





SCD LILLE 1



D 030 359614 2

Piles et Accumulateurs
électriques

DU MÊME AUTEUR

Les Accumulateurs électriques (2^e Edition). Paris (Dunod).

Étude résumée des accumulateurs électriques (2^e Edition). Paris (Dunod).

Manuel pratique du Monteur Électricien (19^e Edition). Paris (Gauthier-Villars).

4.707

N° 55

4707

COLLECTION ARMAND COLIN
(Section de Mécanique et d'Électricité industrielles)

Piles
et
Accumulateurs
électriques

par
Lucien JUMAU
Ingénieur

2^e ÉDITION

(81 figures)



LIBRAIRIE ARMAND COLIN
103, Boulevard Saint-Michel, PARIS

1929

Tous droits réservés

PRÉFACE

Les Piles électriques, qui ont été les premières sources industrielles de courant électrique, sont encore, à l'heure actuelle, les plus commodes pour certaines applications ne nécessitant que de faibles courants.

Les Accumulateurs électriques étant une classe particulière de piles, ont, comme celles-ci, le gros avantage de constituer les générateurs de courant continu les plus simples, puisqu'ils n'ont pas d'organes en mouvement. Mais comme ils possèdent la propriété de pouvoir, après leur épuisement, être rechargés par le passage d'un courant continu, tandis que les piles nécessitent un remplacement des matières actives, on conçoit que les Accumulateurs aient des applications beaucoup plus nombreuses que les Piles. Cette possibilité de régénération leur donne des avantages pratiques et économiques sur les Piles et leur ouvre, non seulement comme générateurs, mais aussi comme transformateurs, les applications nécessitant des courants forts.

Et c'est ainsi que Piles et Accumulateurs sont utilisés sur une échelle très étendue, allant de la modeste pile de sonnerie, débitant quelques centièmes d'ampère, à la batterie d'accumulateurs de station centrale, pouvant fournir, sous une tension de 500 volts et plus, des courants de plusieurs milliers d'ampères.

Avec le développement des applications de l'électricité, en particulier avec celui de la T. S. F., Piles et Accumulateurs sont devenus d'un usage si courant, qu'il nous a paru désirable de mettre l'étude de ces appareils à la portée de tout le monde, sans pour cela sacrifier l'exactitude à la simplicité. Nous avons tenu, bien au contraire, à introduire, sous une forme élémentaire, les notions les plus récentes sur l'électrolyse, notions qui contribuent si puissamment à la compréhension des phénomènes dont les Piles et Accumulateurs sont le siège.

Nous avons l'espoir qu'ainsi conçu, ce petit Traité rendra service à l'amateur qui utilise piles et accumulateurs, à l'intellectuel et à l'étudiant, qui visent à s'instruire vite et d'une manière précise sur cette question, et aussi aux nombreux techniciens qui, n'ayant pas le temps d'approfondir toutes les branches de l'Électrotechnique, ont néanmoins besoin de posséder sur chacune d'elles un minimum de connaissances.

PILES ET ACCUMULATEURS ÉLECTRIQUES

PREMIÈRE PARTIE

PILES HYDROÉLECTRIQUES

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE ET TECHNIQUE DES PILES

Historique. — Vers 1789 un médecin de Bologne, Galvani, ayant suspendu à son balcon, à l'aide de fils de cuivre, des grenouilles fraîchement écorchées, constata que lorsque les grenouilles, agitées par le vent, venaient à toucher le fer du balcon, de violentes contractions dans les muscles de leurs cuisses se produisaient à chaque contact.

C'est en étudiant ce phénomène que Volta découvrit le principe qu'on a appelé, depuis lors, principe de Volta, et qui l'amena à la découverte de la pile hydroélectrique vers 1800.

Ce principe de Volta peut s'énoncer comme suit : entre deux corps en contact à la même température, il s'établit une différence de potentiel dépendant uniquement de leur nature. Lorsque plusieurs métaux forment une chaîne continue, la différence de potentiel des métaux extrêmes

est la même que si ces métaux étaient directement en contact.

Il résulte évidemment de ce principe que dans un circuit métallique dont tous les points sont à la même température, il n'y a jamais de courant, puisque la somme des forces électromotrices de contact est égale à zéro.

Pour qu'il y ait courant, il faut que l'énergie électrique ainsi mise en jeu soit empruntée à une autre forme d'énergie : énergie calorifique dans le cas des piles thermoélectriques, et énergie chimique dans le cas des piles ou couples hydroélectriques que nous allons étudier, et qu'on appelle aussi *piles primaires*.

PRINCIPE D'UNE PILE HYDROÉLECTRIQUE

Lorsqu'on plonge dans un liquide deux métaux inégalement attaqués par ce liquide, on constate que le système est le siège d'une force électromotrice, et que si on ferme le circuit ainsi constitué sur une résistance extérieure, il se produit un courant électrique aussi longtemps que peut s'exercer l'action chimique.

La pile classique de Volta était constituée d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre, formant les *électrodes* et plongeant dans l'eau acidulée sulfurique formant l'*électrolyte*. La force électromotrice, variable avec la concentration de l'acide, est voisine de 1 volt. Lorsqu'on réunit les deux électrodes par un circuit métallique extérieur, un courant électrique s'établit, l'électrode de cuivre formant le pôle positif, et l'électrode de zinc le pôle négatif. En même temps, on peut constater que le zinc, qui, lorsqu'il est pur, n'est pas attaqué par l'électrolyte, à circuit ouvert, s'attaque au contraire, pendant le passage du courant, en donnant lieu à la réaction chimique :



Le zinc se dissout sous la forme de sulfate de zinc, tandis

que de l'hydrogène gazeux se dégage sur le cuivre qui ne s'attaque pas, et c'est, au rendement près, l'énergie chimique dégagée par cette réaction que nous retrouvons sous forme d'énergie électrique dans le circuit extérieur.

Cependant, si nous suivons la différence de potentiel aux bornes de la pile de Volta, débitant sur une résistance extérieure fixe, nous constatons que cette différence de potentiel va diminuant en tendant vers zéro, bien que l'électrode zinc et l'électrolyte ne soient pas épuisés. En ouvrant le circuit extérieur, la force électromotrice ne tarde pas à remonter jusqu'à sa valeur initiale.

Cette diminution de la différence de potentiel s'explique par différentes causes, que l'on réunit sous la dénomination générale de *polarisation*. La principale de ces causes est la suivante : l'hydrogène¹ qui se dégage sur l'électrode positive produit à la fois une force contreélectromotrice, qui se retranche de celle de la pile, et une augmentation de résistance intérieure. En outre, l'électrolyte change de composition, ce qui apporte à la fois une variation de la force électromotrice et une variation de résistance intérieure.

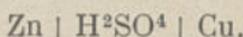
On comprend qu'une pile ayant de tels défauts ne pourrait guère avoir d'applications pratiques, et on combat ces actions nuisibles par la *dépolarisation*. Celle-ci peut être mécanique, lorsqu'on élimine l'hydrogène sur l'électrode positive par agitation, brossage, circulation de liquide, insufflation d'air. Mais elle se fait le plus souvent électrochimiquement, en entourant l'électrode positive d'une substance (*dépolarisant*) capable de se combiner avec l'hydrogène. La force électromotrice de la pile est alors augmentée ou diminuée suivant que les réactions de dépolarisation dégagent ou absorbent de la chaleur

1. Nous verrons plus loin qu'il existe des piles à gaz dans lesquelles l'hydrogène constitue l'électrode négative.

THÉORIE DES PILES

Étude thermodynamique. — Une pile hydroélectrique est donc en principe, un générateur d'électricité qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique. On la caractérise par la désignation des matières actives employées aux deux électrodes et de la nature de l'électrolyte.

La pile de Volta, par exemple, est un couple



La force électromotrice d'une pile peut se déterminer théoriquement en égalant les deux énergies, chimique et électrique. Appelons en effet W l'énergie calorifique exprimée en calories (gramme-degré), résultant des réactions chimiques qui s'accomplissent dans l'appareil. L'énergie électrique correspondante exprimée en joules sera égale à EQ , E étant la force électromotrice exprimée en volts du couple, et Q la quantité d'électricité exprimée en coulombs.

Pour ramener aux mêmes unités, il suffit de se rappeler qu'une petite calorie équivaut à 0,425 kilogrammètre, et qu'un kilogrammètre représente 9,81 joules.

Il vient alors :

$$W = \frac{EQ}{0,425 \cdot 9,81} = \frac{EQ}{4,17} \text{ calories (gr.-degré)};$$

d'où l'on tire :

$$E = 4,17 \frac{W}{Q} \text{ volt.}$$

Si on rapporte la chaleur dégagée W à une molécule-gramme, on sait, d'après les lois de Faraday, qu'une molécule-gramme d'un corps engage $96\,537\,n$ coulombs, n étant la valence du corps considéré. On a donc dans ce cas :

$$E = \frac{4,17W}{96\,537n} = \frac{W}{23\,067n} \text{ volt,}$$

qui est la formule de Thomson, permettant de calculer la force électromotrice en volt lorsqu'on connaît en petites calories la chaleur de réaction W rapportée à la molécule-gramme. Cette chaleur est donnée par les tables thermo-chimiques.

La formule de Thomson n'est cependant pas absolument rigoureuse, car elle suppose l'énergie chimique intégralement transformée en énergie électrique, ce qui n'est pas toujours rigoureusement exact, à cause de l'effet Peltier (échauffement ou refroidissement par le courant aux points de contact des électrodes et de l'électrolyte).

