

# Devoir maison d'électrochimie

## ANALYSE DOCUMENTAIRE - ACCUMULATEURS

### 1 Introduction

Les accumulateurs sont des dispositifs électrochimiques qui peuvent se comporter comme des générateurs (lors du processus de décharge de l'accumulateur) ou comme des récepteurs (lors du processus de charge de l'accumulateur). A l'inverse d'une pile (non rechargeable), pour laquelle la transformation d'énergie chimique en énergie électrique n'est pas réversible pour des raisons d'ordre thermodynamique ou cinétique, dans un accumulateur, la transformation d'énergie est réversible.

La première "pile rechargeable" a été mise au point vers 1860 par Gaston Planté (1834 - 1889). C'était l'ancêtre de nos accumulateurs au plomb. Elle a été améliorée par Henri Tudor (1859 - 1928) vers la fin du *XIX<sup>ème</sup>* siècle.



FIGURE 1 – Première batterie d'accumulateurs au plomb, conçue par Gaston Planté

Cette technologie a été la seule existante jusqu'au milieu du *XX<sup>ème</sup>* siècle, où la filière nickel-cadmium s'est peu à peu développée (sur une idée de base de Thomas Edison datant de 1900).

Au début des années 1990, sont apparus des accumulateurs "NiMH", accumulateurs Nickel-Métal Hydrure, puis les accumulateurs au lithium, quasiment les seuls utilisés dans les batteries des téléphones, ordinateurs portables et dispositifs isolés dans les milieux naturels.

Nous présenterons dans ce document les principales caractéristiques des technologies citées ci-dessus : accumulateur au plomb, accumulateur au lithium et accumulateur Nickel-Métal Hydrure.

## 2 Données caractéristiques des accumulateurs

Les principales caractéristiques d'un accumulateur sont :

- la tension disponible entre les deux électrodes de la batterie.
- la capacité, mesurée en ampère heure (A.h), correspondant à la charge maximale pouvant être fournie, entre le moment où il est chargé à sa pleine capacité et le moment où il est complètement déchargé.

Afin de pouvoir comparer les performances différents systèmes électrochimiques, quelle que soit la technologie, on fait appel à des grandeurs intensives. Elles sont au nombre de trois :

- la densité d'énergie massique (ou volumique),
- la densité de puissance massique,
- la cyclabilité.

### 2.1 Tension

Fixée par le potentiel d'oxydo-réduction des couples redox utilisés, elle est de l'ordre de 1 à quelques volts pour un élément. Elle est notée  $E$ . Elle est fonction de l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction de fonctionnement et des valeurs des surtensions anodique et cathodique des couples mis en jeu. Les tensions délivrées par les accumulateurs sont comprises le plus souvent entre 2 et 3 V. Comme en pratique, on a souvent besoin de tensions plus élevées, typiquement 12, 24 voire 48 V et plus, il suffit pour augmenter la tension de raccorder des éléments du même type en série au sein d'une batterie d'accumulateurs. C'est sans aucun doute l'origine du terme «batterie» et, en anglais, du terme de «pile».

