

Etude du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb

On étudie à 300 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :



On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau. Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique de l'accumulateur au plomb est proche de 0. Le plomb $\text{Pb}_{(s)}$ sert de conducteur métallique à l'électrode de droite.

1. Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur ?

Solution: Il s'agit d'une solution électrolytique pour permettre la conduction électrique par voie ionique au sein de l'accumulateur. Le caractère fortement acide permet que Pb^{2+} soit la forme stable du plomb(II).

2. Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Solution: La solubilité de $\text{PbSO}_{4(s)}$ est plus grande dans l'eau que dans une solution d'acide sulfurique concentrée (effet d'ion commun) car cette solution contient déjà des ions sulfate SO_4^{2-} .

3. Identifier la cathode et l'anode. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.

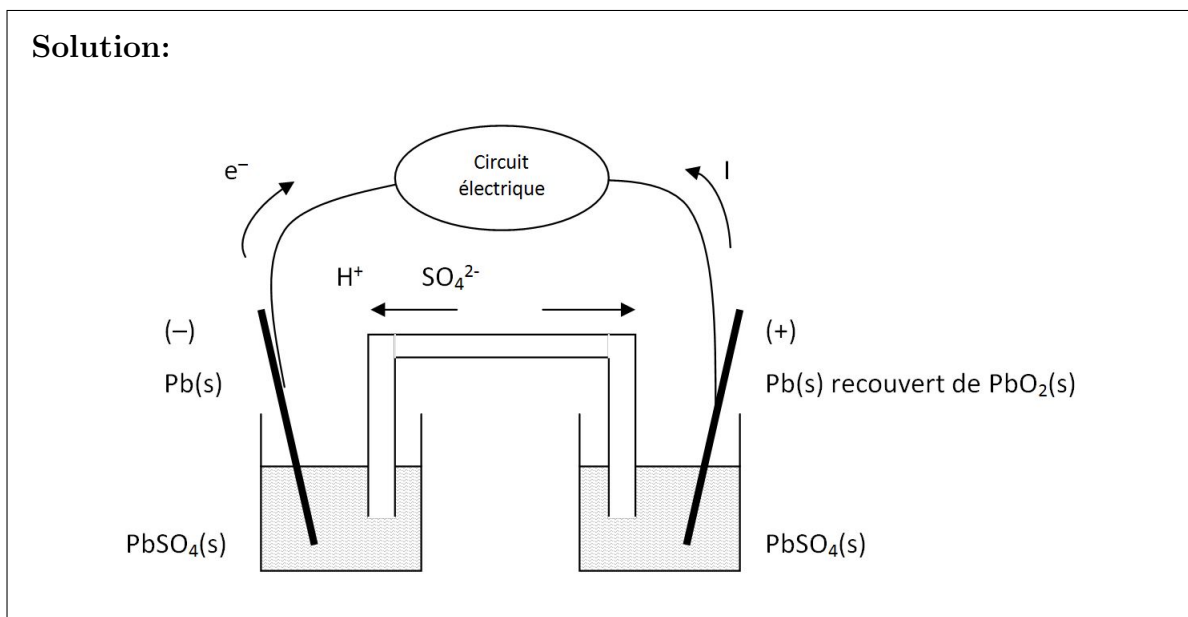
Solution: En première approximation, les potentiels d'électrode sont supposés proches des potentiels standard des couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ et PbSO_4/Pb .

Le pôle (+) est la cathode : $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$. Le pôle (-) est l'anode : PbSO_4/Pb .

La réaction de fonctionnement est :



4. Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.



5. Calculer la valeur de la force électromotrice standard à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre 12 V.

Solution: La F.e.m standard vaut : $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(PbO_2/PbSO_4) - E^{\circ}(PbSO_4/Pb) = 2,05 \text{ V}$.

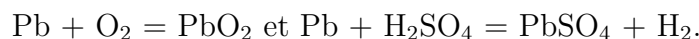
Une batterie de voiture est une association série de plusieurs accumulateurs.

Lorsque l'accumulateur au plomb est au repos et à l'air libre, on constate qu'il s'auto-décharge.

6. Ecrire les équations des réactions responsables de l'auto-décharge de l'accumulateur à l'anode en tenant compte des espèces prépondérantes. L'une de ces réactions présente-t-elle un danger ? Si oui, justifier.

Solution: En milieu acide, le plomb est attaqué à $pH = 0$, aussi bien par l'eau (couple H^+/H_2) que par le dioxygène (couple O_2/H_2O).

Les réactions sont :



Il y a un risque d'augmentation de pression dans le compartiment anodique (formation de dihydrogène gazeux).

Données à 300 K :

- Numéro atomique : C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; S : 16 ; Pb : 82
- Masse molaire : $M(\text{PbS}) = 240 \text{ g.mol}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Potentiels standard redox en volt :

Couple redox	PbSO ₄ /Pb	Pb ²⁺ /Pb	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O	PbO ₂ /Pb ²⁺	PbO ₂ /PbSO ₄
E° (Volt)	- 0,36	- 0,13	0,00	1,23	1,46	1,69

- Produit de solubilité :