Pour être rigoureuse, la formule de Thomson doit être complétée par un terme tenant compte de l'énergie thermique, et qui correspond à ce qu'on nomme la *chaleur secondaire*.

C'est ce qu'on appelle le terme correctif d'Helmholtz. C'est en effet Helmholtz qui, le premier, l'a calculé et l'a trouvé égal à :

$$T \frac{dE}{dT},$$

T étant la température absolue, et $\frac{dE}{dT}$ la variation de la force électromotrice en fonction de la température, ce qu'on appelle le *coefficient de température* du couple considéré.

La formule complète de la force électromotrice est donc la suivante :

$$E = \frac{W}{23\,067n} + T \frac{dE}{dT}.$$

La différence entre la force électromotrice mesurée, et celle correspondant à la chaleur W des réactions chimiques $\frac{W}{23\,067n}$, donne la force électromotrice correspondant à la chaleur secondaire. L'expérience montre

qu'elle est bien sensiblement égale à $T \frac{dE}{dT}$, en remplaçant $\frac{dE}{dT}$ par le coefficient de température mesuré du couple¹.

Si ce coefficient de température est positif, c'est-à-dire si la force électromotrice croît avec la température, la force électromotrice mesurée est plus grande que celle calculée d'après les chaleurs des réactions chimiques. Le couple absorbe de la chaleur pendant son fonctionnement (chaleur qu'il transforme en énergie électrique), et il se refroidit.

Lorsque la force électromotrice diminue avec la température (ce qui est le cas le plus fréquent), le coefficient de température est négatif ; la force électromotrice calculée d'après les chaleurs de réaction chimique est plus grande que celle mesurée. La chaleur correspondant à la différence se retrouve sous forme de chaleur dans la pile qui

1. Voici, par exemple, quelques résultats obtenus par Jahn :

Avec la pile $\text{Pb} | \text{Pb}(\text{AzO}^3)^2 || \text{Ag}^2(\text{AzO}^3)^2 | \text{Ag}$ on a $W = 50\,900$ calories gr-degré, tandis que $23\,067nE = 42\,872$ calories, E étant la force électromotrice mesurée à 0 degré C. La différence $23\,067nE - W$ est donc égale à $-8\,028$ calories et elle représente $23\,067nT \frac{dE}{dT}$, d'où l'on déduit pour le coefficient de température calculé :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{8\,028}{23\,067 \cdot 2 \cdot 273} = -0,00064 \text{ volt par degré C,}$$

alors que le coefficient de température mesuré expérimentalement a été trouvé égal à $-0,000632$ volt par degré C.

Avec la pile $\text{Pb} | \text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 || \text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 | \text{Cu}$ on a $W = 17\,533$ calories (gr-degré) tandis que $23\,067nE = 21\,684$ cal., E étant la force électromotrice mesurée à 0 degré C. La différence $23\,067nE - W$ est donc égale à $+4\,151$ calories et elle représente $23\,067nT \frac{dE}{dT}$, d'où l'on déduit pour le coefficient de température calculé :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{+4\,151}{23\,067 \cdot 2 \cdot 273} = +0,000331 \text{ volt par degré C,}$$

alors que le coefficient de température mesuré expérimentalement a été trouvé égal à $+0,000385$ volt par degré C.

s'échauffe en fonctionnant (voir le tableau ci-dessous).

Coefficients de température de quelques piles réversibles :

NATURE DU COUPLE	E (en volts)	$\frac{dE}{dT}$
Zn ZnSO ⁴ + 100H ² O CuSO ⁴ + 100H ² O Cu.....	1, 0962	+0, 000034
Pb Pb(C ² H ³ O ²) ² + 100H ² O Cu(C ² H ³ O ²) ² aq. Cu...	0, 4764	+0, 000385
Zn ZnCl ² + 100H ² O Ag ² Cl ² Ag ²	1, 0306	-0, 000409
Zn ZnCl ² + 50H ² O Ag ² Cl ² Ag ²	1, 0171	-0, 000210
Zn ZnCl ² + 25H ² O Ag ² Cl ² Ag ²	0, 9740	-0, 000202
Zn ZnBr ² + 25H ² O Ag ² Br ² Ag ²	0, 8409	-0, 000106
Pb Pb(AzO ³) ² + 100H ² O Ag ² (AzO ³) ² + 100H ² O Ag ²	0, 9320	-0, 000632
Cu Cu(AzO ³) ² + 100H ² O Ag ² (AzO ³) ² + 100H ² O Ag ² .	0, 4580	-0, 000708

Les piles et la théorie des ions. — Rappelons ici que, d'après la théorie de la dissociation électrolytique, les électrolytes qui sont comme on sait des solutions acides, basiques ou salines, doivent leur conductibilité au fait que les acides, bases ou sels sont déjà décomposés, avant le passage du courant, en éléments que l'on appelle *ions*. Les cations sont constitués par l'hydrogène ou le métal possédant une ou plusieurs charges positives. Les anions sont constitués par le groupe OH, ou par le radical acide possédant une ou plusieurs charges négatives. Par exemple, une solution d'acide sulfurique H²SO⁴ renferme des cations $\overset{+}{H}$, et des anions $\bar{S}O_4$; une solution basique de potasse KOH renferme des cations $\overset{+}{K}$, et des anions $\bar{O}H$; enfin, une solution saline de sulfate de potassium K²SO⁴ renferme des cations $\overset{+}{K}$, et des anions $\bar{S}O_4$.

Et c'est parce que les molécules sont préalablement séparées en leurs ions possédant des charges électriques, que le courant peut passer, les anions chargés négativement se portant à l'électrode positive, ou anode, et les cations chargés positivement se rendant à l'électrode négative, ou cathode. Si, malgré les charges des ions, on ne peut déceler aucune charge libre dans un électrolyte,

c'est que le nombre des charges positives est égal à celui des charges négatives.

Lorsque les ions arrivent aux électrodes qui possèdent des charges de signe contraire, leurs charges s'annulent, et les éléments correspondants repassent à l'état moléculaire. C'est ainsi qu'une solution de chlorure de zinc, traversée par le courant, donnera un dépôt de zinc métallique à la cathode, et un dégagement de chlore gazeux à l'anode. Dans certains cas, des réactions secondaires peuvent se produire entre les ions et l'électrolyte. Tels sont les phénomènes qui se passent dans une cuve électrolytique.

Dans une pile, l'électrolyte est décomposé en ses ions, et, en outre, chacune des électrodes possède une *tension de dissolution* électrolytique, en vertu de laquelle le métal ou la matière active de l'électrode tend à se dissoudre. En sens inverse de la tension de dissolution, agit la *pression osmotique*, qui tend à précipiter sur l'électrode les ions en solution.

Lorsque la tension de dissolution P est plus grande que la pression osmotique p , si elle s'exerce jusqu'à faire équilibre à cette dernière, par suite de la dissolution du métal, le travail correspondant au passage des ions de la pression P à la pression p est égal au travail électrique maximum que peut fournir le système. Ce travail \mathfrak{E} s'exprime par la formule¹ :

$$\mathfrak{E} = RT \log_{\text{nép}} \frac{P}{p}$$

1. La thermodynamique apprend que lorsqu'une molécule-gramme d'un gaz passe de la pression P à la pression p à température constante, le travail produit est $\mathfrak{E} = RT \log_{\text{nép}} \frac{P}{p}$. Il en est de même lorsqu'une molécule-gramme passe, à l'état d'ions, de la pression P à la pression p .

En exprimant ce travail en joules, on a :

$$\mathfrak{E} = 9,81 RT \log_{\text{nép}} \frac{P}{p}$$

dans laquelle \mathfrak{E} est le travail en kilogrammètres, T la température absolue, R la constante des gaz ($R = 0,847$).

Si la tension de dissolution P est plus grande que la pression osmotique p , le métal envoie des ions en solution, à condition de recevoir des charges positives, soit d'une source extérieure, soit d'ions déjà en solution, et qui se séparent alors à l'état métallique ou diminuent de valence. Lorsqu'aucune source extérieure n'intervient, le métal, qui était neutre, se charge négativement, et l'électrolyte positivement.

La pression osmotique augmentant, et la tension de dissolution allant en diminuant, lorsqu'il y a équilibre, $P = p$; le métal conserve sa charge négative, et l'électrolyte sa charge positive. Si, dans ces conditions, on plonge dans l'électrolyte un conducteur inattaquable, et qu'on le relie extérieurement au métal par un conducteur, la charge négative de ce métal neutralisera la charge positive des ions-métal en solution, et ces ions neutralisés précipiteront à l'état métallique sur le conducteur inattaquable. La pression osmotique p diminuant, on aura de nouveau P plus grand que p , et le métal enverra constamment des ions en solution. Le métal et l'électrolyte auront constamment des charges de signe contraire, qui se neutraliseront à travers le conducteur. On aura ainsi constitué une pile, dont la tension sera la différence entre le potentiel du métal et celui de l'électrolyte. Si, au lieu d'un conducteur inattaquable, on plonge un autre métal attaquant dans l'électrolyte, la tension sera la différence des potentiels de ces deux métaux.

Si la tension de dissolution P est plus petite que la pression osmotique, les ions-métal précipitent à l'état moléculaire, en cédant leur charge positive à l'électrode, si celle-ci reçoit une charge négative neutralisant la charge positive des ions. C'est ce qui se produit à l'électrode-cuivre de la pile Daniell, qui reçoit des charges négatives de

l'électrode-zinc à travers le circuit extérieur, ces charges négatives neutralisant les charges positives des ions Cu^{++} , qui se précipitent alors à l'état de cuivre métallique.