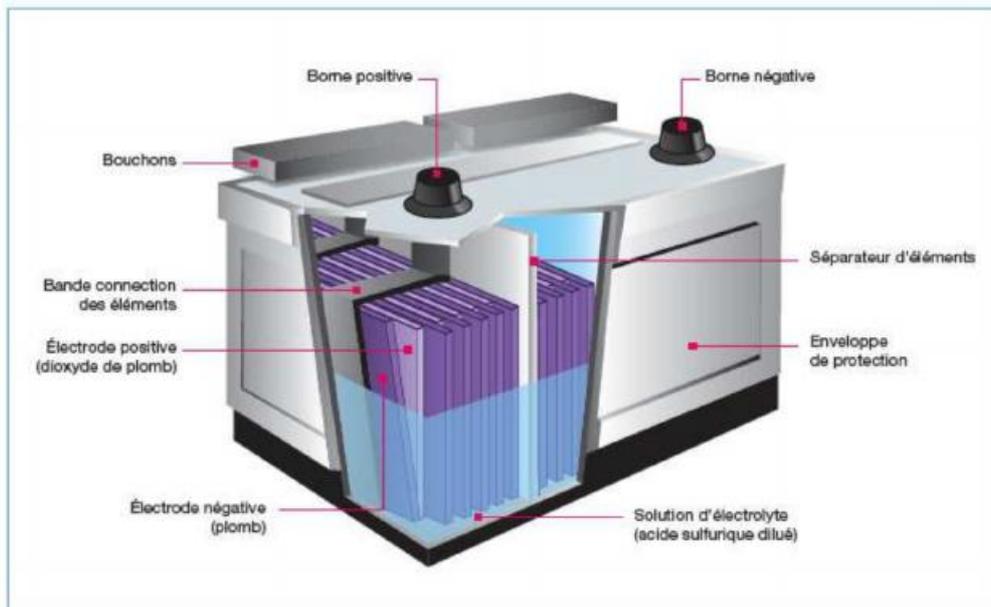


FIGURE 2 – Schéma d'une batterie de voiture au plomb

### 2.2 Capacité

La capacité de charge électrique, souvent appelée dans le langage courant **capacité de l'accumulateur** est la charge électrique que peut fournir l'accumulateur complètement chargé pendant un cycle complet de décharge. Sa valeur initiale théorique doit être indiquée par le constructeur, suivant la réglementation actuelle (en Ah ou mAh). Expérimentalement, on constate qu'elle dépend de l'intensité de décharge et qu'elle diminue au fur et à mesure de la vie de l'accumulateur. La méthode de mesure la plus répandue consiste à mesurer, pour un courant de décharge constant donné, le nombre d'heures durant lesquelles l'accumulateur fournit ce courant, avec une tension supérieure à la tension de seuil (qui vaut,

par exemple, 0,9 V pour un accumulateur NiMH). La capacité mesurée est alors le produit du nombre d'heures par l'intensité du courant fourni.

### 2.3 Énergie massique stockée

C'est l'énergie stockée par unité de masse de l'accumulateur. Elle est usuellement exprimée en watt-heure par kilogramme  $Wh/kg$ . C'est aussi l'énergie électrique (par unité de masse de l'accumulateur) disponible en sortie, elle est notée  $W_m$ . Elle est liée à l'enthalpie libre standard de réaction et elle définit l'autonomie de l'accumulateur.

### 2.4 Puissance massique

Exprimée en  $W/kg$ , elle représente la puissance (énergie fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse de l'accumulateur. Elle est notée  $P_m$ . Ce critère donne des renseignements utiles sur la résistance interne de la pile, qu'on cherchera toujours à minimiser.

### 2.5 Cyclabilité

La cyclabilité, exprimée en nombre de cycle, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80% de son énergie nominale, cette valeur étant celle le plus souvent demandée pour les applications.

## 3 L'accumulateur au plomb

C'est l'accumulateur le plus commun, qui équipe les modules de démarrage des moteurs thermiques ("batteries" de voitures). Il utilise deux couples électrochimiques d'un seul élément : le plomb.

### 3.1 Les réactions électrochimiques de fonctionnement

Dans cet accumulateur, le plomb est présent sous trois degrés d'oxydation :  $Pb_{(s)}$  métal, sulfate de plomb  $PbSO_{4(s)}$  et oxyde de plomb  $PbO_{2(s)}$ .

#### 3.1.1 Le couple $PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}$

La demi-équation rédox mise en jeu est :



Le potentiel standard de ce couple est :  $E^0(PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}) = -0,36V$  à 298 K. La réaction est écrite avec l'ion sulfate et ne préjuge en rien de l'état de dissociation de l'acide sulfurique dans cet électrolyte. Pour assurer la conduction du courant, celui-ci est dissocié en proton et ion hydrogénosulfate  $HSO_4^-$ . Les ions oxonium  $H_3O^+$  étant beaucoup plus mobiles que les ions hydrogénosulfate, ils assurent principalement le transport du courant par migration dans l'électrolyte.

#### 3.1.2 Le couple $PbO_{2(s)}/PbSO_{4(s)}$

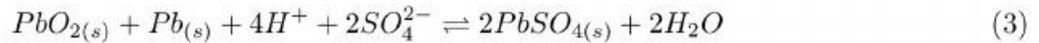
La demi-équation rédox mise en jeu est :



Le potentiel standard de ce couple est :  $E^0(PbO_{2(s)}/PbSO_{4(s)}) = 1,69V$  à 298 K.

