainsi des accumulateurs qui peuvent débiter plusieurs centaines d'ampères pendant quelques minutes ; c'est nécessaire pour faire démarrer une voiture.
28. J.-P. Büchel (Directeur de la recherche chez Renault), *Électrochimie et énergie*, Université d'été de Grenoble, 1995.

| Nom de l'accumulateur | Pb | Ni/Cd ²⁹ | Ni /hydrure | NiCl ₂ /Na (Zebra) | Lithium /carbone (LiC) |
|---------------------------------------|--------|---------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|
| Densité d'énergie Wh.kg ⁻¹ | 27 | 46 | 60 | 70 | 100 |
| Nombre de recharges | 500 | 1 500 | 1 000 | 1 000 | 800 |
| Disponibilité (prévision de 1995) | actuel | actuel | 2 000 | 2 000 | 2 003 |
| Autonomie en km | 90 | 100 | 115 | 135 | 195 |
| Coût initial F.kWh ⁻¹ | 500 | 2 000 | 2 500 | 1 000 | 1 000 |

14.3 NOTE HISTORIQUE

On doit l'invention de la pile à Volta (1800) et les premières électrolyses à des fins d'analyse chimique furent effectuées la même année par W. Nicholson et A. Carlisle. Faraday proposa peu après les lois quantitatives qui relient la charge consommée électrochimiquement et la quantité de matière transformée. L'électrolyse est vite devenue un outil d'analyse puissant permettant de vérifier les lois de Lavoisier, sur la conservation de la matière et sa constitution en éléments chimiques, dans les cas où la chaleur ne parvient pas à effectuer la décomposition d'une substance. On appelle une pile « pile » car Volta, pour obtenir un effet visible, avait dû empiler une grande quantité d'éléments ; chaque élément était à l'origine constitué d'un disque de zinc et d'un disque de cuivre séparé par du papier buvard imprégné d'un électrolyte.

29. L'accumulateur Cd/Ni peut être représenté par la chaîne :



(J. Sarrazin, M. Verdaguer, *L'Oxydoréduction*, Ellipses, 1991, p. 268).