Le Blanc a calculé les tensions de dissolution des différents métaux plongeant dans des solutions d'un de leurs sels complètement dissocié, pour une concentration de une molécule-gramme par litre¹.

En égalant ce travail osmotique au travail électrique εQ (ε étant la tension de polarisation entre l'électrode et l'électrolyte considérés, et Q la quantité d'électricité), il vient :

$$\varepsilon Q = 9,81 RT \log_{\text{nép.}} \frac{P}{p}$$

En remplaçant Q par sa valeur $96\,537 n$, pour une molécule-gramme, R par sa valeur $0,847$, T par sa valeur $273 + 17 = 290$ (à 17 degrés C), et en passant des logarithmes népériens aux logarithmes décimaux, il vient :

$$\varepsilon = \frac{0,0575}{n} \log \frac{P}{p} \text{ volt,}$$

qui montre que la tension ε augmente en progression arithmétique lorsque la pression osmotique p diminue en progression géométrique. Pour les métaux monovalents (Ag par exemple), n étant égal à 1 , la tension de polarisation, entre le métal et l'électrolyte renfermant un de ses sels,

1. Il a trouvé les valeurs suivantes :

Zinc	$P = 9,9 \cdot 10^{13}$	atmosphères.
Cadmium	$2,7 \cdot 10^6$	—
Fer.....	$1,2 \cdot 10^4$	—
Cobalt	$1,9 \cdot 10^0$	—
Nickel	$1,3 \cdot 10^0$	—
Plomb	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—
Hydrogène	$9,9 \cdot 10^{-4}$	—
Cuivre	$4,8 \cdot 10^{-10}$	—
Mercure.....	$1,1 \cdot 10^{-16}$	—
Argent.....	$2,3 \cdot 10^{-17}$	—
Paladium	$1,5 \cdot 10^{-26}$	—

augmente de 0,0575 volt quand la concentration des ions diminue dans un rapport de 10. Cette variation devient $\frac{0,0575}{2} = 0,0288$ volt pour un métal bivalent, et ne dépend par conséquent pas du métal, mais seulement de sa valence.

Lorsque P est plus petit que p , ε a la même valeur que ci-dessus, mais négative. Enfin, quand $P = p$, $\varepsilon = 0$.

Neumann a mesuré expérimentalement la tension entre un métal et la solution d'un de ses sels¹.

D'après la formule précédente, on peut déterminer facilement la tension de polarisation e entre deux métaux respectivement en contact avec un de leurs sels en solution. On a en effet :

$$e = \varepsilon - \varepsilon',$$

1. Pour des solutions à une molécule-gramme par litre, il a trouvé

MÉTAUX	Tensions en volts			
	Sulfates	Chlorures	Nitrates	Acétates
Magnésium ..	+ 1,239	+ 1,231	+ 1 060	+ 1,240
Aluminium ..	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	
Manganèse ..	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	
Zinc	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Cadmium ...	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	
Fer.....	+ 0,093	+ 0,087		
Cobalt	- 0,019	- 0,015	- 0,078	- 0,004
Nickel	- 0,022	- 0,020	- 0,060	
Étain		- 0,085		
Plomb		- 0,095	- 0,115	- 0,079
Hydrogène ..	- 0,238	- 0,249		- 0,150
Bismuth	- 0,490	- 0,315	- 0,500	
Antimoine ..		- 0,376		
Arsenic		- 0,550		
Cuivre	- 0,515		- 0,615	- 0,580
Mercure.....	- 0,980		- 1,028	
Argent	- 0,974		- 1,055	- 0,991
Paladium ...		- 1,066		
Platine		- 1,140		
Or		- 1,356		

ε et ε' étant les tensions de polarisation entre chaque électrode et son électrolyte. On a donc :

$$\varepsilon = \frac{0,0575}{n} \log \frac{P}{p} - \frac{0,0575}{n'} \log \frac{P'}{p'}$$

P' étant la tension de dissolution du second métal, p' la pression osmotique de ses ions dans l'électrolyte, n' leur valence. On néglige ici la tension, d'ailleurs très faible, entre les deux électrolytes.

La formule ci-dessus peut s'appliquer, par exemple, à la pile Daniell, dans laquelle l'électrode négative est une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc, et l'électrode positive, une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, les deux solutions étant séparées par une cloison poreuse.

Si on appelle δ_1 le degré de dissociation électrolytique¹ de la solution de sulfate de zinc, C_1 la concentration de cette solution, δ_2 et C_2 les valeurs correspondantes pour la solution de sulfate de cuivre, la formule précédente peut alors s'écrire :

$$e = \frac{0,0575}{2} \left(\log \frac{P}{P'} - \log \frac{\delta_1 C_1}{\delta_2 C_2} \right),$$

ce qui permet de calculer la force électromotrice de la pile Daniell, et d'expliquer, conformément à l'observation, que celle-ci diminue quand on augmente la concentration du sulfate de zinc ou quand on diminue celle du sulfate de cuivre, et augmente dans les cas contraires.

En appliquant la formule de Nernst aux piles de concentration (dans lesquelles les deux électrodes sont constituées par le même métal, et les deux électrolytes par des

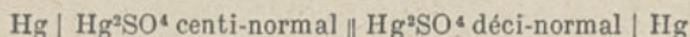
1. On sait qu'on appelle ainsi le rapport entre le nombre de molécules dissociées en leurs ions, et le nombre total de molécules primitivement dissoutes.

solutions d'un sel de ce métal à des concentrations différentes), il vient alors :

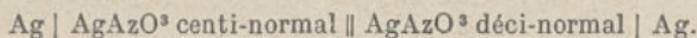
$$e = \frac{0,0575}{n} \log \frac{\delta' C'}{\delta C},$$

puisqu'on a ici $P = P'$.

Cela montre que la force électromotrice de ces piles est indépendante de la nature des ions, et ne dépend que de leur valence et des différences de concentrations. C'est pour cette raison que l'on trouve que tous les ions monovalents donnent le même résultat, et, par exemple, que la pile



donne la même force électromotrice que la pile



Comme la formule de Thomson, celle de Nernst doit être corrigée, pour tenir compte des variations de l'énergie thermique, puisqu'elle suppose l'énergie électrique provenant uniquement du travail osmotique des ions à température constante. La tension E entre un métal et la solution d'un de ses sels devient donc :

$$\varepsilon = \frac{0,0575}{n} \log \frac{P}{p} + \frac{\omega}{23\,067n};$$

ω représentant la chaleur secondaire correspondant au terme correctif d'Helmholtz.

Couplage des piles. — Les piles ne donnant qu'une force électromotrice relativement faible (dépassant rarement 2 volts) doivent être couplées en série dans la plupart des applications. La figure 1 donne le schéma de groupage des piles en série (ou en tension), le pôle positif d'une pile étant relié au pôle négatif de l'élément suivant et ainsi de suite. Si on dispose

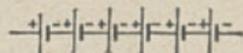


FIG. 1. — COUPLAGE DES PILES EN SÉRIE.

en série n piles semblables de force électromotrice e et de résistance intérieure r on aura pour la force électromotrice totale E et pour la résistance intérieure totale R les valeurs suivantes :

$$E = ne \quad \text{et} \quad R = nr$$

Dans le couplage en dérivation (ou en quantité), représenté en figure 2, on relie

entre eux tous les pôles positifs d'une part et tous les pôles négatifs d'autre part. On a alors :

$$E = e \quad \text{et} \quad R = \frac{r}{n},$$

Enfin si les piles sont reliées en séries multiples, comme il est représenté en figure 3 et de telle manière qu'il y ait q groupes de piles en quantité et dans chaque groupe t piles en

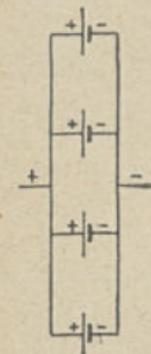


FIG. 2.
COUPLAGE
DES PILES
EN QUANTITÉ.

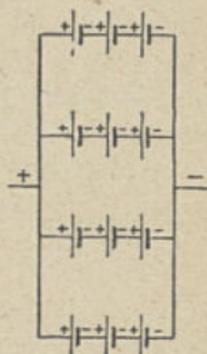


FIG. 3.
COUPLAGE
DES PILES
EN SÉRIE
ET EN QUANTITÉ.

tension, le nombre n total de piles est $n = tq$ et l'on a :

$$E = te \quad \text{et} \quad R = \frac{t}{q} r.$$

Puissance et rendement des piles. — Détermination de leur couplage. — Lorsqu'une pile de force électromotrice E et de résistance intérieure r débite sur une résistance extérieure R , on a :

$$\text{pour l'intensité du courant } I, \quad I = \frac{E}{r + R};$$

pour la différence de potentiel e aux bornes,

$$e = E - rI = RI;$$

pour la puissance utile P_u , $P_u = RI^2 = eI$;

pour la puissance totale P_t , $P_t = (r + R)I^2 = EI$;

Pour la puissance perdue dans la pile P_p ,

$$P_p = rI^2 = (E - e)I ;$$

pour le rendement, $\eta = \frac{P_u}{P} = \frac{e}{E} = \frac{R}{R + r}$.

D'après cela, la puissance utile, nulle pour $R = 0$ et également pour $R = \infty$, passe par un maximum pour $R = r$, la puissance utile maximum étant alors

$$P_{u \max} = \frac{E^2}{4r},$$

et le rendement correspondant étant égal à 0,5.