### 3.1.3 La réaction de pile

La combinaison linéaire des deux équations 1 et 2 donne :



La force électromotrice de la pile dépend de la concentration en acide sulfurique et donc la fem observée diffère (légèrement) de la valeur standard.

Les solutions commerciales d'acide sulfurique utilisées dans les batteries sont de masses volumique comprises entre 1220 et 1290  $kg.m^{-3}$ . Cela correspond à des concentrations de 4,2 à 5,0  $mol.L^{-1}$  (voir tableau donné en annexe). A ces compositions, la tension de la pile est de 2,0 V.

Lorsque l'accumulateur se comporte comme un générateur, il se décharge, et la réaction se traduit par la consommation d'acide sulfurique. Cela correspond à une réaction de médiamutation. Au début de la décharge, la tension se stabilise très rapidement à 2,0 V. En fin de décharge, la chute de tension s'accélère, correspondant à un début de sulfatation irréversible des plaques d'électrodes. La tension à ne pas dépasser à la décharge (tension d'arrêt) est de 1,8 V.

Au cours de la décharge, la densité de l'électrolyte (solution d'acide sulfurique) décroît de la valeur 1,25 à 1,10. Ces valeurs permettent d'accéder au nombre de moles d'acide sulfurique consommées lors d'une décharge complète.

Lorsque l'accumulateur se comporte comme un récepteur (charge), la réaction a lieu dans le sens inverse du précédent.

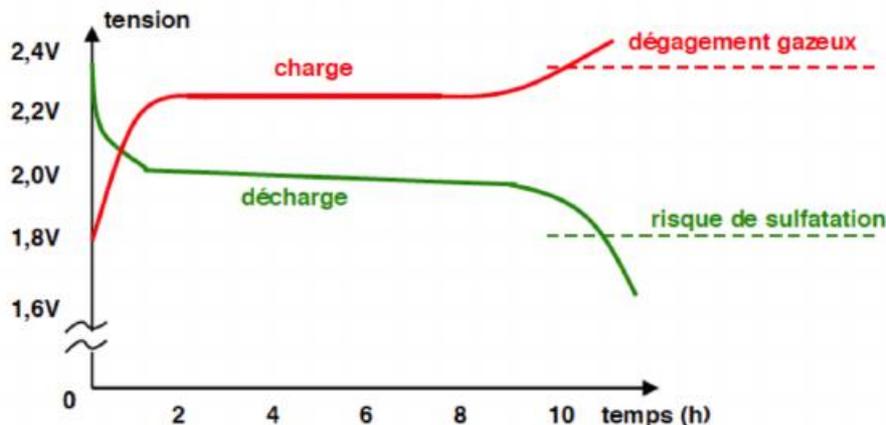


FIGURE 3 – Courbes de charge et décharge typiques d'un élément au plomb

La figure 3 représente l'évolution de la tension entre les électrodes en fonction du temps, lors d'un processus de charge. Lors de la charge, il y a formation d'acide sulfurique. Il est possible de suivre l'évolution du processus, soit par la teneur en acide dans l'électrolyte, soit par la conductivité de l'électrolyte (qui croît avec la teneur en acide), soit par la ddp entre les électrodes. En fin de processus, la ddp croît et passe de 2,2 V environ à 2,6 V. La réaction chimique de charge correspond à une dismutation.

## 3.2 Schéma global de fonctionnement de l'accumulateur au plomb

Le schéma de fonctionnement global de l'accumulateur au plomb est représenté figure 4