Le nombre minimum d'éléments n nécessaire pour produire une puissance P_u sera donc donné par

$$P_u = n \frac{E^2}{4r}, \quad \text{d'où} \quad n = 4 \frac{rP_u}{E^2}.$$

Pour déterminer le nombre de piles t en tension et de groupes q en quantité, il faudra connaître les deux facteurs e_n (tension aux bornes), et I_n (\times intensité), dont le quotient donne la résistance utile R , effective ou apparente. Si les piles travaillent à puissance maxima on aura

$$r_n = R = \frac{t}{q}r \quad \text{et} \quad \frac{tE}{2} = e_n,$$

puisque le rendement est égal à 0,5 à puissance maximum. De ces deux équations, on tire t et q et par conséquent $n = tq$.

Dans le cas où l'on connaîtra l'intensité maximum I_1 que peut débiter un élément, et la tension e correspondante, on aura $I_n = qI_1$, et $e_n = te = t(E - rI_1)$; d'où l'on déduira t et q .

Enfin, si l'on se donne un rendement déterminé, η , on déduira t de $e_n = te$, en remplaçant e par sa valeur $e = \eta E$. On calculera r_n d'après $\eta = \frac{R}{R + R_n}$, et on déduira

q de $r_n = \frac{t}{q}r$.

Mesure de la force électromotrice et de la résistance intérieure d'une pile. — La force électromotrice d'une pile peut se mesurer directement à l'aide d'un voltmètre. Il faut cependant faire usage d'un voltmètre de résistance suffisante, pour que l'intensité que débite la pile pendant la mesure n'amène pas de polarisation appréciable. Autrement, il faudrait faire la mesure au galvanomètre (méthode de la grande résistance par exemple).

Pour déterminer la résistance intérieure r d'une pile dont on a mesuré la force électromotrice E , on ferme le circuit de cette pile, aux bornes de laquelle on a branché le voltmètre, sur une résistance R connue, et on mesure la différence de potentiel e aux bornes de la pile au moment où le circuit vient d'être fermé.

Comme on a : $e = E - rI$,

et que, d'autre part, $I = \frac{e}{R}$,

on en déduit : $r = \frac{R - e}{e} R$,

r étant exprimé en ohms, quand R est exprimé en ohms, et E et e en volts.

Conditions de réalisation d'une bonne pile. — Pour réaliser une pile à grande énergie massique, il faut que celle-ci possède, d'une part, une force électromotrice, et d'autre part une capacité massique, aussi élevées que possible.

Force électromotrice. — On obtiendra une force électromotrice élevée en choisissant des substances capables de dégager de grandes quantités de chaleur, pendant les réactions chimiques qui s'accomplissent pendant la décharge de la pile.

A l'électrode négative, on doit donc faire choix d'un métal aussi électropositif que possible, ou, ce qui revient au même, dont la tension de dissolution est élevée. Mal-

heureusement, on ne peut choisir les métaux les plus électropositifs, tels que les métaux alcalins¹ ou alcalino-terreux, parce qu'ils sont attaqués directement par les électrolytes. Dans cette échelle des métaux, on doit s'arrêter au zinc. Déjà même, ce métal donne-t-il lieu à des actions locales, dues à l'attaque directe des électrolytes acides ou alcalins. L'attaque est moindre avec les solutions salines, telles que le chlorure d'ammonium, mais il faut quand même faire usage d'un zinc de pureté suffisante et même l'amalguer.

L'amalgamation du zinc peut se faire superficiellement en brossant le zinc en solution légèrement acide, en présence de mercure métallique ou d'un sel de mercure. On peut aussi l'amalguer dans la masse, en constituant l'électrode à l'aide d'un alliage, préparé d'avance, de zinc et de mercure (par exemple 96 parties de zinc pour 4 de mercure). Ce dernier procédé est préférable au premier, qui ne donne qu'une amalgamation à la surface du zinc. Signalons encore ici que, dans certaines piles, pour maintenir le zinc amalgamé, on ajoute à l'électrolyte un sel de mercure.

Sauf dans le cas des piles à gaz (pile oxygène-hydrogène par exemple) ou des piles dans lesquelles la matière active positive est un halogène (chlore, brome, iode), la matière employée comme dépolarisant à l'électrode positive est une matière qui peut se réduire par l'hydrogène, telle qu'un oxyde ou un chlorure. Cette réduction se fait

1. Malgré leurs actions locales très énergiques, on peut néanmoins réaliser de telles piles. C'est ainsi que Jablochhoff avait fabriqué une pile à sodium en constituant l'électrode négative à l'aide d'une lamelle de sodium de 15 x 2 cm et de 6 mm d'épaisseur, reliée à une lamelle de cuivre amalgamé servant de conducteur, et enveloppée d'une bande de papier de soie. Cette électrode était appliquée contre une lame de charbon très poreux formant l'électrode positive. Dans l'air humide, la soude qui se formait autour de l'électrode négative formait électrolyte, et la pile avait une force électromotrice de 2,5 volts.

tantôt avec dégagement, et tantôt avec absorption de chaleur. Malheureusement, ce dernier cas est le plus fréquent, et les réactions de dépolarisation réduisent la quantité de chaleur transformable en énergie électrique. En un mot, la dépolarisation s'achète le plus souvent par une diminution de la force électromotrice. Nous verrons cependant qu'il y a des exceptions, et dans l'accumulateur plomb-acide sulfurique-peroxyde de plomb, de même que dans l'accumulateur fer-potasse-sesquioxyde de nickel, les réactions de dépolarisation correspondent à un dégagement de chaleur, et par conséquent à une augmentation de la force électromotrice.

Capacité massique. — Si nous examinons maintenant le deuxième facteur de l'énergie massique, la capacité massique, nous voyons que celle que peut donner une matière active dépend de son équivalent électrochimique, et du nombre de valences engagées. C'est ainsi que l'oxyde de cuivre CuO donne, à égalité de masse de Cu , en passant à l'état de cuivre métallique, une capacité double de celle du sous-oxyde Cu_2O passant également à l'état de cuivre métallique. Un autre exemple est donné par le peroxyde de plomb PbO_2 qui, passant à l'état de plomb métallique, comme cela est possible en employant une cathode en zinc, donne une capacité double de celle qui correspond à la réduction simple du peroxyde de plomb en sulfate de plomb, comme cela a lieu avec la cathode en plomb spongieux. Bien entendu, à chacune des valences engagées, la force électromotrice peut varier (c'est le cas du couple zinc-acide sulfurique-peroxyde de plomb), si les chaleurs de réaction varient également.

En calculant les masses théoriques de substances actives à engager pour obtenir un ampère-heure, on trouve les valeurs des tableaux suivants, correspondant à diverses matières actives, négatives et positives. Ce calcul

s'établit en considérant qu'une molécule-gramme d'un corps engagé dans les réactions correspond à $96\,537n$ coulombs, ou $\frac{96\,537n}{3\,600} = 26,81n$ ampères-heure, n étant la valence du corps.

Coefficient d'utilisation des matières actives. — D'après ces tableaux, on peut calculer théoriquement la quantité d'électricité que peut donner à la décharge une électrode positive ou négative, renfermant une masse connue de matière active. En pratique, cependant, il y a lieu de tenir compte d'un certain coefficient d'utilisation, car en général, une partie seulement, plus ou moins grande, de la matière active, peut être engagée dans les réactions chimiques de la décharge. Avec les matières actives se dissolvant dans l'électrolyte pendant la décharge, ce coefficient peut être très voisin de l'unité. C'est le cas de la cathode zinc dans un électrolyte acide sulfurique ou potasse, par exemple. Au contraire, les matières actives insolubles ne peuvent pas en général être entièrement engagées dans les réactions pendant la décharge. Le coefficient d'utilisation dépend alors de l'état physique de la matière active, et particulièrement de sa porosité et de sa conductibilité. Il se rapproche d'autant plus de l'unité, que les matières actives, et principalement leurs produits de transformation en décharge, sont conducteurs, et que la porosité tend à augmenter pendant la décharge. C'est le cas notamment des anodes Cu^2O , AgCl , PbCl^2 , etc., qui sont suffisamment conductrices, et qui augmentent encore de conductibilité, ainsi que de porosité, en se réduisant à l'état métallique pendant la décharge.

Il est bien évident, en effet, que la conductibilité de la matière active doit être suffisante pour laisser passer les charges électriques nécessaires au passage de l'état moléculaire à l'état d'ions, ou inversement. Lorsque les corps

MATIÈRES ACTIVES NÉGATIVES.

Matières actives		Masse engagée ¹	Capacité mas-sique ²
Zn	passant à l'état d'oxyde ZnO ou d'un sel de même valence (ZnSO ⁴ par ex.)	1,22	821,6
Pb	— PbO — (PbSO ⁴ —)	3,86	259,1
Cd	— CdO — (CdSO ⁴ —)	2,09	477,8
Cu	— CuO — (CuSO ⁴ —)	1,18	846,7
Cu	— Cu ² O —	2,36	423,2
Ag	— Ag ² O —	4,03	248,4
H	H ² O	0,0374	26 742,2
Fe	— FeO ou d'un sel de même valence (FeCl ² par ex.)...	1,04	957,2
FeO	— Fe ³ O ³ —	3,36	297,5
Na	— Na ² O — (NaI par ex.).....	0,86	1 162,8
Tl	— Tl ² O —	7,63	131,0
Co	— CoO —	1,10	908,4

1. En grammes par ampère-heure.

2. En ampères-heure par kilogramme de matière.

MATIERES ACTIVES POSITIVES.