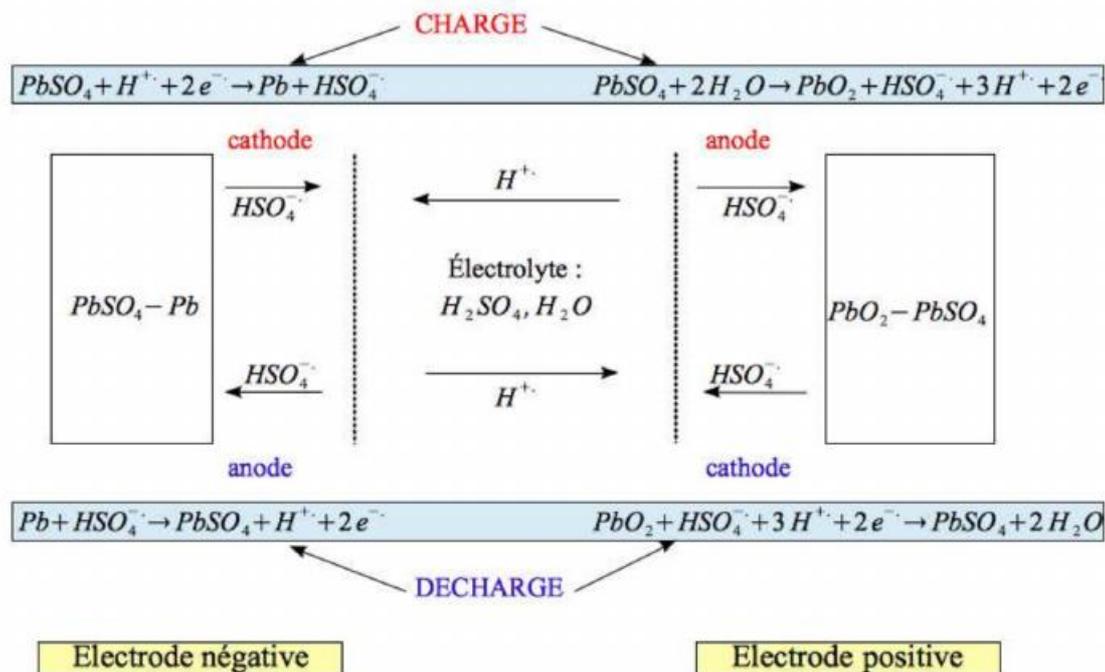


FIGURE 4 – Principe de fonctionnement d'un accumulateur au plomb

### 3.3 Caractéristiques de l'accumulateur au plomb

Pour l'accumulateur au plomb classique, les caractéristiques sont regroupées dans la table [II](#)

$W_m$ ( $W.h.kg^{-1}$ )	$P_m$ ( $W.kg^{-1}$ )	$E$ (V)	cyclabilité
27	250 (neuf) - 85 (fin de vie)	2,0	1000

TABLE 1 – Caractéristiques de l'accumulateur au plomb

Pour ce qui est de la capacité, celle-ci, on l'a vu, dépend de l'intensité demandée. Un constructeur de batteries pour automobiles indique par exemple une capacité de 100 A.h pour un courant de décharge de 10 A et une capacité de de 93 A.h pour un courant de décharge de 20 A.

Outre les caractéristiques indiquées ci-dessus, un phénomène important est à prendre en compte dans les performances d'un accumulateur : il s'agit de **l'autodécharge** de tout générateur électrochimique. Ce terme désigne les processus parasites qui se traduisent par la perte de capacité du générateur lors de sa non utilisation. Pour un générateur au plomb, l'autodécharge est due aux réactions chimiques du solvant (ici l'eau en milieu très acide) avec les matériaux des électrodes. Ces réactions sont très lentes mais, lors de la non utilisation prolongée d'un accumulateur au plomb, ces phénomènes doivent être pris en compte.

### 3.4 Avantages et inconvénients de l'accumulateur au plomb

#### 3.4.1 Avantages

Ils sont nombreux.

Le plomb est un métal peu coûteux et peu corrodable.

L'électrolyte, l'acide sulfurique, est peu coûteux lui aussi.

Un seul élément chimique est présent, le système est simple. Il existe un simple séparateur entre les deux pôles, pour éviter les courts-circuits, nul besoin d'une jonction de type pont salin ou verre fritté : cela est à la fois un gage de simplicité et de résistance interne faible, propice aux intensités élevées sans perte d'énergie. La puissance d'un démarreur de voiture est comprise entre 300 et 1500 W (selon les modèles de véhicule). Pour une batterie 12 V, l'ordre de grandeur de la résistance interne est de  $5m\Omega$ . Cette faible résistance interne assure une chute ohmique minimale aux bornes du générateur.

Un autre avantage de l'accumulateur au plomb est la faible variation de la force électromotrice avec la charge de la batterie.