Matières		Masse engagée ¹	Capacité mas- sique ²
PbO ² passant à l'état de PbO ou d'un sel de même valence (PbSO ⁴ par ex.).....		4,46	224,2
Pb.....		2,23	448,4
Sb ² O ³ ou d'un sel de même valence.....		2,98	335,1
O.....		0,30	333,33
Cu.....		1,48	675,2
Cu.....		2,85	351,6
NiO.....		1,68	593,4
NiO.....		3,37	296,7
Ni ² O ³	—	3,07	325,5
NiO.....	—	4,62	216,2
Ag ² O.....	—	4,33	231,5
Ag.....		4,59	210,7
Mn(OH) ³		1,33	754,1
chlorure.....		2,99	334,0
bromure.....		6,06	165,0
FeCl ²		5,35	186,9
Ag.....		8,47	118,1
Hg.....		4,26	234,6
Tl ² O.....			

1. En grammes par ampère-heure.

2. En ampères-heure par kilogramme de matière.

employés ne sont pas suffisamment conducteurs, il faut les mélanger intimement avec des particules conductrices. C'est ainsi que l'on prend comme anode dépolarisante le mélange de bioxyde de manganèse et de graphite, ou encore celui de sesquioxyde de nickel et de graphite, ou de flocons métalliques (nickel par exemple).

La conductibilité et la porosité sont nécessaires pour que les actions de décharge puissent se produire en profondeur, et intéresser toute la matière active.

Actions locales. — Les capacités obtenues pratiquement ne sont égales aux capacités théoriques calculées d'après la masse de matière engagée dans les réactions (suivant les tableaux précédents) que lorsqu'il n'y a pas d'actions locales, c'est-à-dire lorsque les réactions chimiques ne se produisent que pendant la décharge de la pile. Ce n'est pas toujours le cas, et la cathode zinc, par exemple, même lorsque le métal est pur, est le siège d'actions locales, c'est-à-dire d'une attaque chimique pendant que la pile reste à circuit ouvert, dans un électrolyte acide (acide sulfurique par exemple), ou basique (potasse par exemple). Cette action locale devient très réduite dans un électrolyte salin, comme le chlorure d'ammonium, et c'est pourquoi la pile genre Leclanché peut rester en service pendant de nombreux mois.

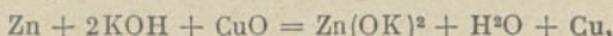
D'une manière générale, l'action locale la plus importante est celle due à l'attaque chimique directe de la cathode (presque toujours en zinc) par l'électrolyte. On l'atténue, comme nous l'avons vu, en amalgamant le zinc. Dans certains cas, cependant, le dépolarisant, lorsqu'il est liquide, s'il diffuse vers la cathode, est réduit par celle-ci. Ce cas se produit plus ou moins, même lorsque les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un diaphragme (vase poreux ou autre). Il y a alors action locale au dépolarisant, qui s'use même à circuit ouvert.

C'est ce qui arrive notamment dans les piles au sulfate de cuivre, et au bichromate de potassium ou de sodium.

Prix de revient de l'énergie électrique fournie par les piles.

— Si l'on ne considère que les dépenses de matières, il est facile de calculer le prix de revient du kilowatt-heure fourni par les piles. Il suffit de chiffrer, d'après les réactions de décharge et les tableaux précédents, pour 1 000 ampères-heures, les dépenses de métal à la cathode, de dépolarisant à l'anode, et d'électrolyte, lorsque celui-ci prend part aux réactions. Cette dépense P correspondant à 1 000 ampères-heure, c'est-à-dire à 1 000 e watts-heure, ou e kilowatts-heure, e étant la différence de potentiel utile aux bornes de la pile, la dépense par kilowatt-heure P' sera $\frac{P}{e}$.

Par exemple, dans la pile $\text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{CuO}$, la réaction de décharge étant la suivante :



les dépenses pour 1 000 ampères-heure seront :

à la négative :

$$1,22 \cdot 1\,000 = 1\,220 \text{ g. de zinc à } 3^f,50 \text{ le kg} \dots\dots\dots = 4^f,27$$

à la positive :

$$1,48 \cdot 1\,000 = 1\,480 \text{ g. d'oxyde de cuivre à } 7^f \text{ le kg.} \dots\dots\dots = 10^f,36$$

électrolyte :

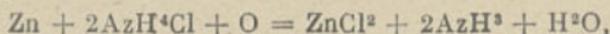
$$2,09 \cdot 1\,000 = 2\,090 \text{ g. de potasse à } 4^f \text{ le kg. de KOH} \dots\dots\dots = 8^f,36$$

$$\text{Total} \dots\dots\dots = 22^f,99$$

Dans cet exemple, la force motrice étant de 0,85 volt si la différence de potentiel utile aux bornes est de 0,75 volt, on aura :

$$P' = \frac{P}{e} = \frac{22,99}{0,75} = 30^f,65.$$

Avec la pile à dépolarisation par l'air, la réaction de décharge étant :



la dépense pour 1 000 ampères-heure sera :

1,22 . 1 000 = 1 220 gr. de zinc à 3 ^f ,50 le kg	=	4 ^f ,27
2 . 1 000 = 2 000 gr. de chlorure d'ammonium à 4 ^f ,50 le kg	=	<u>9^f,00</u>
Total	=	13 ^f ,27

soit, par conséquent, 13^f,27 par kilowatt-heure, pour une différence de potentiel moyenne de 1,00 volt à la décharge.

A vrai dire, les dépenses de matières ne sont pas les seules à considérer et, pour être rigoureux, il faudrait y ajouter celles de la main-d'œuvre nécessaire au remplacement des matières épuisées. En revanche, les matières épuisées possèdent en général une certaine valeur, qui devrait entrer en déduction des dépenses, mais qui ne peut être considérée que dans des exploitations importantes, où peut se faire le traitement de ces matières épuisées, par exemple pour en régénérer les matières initiales, soit par traitement chimique, soit par traitement électrochimique.

Les accumulateurs électriques que nous étudierons plus loin sont des piles réversibles, c'est-à-dire dont les matières actives déchargées peuvent être régénérées dans leur état initial, sans les sortir de l'élément, et simplement par le passage d'un courant de charge opposé au courant de décharge.

CHAPITRE I

DESCRIPTION ET APPLICATIONS DES PILES

DESCRIPTION DES PRINCIPALES PILES

La cathode des piles étant presque toujours une électrode-zinc, nous pouvons classer les piles d'après la nature de leur dépolarisant : piles sans dépolarisant, piles à dépolarisant solide, piles à dépolarisant liquide, piles diverses, et enfin piles étalons. Les piles étant en nombre considérable, nous limiterons nos descriptions à l'étude des types caractéristiques qui ont été le plus employés.

Piles sans dépolarisant. — Cette classe de piles n'a aucun intérêt puisque ces piles se polarisent dès qu'elles débitent, et ne peuvent par conséquent pas donner la moindre intensité constante de décharge.

Nous rappellerons simplement ici la pile de Volta, composée d'une cathode en zinc et d'une anode en cuivre, plongeant dans un électrolyte composé d'une solution étendue d'acide sulfurique. La courbe A de la figure 4 montre nettement, d'après Ch. Fabry, cette polarisation d'une pile de Volta en décharge, la tension aux bornes baissant rapidement de 1,0 volt à 0,5 volt. En ouvrant le circuit en O, la force électromotrice remonte vers 1,0 volt. En poursuivant ensuite la décharge, la différence de potentiel aux bornes retombe très vite au-dessous de 0,5 volt, et ne tarderait pas à s'annuler.

Volta avait donné à sa première pile la forme d'une colonne, en empilant successivement les unes sur les autres, et alternativement, des rondelles de zinc et de cuivre, séparées par des rondelles de feutre imbibées de vinaigre très fort. Le nom de pile provient justement de cette forme de montage.

Il faut remarquer que lorsqu'on substitue au cuivre de la pile de Volta une anode en charbon, la polarisation se

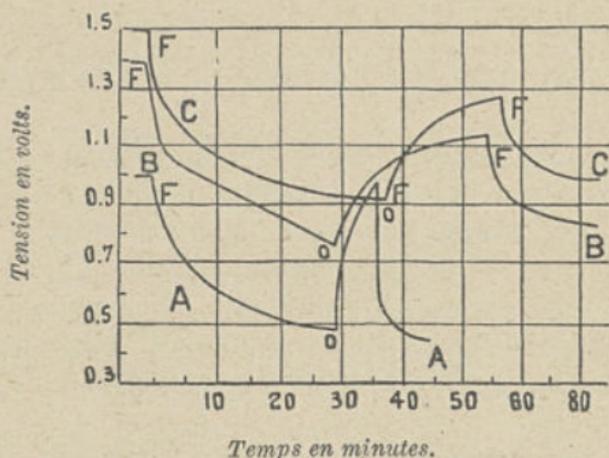


FIG. 4. — COURBES DE DÉCHARGE DE PILES VOLTA.

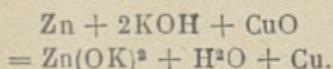
produit moins rapidement, ainsi qu'on le voit d'après la figure B, qui se rapporte à une électrode de 80 cm², et à une pile débitant comme la pile A sur une résistance fixe de 10 ohms. C'est qu'en réalité, le charbon étant poreux, la pile fonctionne comme une pile dont le dépolarisant est l'oxygène de l'air, genre de piles que nous étudierons plus loin.

La courbe C se rapporte enfin à une pile également à cathode de zinc et à anode de charbon de 80 cm², débitant sur 10 ohms ; mais l'électrolyte est une solution de chlorure d'ammonium. Ici également, il y a en réalité dépolarisation par l'oxygène de l'air. Sur ces trois courbes,

la partie OF correspond à la variation de la force électromotrice pendant une période d'ouverture du circuit, ce circuit étant fermé aux points F et ouvert aux points O.

Piles à dépolarisant solide. — Nous décrirons, parmi celles-ci, la pile à oxyde de cuivre, et la pile au bioxyde de manganèse.

Pile de Lalande et Chaperon. — La pile à oxyde de cuivre, réalisée en premier lieu par de Lalande et Chaperon en 1882, utilise le couple zinc-potasse-oxyde de cuivre. La réaction de décharge est la suivante :



Le zinc passe à l'état d'oxyde, qui se dissout dans la potasse, tandis que l'oxyde de cuivre se réduit à l'état de cuivre métallique. Théoriquement, il faut, par ampère-heure : 1,22 g. de Zn, 1,48 g. de CuO, et 2,09 g. KOH.

Sa force électromotrice est de 0,85 à 0,90 volt ; sa résistance intérieure peut être relativement très faible, par suite de l'emploi de matières (électrodes et électrolyte) bonnes conductrices ; et cette propriété lui permet de donner des intensités élevées de décharge, avec une tension aux bornes peu variable.

Une des formes de cette pile est celle indiquée en figure 5.

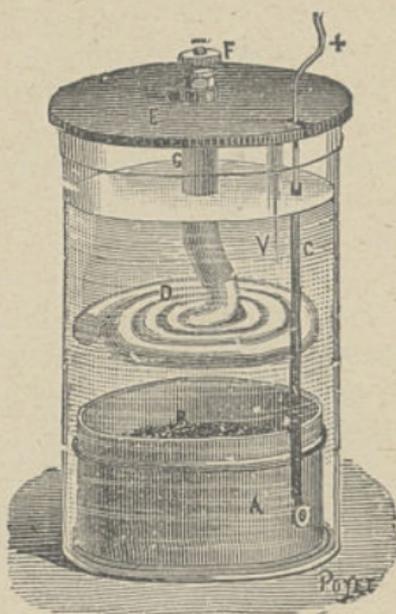


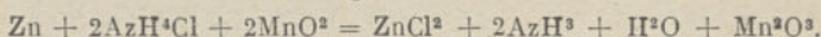
FIG. 5. — PILE DE LALANDE ET CHAPERON.

Dans un vase en verre de 185 mm. de hauteur, et de 105 mm. de diamètre, on dispose, au fond, une boîte en tôle A, remplie d'oxyde de cuivre, munie d'un fil de cuivre O, formant le pôle positif, et qu'on isole du liquide par un tube de caoutchouc c. Au milieu du couvercle E, on fixe par des écrous F une lame de zinc GD enroulée en spirale, pour augmenter la surface. On remplit d'une solution de potasse caustique V, de 30 à 40 %.

On a fait également de ces piles dans lesquelles l'électrode négative est une lame de zinc disposée verticalement, et les électrodes positives, des plaques en oxyde de cuivre aggloméré, disposées de chaque côté de la lame de zinc.

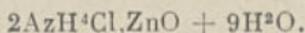
Pile Leclanché. — La pile à bioxyde de manganèse, appelée pile Leclanché, du nom de son inventeur, qui l'a créée en 1868, est un couple zinc-chlorure d'ammonium-bioxyde de manganèse.

La réaction de décharge est la suivante :



Le zinc passe à l'état de chlorure de zinc qui se dissout ; le bioxyde de manganèse se réduit à l'état de sesquioxyde, insoluble dans l'électrolyte, de même que le bioxyde. Théoriquement, il faut par ampère-heure : 1,22 g. de Zn, 2,00 g. AzH⁴Cl et 3,24 g. de MnO².

Après un certain temps de fonctionnement, l'électrolyte s'enrichissant en chlorure de zinc, et s'appauvrissant en chlorure d'ammonium, l'ammoniaque, formée par la réaction ci-dessus, produit la précipitation d'un oxychlorure de zinc, de composition :



Les cristaux de ce sel se déposent sur le zinc, et entraînent le fonctionnement de la pile, en augmentant sa résistance intérieure. Lorsqu'ils se produisent, il faut grat-

ter le zinc pour les éliminer. On peut aussi ajouter du chlorure de zinc, ou un mélange de celui-ci et de bichlorure de mercure, qui empêchent l'adhérence des cristaux sur le zinc.

La force électromotrice de ce couple est de 1,5 à 1,6 volt.

Dans la construction de cette pile, on ne fait pas usage du bioxyde de manganèse seul, qui possède une conductibilité insuffisante.

On mélange ce corps, choisi d'une pureté convenable, avec du charbon conducteur, ou du graphite (en général du graphite naturel de Ceylan dans la proportion de 10 %), le courant arrivant au mélange par une pièce de charbon conducteur formant le pôle positif.

Les modèles de ces piles sont très nombreux. Nous décrirons ici les plus employés :

1° La pile à vase poreux, représentée en figure 6, se compose d'un vase en verre V, de section carrée. L'électrode positive C, placée au milieu, comprend une lame de charbon entourée d'un mélange de bioxyde de manganèse et de charbon de cornue en grains, le tout renfermé dans un vase poreux, fermé au moyen de cire à cacheter, dans laquelle un petit trou permet le dégagement gazeux. L'électrode négative, constituée par un crayon de zinc Z de 10 mm de diamètre, est logée verticalement dans l'angle du bac portant un bec. L'électrolyte est une solution de chlorure d'ammonium à 200 gr. par litre. Une bonne

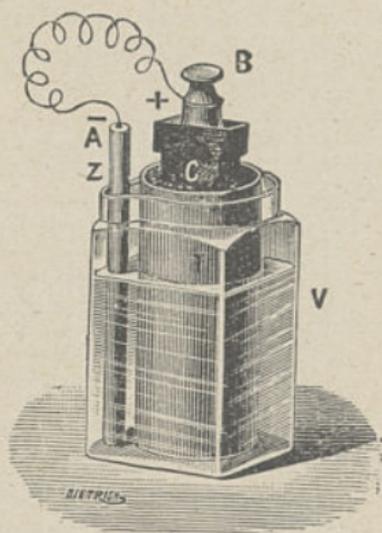


FIG. 6. — PILE LECLANCHÉ A VASE POREUX ET BAGUETTE DE ZINC.

précaution, pour éviter les sels grimpants, est de paraffiner la partie supérieure du bac, du vase poreux, et du zinc et d'ajouter au liquide une petite quantité de chlorure de zinc pour éviter la formation des cristaux. La résistance intérieure des piles courantes de ce type est de 2 à 3 ohms. La figure 7 représente la variation de la différence de potentiel aux bornes en fonction du temps de décharge pour trois piles à vase poreux types A B C débitant sur

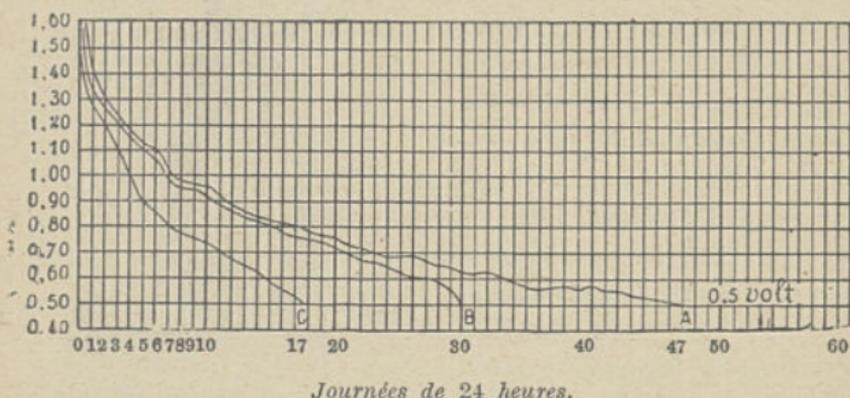


FIG. 7. — COURBES DE DÉCHARGE DE 3 PILES LECLANCHÉ A VASE POREUX.

une résistance fixe de 10 ohms et ayant les caractéristiques suivantes :

Hauteurs des vases poreux : 160 mm. (A), 140 mm. (B), 120 mm. (C) ;

Diamètre des vases poreux : 65 mm. (A et B), 55 mm. (C) ;

Capacités en ampères-heure 87,3 (A), 61,5 (B), 34,1 (C).

2° La pile à agglomérés, brevetée en 1873 par Leclanché, et représentée en figure 8, ne diffère de la précédente que par la constitution de l'électrode positive. Pour l'obtenir, on mélange à poids égal du bioxyde de manganèse et du charbon de cornue ; on pulvérise très finement le mélange, on y ajoute environ 10 % de plombagine, et une certaine quantité de chlorure d'ammonium. On malaxe avec une

dissolution de gomme-laque, de manière à former une pâte que l'on comprime fortement dans un moule, de façon à obtenir des briquettes qui peuvent être perforées. On applique deux de ces briquettes sur une lame de charbon ayant en général 16 cm. de hauteur, sur 4 à 5 cm. de largeur.