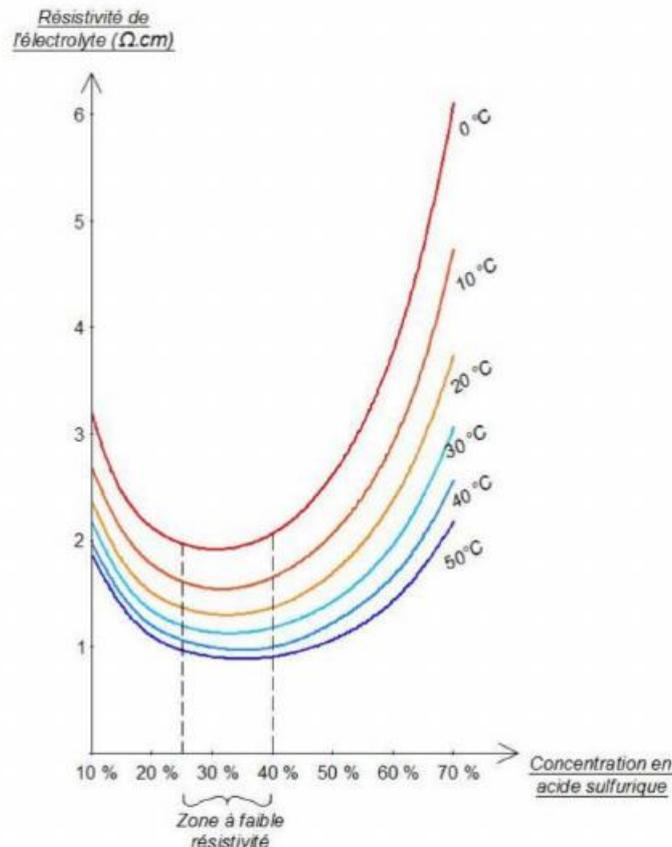


FIGURE 5 – Evolution de la résistivité de l'électrolyte en fonction du pourcentage massique en acide sulfurique au sein de l'électrolyte, pour différentes températures.

### 3.5 Inconvénients

Ils sont sérieux. Le plomb est un métal de masse molaire élevée ( $207, 2g.mol^{-1}$ ). Cela se traduit par des masses volumiques élevées pour les accumulateurs au plomb. Quiconque a soulevé une batterie de voiture a pu s'en rendre compte.

Les accumulateurs au plomb contiennent des composés dangereux sur plusieurs plans. Le plomb, comme tous les métaux lourds, est toxique et doit être impérativement récupéré et recyclé. L'acide sulfurique est très corrosif, dangereux au contact.

Lors du processus de recharge, il peut y avoir électrolyse partielle du solvant eau, avec dégagements de dihydrogène, potentiellement explosif.

Le phénomène d'autodécharge est notable pour ces accumulateurs, elle est favorisée, rendue plus rapide, par la présence d'antimoine (Sb), qui est ajouté au plomb des électrodes pour le rendre plus dur (alliage Pb-Sb à 5% de Sb). Elle se traduit par une consommation de l'acide sulfurique.