Entre l'électrode positive ainsi constituée et le bâton de zinc, on dispose un isolateur (en porcelaine par exemple), muni d'une gorge pour le logement du bâton de zinc, et on serre l'ensemble au moyen de bracelets en caoutchouc. L'introduction de chlorure d'ammonium dans la matière dépolarisante permet, dans la suite, à l'électrolyte de pénétrer à l'intérieur de celle-ci, le sel ammoniac se dissolvant progressivement. Grâce à la suppression du vase poreux, on réduit beaucoup la résistance intérieure de la pile, qui est voisine de 0,5 ohm pour un modèle courant.

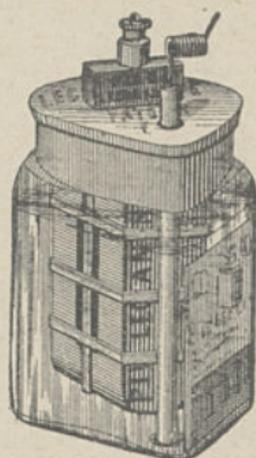


FIG. 8.
PILE LECLANCHÉ
A AGGLOMÉRÉS.



FIG. 9. — PILE
LECLANCHÉ-BARBIER.

3° Dans la pile à aggloméré cylindrique, telle que la pile Leclanché-Barbier, représentée en figure 9, le conducteur en charbon a été supprimé, et l'électrode positive se compose d'un cylindre creux, obtenu par forte compression

d'un mélange suffisamment conducteur de bioxyde de

manganèse et de charbon conducteur. Le bâton de zinc étant au centre, la matière dépolarisante est mieux utilisée que dans les types précédents. D'autre part, grâce à l'interposition d'un joint en caoutchouc, la pile est mieux fermée et l'évaporation du liquide retardée. La pile Lacombe construite par la Société « Le Carbone » se rapproche de cette dernière, mais l'électrode positive comprend un cylindre creux de charbon, à l'intérieur duquel se trouve le mélange dépolarisant, maintenu par un vase poreux percé de trous. Le bâton de zinc est logé au centre du vase poreux.

4° Les piles dites à *sac* sont une autre modification de la pile Leclanché, dans le but de diminuer sa résistance intérieure, et d'augmenter sa capacité utilisable. L'électrode négative est une lame de zinc amalgamé, enroulée en forme de cylindre. A l'intérieur, se trouve un sac cylindrique en toile renfermant le dépolarisant. Celui-ci est composé d'un mélange de bioxyde de manganèse et de graphite finement pulvérisé, et aggloméré sous forte pression en forme de demi-cylindres. Deux de ces demi-cylindres sont placés dans le sac en toile, et, entre les deux, on introduit à force une lame plate de charbon portant la borne conductrice. Pour un même encombrement de la pile, on a ainsi un poids de matière dépolarisante double de celui de la pile à vase poreux, et supérieur d'un tiers à celui de la pile à aggloméré cylindrique. La pile peut être fermée hermétiquement. Le modèle, comportant un vase en verre de 160 mm. de hauteur et de 110 mm. de côté, possède un sac de 150 mm. de hauteur et de 80 mm. de diamètre, pèse en tout 3,35 kg. (dont 0,9 kg. de vase, 1,8 kg. d'électrode positive, 0,35 kg. d'électrode négative, et 0,3 kg. de sel excitateur). Sa capacité est de 180 à 200 ampères-heure et l'intensité au coup de fouet du début peut atteindre 25 à 30 ampères.

La figure 10 représente, en fonction du temps, la varia-

tion de la différence de potentiel aux bornes d'un semblable élément, débitant d'une manière continue sur une résistance fixe de 5 ohms. La résistance intérieure au début était de 0,09 ohm, et la capacité obtenue jusqu'à la tension 0,5 volt, de 196 ampères-heure.

La Société « Le Carbone » construit une pile à sac, appelée « Carbi », caractérisée par la présence de sulfate de zinc dans le mélange de bioxyde et de graphite aggloméré.

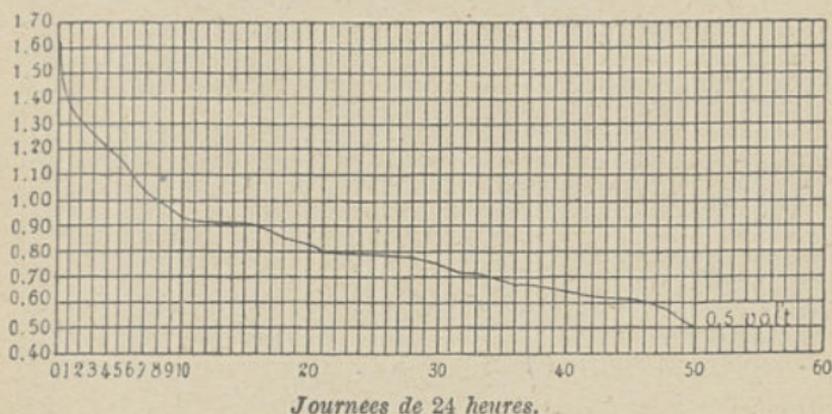


FIG. 10. — COURBE DE DÉCHARGE D'UNE PILE LECLANCHÉ A SAC.

Ce sulfate de zinc, en se dissolvant progressivement dans l'électrolyte, favorise la pénétration de celui-ci dans la masse dépolarisante, et évite la formation des cristaux d'oxychlorure double de zinc et d'ammonium.

5° Comme dernier modèle de pile Leclanché, nous décrivons celui à liquide immobilisé, appelé aussi pile sèche. Pour immobiliser l'électrolyte, on peut faire usage de nombreuses substances, mais les plus employées sont l'agar-agar, ou gélose, la cellulose, la farine, etc. La construction la plus souvent usitée pour ces piles est la suivante : l'électrode négative en zinc amalgamé forme récipient (cylindre creux par exemple), et reçoit l'électrode positive (charbon entouré de l'aggloméré de bioxyde

de manganèse et de graphite). L'intervalle entre les deux électrodes est rempli d'une dissolution saturée de chlorure d'ammonium, dans laquelle on a dissous à chaud la gélose. Le mélange est assez fluide, à chaud, pour pouvoir être coulé ; mais il se prend en masse pendant le refroidissement. L'élément ainsi constitué est placé dans un récipient en carton laqué, qu'on bouche à la cire. De tels éléments, n'ayant pas de liquide libre, peuvent fonc-

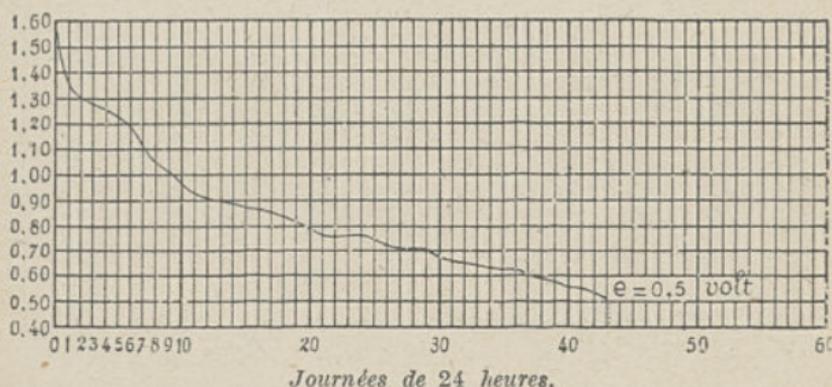


FIG. 11. — COURBE DE DÉCHARGE D'UNE PILE LECLANCHÉ A LIQUIDE IMMOBILISÉ.

tionner dans n'importe quelles conditions d'inclinaison, ou d'agitation par secousses, comme il arrive par exemple sur les automobiles.

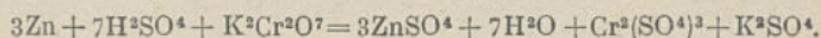
La figure 11 indique la variation, en fonction du temps, de la différence de potentiel aux bornes d'un élément Leclanché de 105×105 mm. et 180 mm. de hauteur, à liquide immobilisé, débitant sur une résistance fixe de 5 ohms. La résistance intérieure au début est de 0,09 ohm, et la capacité totale jusque 0,5 volt, de 176,7 ampères-heure.

Parmi les Maisons fabriquant les piles dites sèches, nous citerons les Sociétés Leclanché, Le Carbone, Hydra,

Heinz, Weissmann (pile Koda), la Maison Delafon et la Cie française Thomson Houston (pile Mazda où l'immobilisation est obtenue à l'aide d'une matière féculente. La solution est versée entre le zinc et le comprimé de bioxyde de manganèse, et cuite au bain-marie, afin d'immobiliser l'électrolyte. La fermeture comporte une couche de paraffine, un espace, vide ou rempli de sciure, servant de chambre à gaz et une couche de cire. Le comprimé de bioxyde de manganèse et de graphite serré sous pression autour du charbon est entouré d'une paroi de calicot, ou de papier buvard ficelé. Le zinc est en forme de récipient soudé ou agrafé).

Piles à dépolarisant liquide. — Nous décrirons dans cette catégorie la pile au bichromate, la pile Bunsen et la pile Daniell.

Pile au bichromate. — La pile au bichromate utilise le couple zinc-acide sulfurique-bichromate de potassium (ou de sodium). La réaction de décharge est la suivante :



Le zinc passe à l'état de sulfate de zinc soluble, et le bichromate de potassium à l'état de sulfate double de chrome et de potassium (alun de chrome) soluble. Il faut théoriquement, par ampère-heure, 1,22 g. Zn, 4,27 g. H^2SO^4 et 1,83 g. $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.