## QUESTIONS

1. Un accumulateur transforme une forme d'énergie en une autre. Quelles sont ces formes d'énergie, selon le fonctionnement de l'accumulateur, en charge ou en décharge ?
2. Exprimer la tension  $U(i)$  aux bornes d'un accumulateur fonctionnant en générateur, en fonction de  $\Delta_r G$  de la réaction de décharge, des surtensions anodique  $\eta_A(i)$  et cathodique  $\eta_C(i)$  et de la résistance interne de la cellule électrolytique  $R_{\text{cellule}}$ .
3. Donner la valeur d'1 A.h et d'1 W.h dans le Système International d'unités.
4. Calculer le nombre d'oxydation de l'élément plomb pour les 3 espèces mises en jeu dans l'accumulateur au plomb.
5. Comment réaliser une batterie de voiture (voir figures 2) délivrant une tension de 12 V avec des accumulateurs au plomb ?
6. Expliquer pourquoi la réaction de décharge est une médiamutation et la réaction de charge correspond à une dismutation. Quelle est l'espèce concernée par cette dismutation ?
7. Ecrire, en justifiant le sens, la réaction de fonctionnement générateur de l'accumulateur au plomb, calculer la valeur de sa fem standard. Exprimer la relation entre la fem et l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  correspondant à la réaction de décharge. Montrer qu'elle dépend (légèrement) de la concentration en acide sulfurique. Calculer la valeur de  $\Delta_r G$  pour la valeur de E stabilisée à 2,0 V, si on suppose que les surtensions sont nulles.
8. Ecrire la relation entre  $\delta W_e$  l'énergie électrique maximale disponible aux bornes de l'accumulateur pendant dt, l'enthalpie libre molaire de réaction  $\Delta_r G$  correspondant à la réaction de décharge et le nombre de moles d'acide sulfurique  $dn$  consommées pendant le temps de décharge dt.
9. On néglige la variation de la masse d'électrolyte au cours de la décharge, et le constructeur indique que l'électrolyte représente 30% de la masse de l'accumulateur. Lors d'une décharge complète de l'accumulateur au plomb, la masse volumique de l'électrolyte passe de la valeur 1,25 à 1,10 kg.L<sup>-1</sup>. Estimer, en utilisant le tableau donné en annexe, le nombre de moles d'acide sulfurique consommées, par unité de masse de l'accumulateur, lors d'une telle décharge.
10. Calculer, avec les données calculées aux questions précédentes, la valeur de  $W_m$  théorique et comparer à la valeur indiquée dans le tableau 1. Comment peut-on expliquer la différence ?
11. Evaluer la chute de potentiel ohmique aux bornes d'un accumulateur au plomb (en fonctionnement générateur), pour un démarreur de voiture, délivrant 12 V, de puissance 300 W puis pour un démarreur de puissance 1500 W. Quelle fraction de la puissance nominale cette chute ohmique représente-t-elle ? Cette valeur vous paraît-elle acceptable ? Pourquoi travaille-t-on à des concentrations d'acide sulfurique comprises entre 4,2 et 5 mol.L<sup>-1</sup>, dans l'accumulateur au plomb ?
12. La figure 3 mentionne des dégagements gazeux intervenant aux électrodes lorsque la tension de charge dépasse la valeur 2,4 V. De quelles réactions s'agit-il ?

w (%)	C (mol/L)	$\rho$ (kg/L)	w (%)	C (mol/L)	$\rho$ (kg/L)
1	0,102	1,0049	42	5,655	1,3205
2	0,206	1,0116	44	6,005	1,3386
3	0,311	1,0183	46	6,364	1,357
4	0,418	1,025	48	6,734	1,3759
5	0,526	1,0318	50	7,113	1,3952
6	0,635	1,0385	52	7,502	1,4149
7	0,746	1,0453	54	7,901	1,4351
8	0,858	1,0522	56	8,312	1,4558
9	0,972	1,0591	58	8,734	1,477
10	1,087	1,0661	60	9,168	1,4987
11	1,204	1,0731	62	9,608	1,52
12	1,322	1,0802	64	10,063	1,5421
13	1,441	1,0874	66	10,529	1,5646
14	1,563	1,0947	68	11,006	1,5874
15	1,685	1,102	70	11,494	1,6105
16	1,81	1,1094	72	11,994	1,6338
17	1,936	1,1169	74	12,505	1,6574
18	2,064	1,1245	76	13,026	1,681
19	2,193	1,1321	78	13,554	1,7043
20	2,324	1,1398	80	14,088	1,7272
22	2,592	1,1554	82	14,623	1,7491
24	2,866	1,1714	84	15,153	1,7693
26	3,147	1,1872	86	15,671	1,7872
28	3,435	1,2031	88	16,17	1,8022
30	3,729	1,2191	90	16,649	1,8144
32	4,03	1,2353	92	17,109	1,824
34	4,339	1,2518	94	17,55	1,8312
36	4,656	1,2685	96	17,966	1,8355
38	4,981	1,2855	98	18,346	1,8361
40	5,313	1,3028	100	18,663	1,8305

FIGURE 7 – Tableau donnant la relation entre composition massique  $w$  en acide sulfurique, concentration molaire volumique  $C$  d'acide sulfurique et masse volumique  $\rho$  des solutions d'aqueuses d'acide sulfurique

$H_2SO_4$  est un diacide. En solution aqueuse, la première acidité est forte, la deuxième a un pKa de 2,0.

$$1\mathcal{F} = e \mathcal{N}_A = 96500C.mol^{-1}$$

Surtension cathodique pour le couple  $H^+/H_2$  :

sur cathode en plomb :  $\eta_C = -0,5V$

sur cathode en alliage Pb/Sb :  $\eta_C > -0,1V$