La force électromotrice de ce couple est d'environ 2,00 volts. Cette pile se construit avec ou sans vase poreux. Dans celle à vase poreux, la lame de zinc amalgamé est placée dans ce vase avec une solution d'acide sulfurique à 10° B. (80 g. d'acide sulfurique au soufre pour un litre d'eau). Dans le vase extérieur en grès se trouve l'électrode positive en charbon, dans un liquide renfermant, pour un litre d'eau, 150 g. de bichromate de potassium, et 300 g. d'acide sulfurique au soufre.

Le modèle le plus usité de pile au bichromate est la *pile-bouteille* représentée en figure 12.

La lame de zinc Z, située entre deux plaques de charbon C et C', peut être à volonté tirée hors du liquide, pour éviter son attaque, assez importante, par actions locales à circuit ouvert. Le liquide renferme, pour un litre d'eau, 100 g. de bichromate et 50 g. d'acide à 66° B. (formule de Poggendorf).

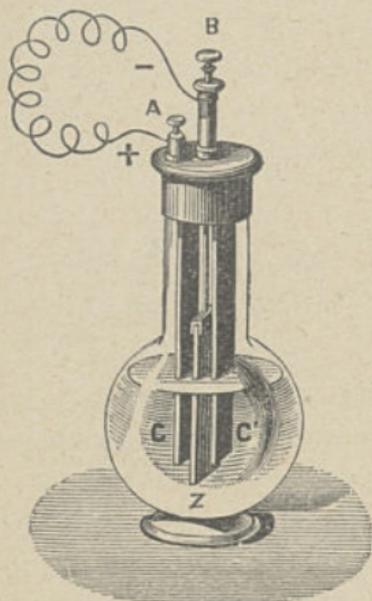
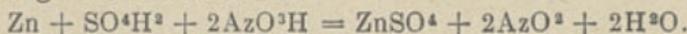


FIG. 12. — PILE-BOUTEILLE
AU BICHROMATE.

La résistance intérieure de ces piles est assez faible, et elles sont capables de donner des intensités élevées. Parmi les modèles divers de piles au bichromate, citons ceux de Radiguet, de Delaurier, la pile à treuil permettant de remonter ensemble tous les zincs d'une batterie de piles, pour les soustraire au contact de l'électrolyte pendant le repos.

Pile Bunsen. — Dans la pile Bunsen, on utilise le couple zinc-acide sulfurique-acide nitrique. La réaction de décharge est la suivante :



Le zinc passe à l'état de sulfate de zinc soluble, et l'acide nitrique se réduit à l'état de peroxyde d'azote, qui reste en partie dissous, et qui en partie se dégage, en donnant des vapeurs nitreuses rendant la pile très incommode.

D'après l'équation ci-dessus, il faut théoriquement, par ampère-heure :

1,22 g. Zn, 1,83 g. H^2SO^4 , et 2,35 g. AzO^3H .

La force électromotrice de ce couple est de 1,9 à 2,0 volts.

Dans la construction de cette pile, il faut faire usage d'un vase poreux, puisque les deux liquides doivent être séparés.

La figure 13 représente un modèle de cette pile comprenant un vase en grès V, renfermant un cylindre en zinc amalgamé, Z, formant pôle négatif. Au milieu se trouve le vase poreux renfermant la lame de charbon D formant pôle positif. On remplit le vase poreux d'une solution d'acide nitrique du commerce à 36° B. et le vase en grès d'une solution à 10 % d'acide sulfurique à 66° B.

La résistance intérieure de ces piles est assez faible, et elles peuvent débiter des intensités assez élevées, malheureusement elles dégagent des vapeurs nitreuses incommodes et dangereuses.

Grove, qui le premier a eu l'idée d'employer ce couple, faisait usage d'une lame de platine comme électrode positive.

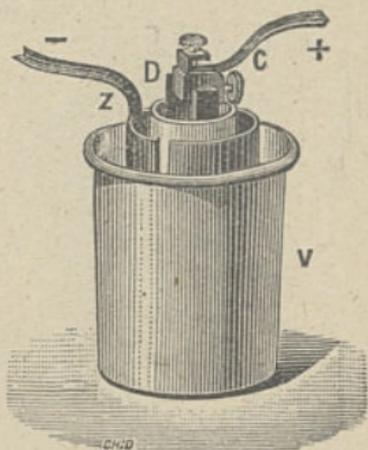
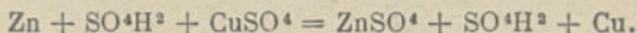


FIG. 13. — PILE BUNSEN.

Pile Daniell. — La pile Daniell comprend en principe une électrode négative en zinc dans une solution sulfurique ou de sulfate de zinc et une électrode positive en cuivre dans une solution de sulfate de cuivre.

La réaction de décharge est la suivante :



Le zinc de la négative passe à l'état de sulfate de zinc soluble, pendant que le sulfate de cuivre se réduit à l'état de cuivre métallique, qui se dépose sur l'électrode positive.

La pile dépense théoriquement, par ampère-heure, 1,22 g. de zinc, et 2,97 g. de SO^4Cu ou 4,65 g. de cristaux de SO^4Cu , 5 H^2O , et récupère 1,18 g. de cuivre métallique.

La force électromotrice est de 1,0 à 1,1 volt.

La figure 14 représente le modèle à vase poreux. Dans le vase en verre extérieur V, on met le cylindre Z de zinc amalgamé, puis le vase poreux D renfermant l'électrode positive en cuivre, C. Dans le vase extérieur, on met une solution demi-saturée de sulfate de zinc et dans le vase poreux, une solution saturée de sulfate de cuivre.

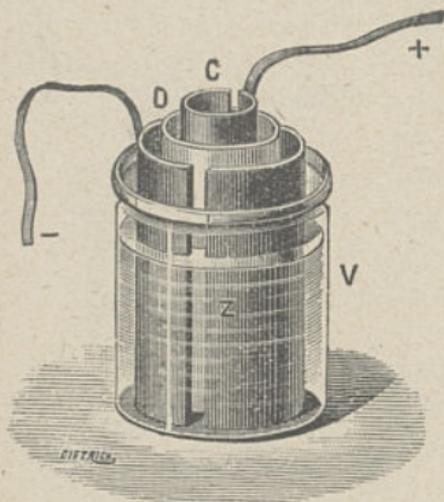


FIG. 14. — PILE DANIELL
A VASE POREUX.

Le modèle à ballon représenté en figure 15, diffère du précédent par un ballon de verre, dont le col plonge dans le vase poreux, et qui est rempli de cristaux de sulfate de cuivre.

Le modèle Callaud, représenté en figure 16, ne comprend pas de vase poreux. Sur le vase en verre, est agrafé le cylindre de zinc amalgamé, tandis que l'électrode positive est une spirale en cuivre, placée au fond du vase, et dont le conducteur vertical est entouré d'un tube de caoutchouc.

On verse d'abord la solution saturée de sulfate de cuivre jusqu'à environ 1 cm au-dessous du zinc et ensuite, avec précaution, la solution de zinc, les deux solutions restant séparées par suite de leur différence de densité.

Piles diverses. — Dans cette catégorie, nous pouvons ranger les piles à gaz. On sait que Grove, en 1842, a construit une pile dans laquelle les substances actives sont des gaz capables de se combiner (hydrogène et oxygène par exemple). Ces gaz sont contenus dans des tubes ouverts à la partie inférieure, et plongeant dans une solution sulfurique, les deux électrodes étant des lames de platine

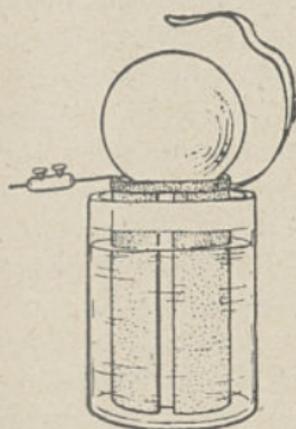


FIG. 15. — PILE DANIELL
A BALLON.

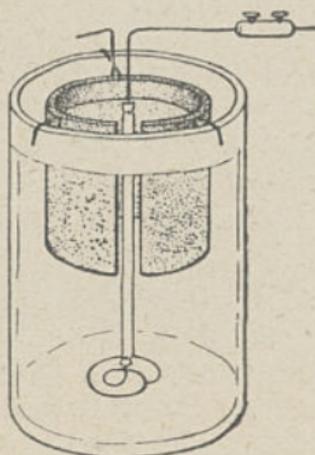


FIG. 16. — PILE
CALLAUD.

placées dans chacun des deux tubes. Une telle pile ne peut donner qu'une faible intensité lorsque les gaz sont peu solubles, parce que, pour entrer en réaction, ces gaz doivent passer à l'état d'ions.

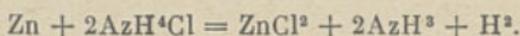
On peut, il est vrai, augmenter la solubilité des gaz dans l'électrolyte, en faisant usage de la pression, et c'est ainsi que Cailletet et Collardeau ont obtenu des résultats intéressants avec le couple hydrogène-oxygène, en faisant usage de mousse de platine ou de palladium. Avec cette dernière, et une pression de 600 atmosphères, ils obtenaient 176 ampères-heure par kilogramme de mousse de palladium (au lieu de 0,25 ampère-heure par kilogramme

de mousse de platine, sans faire usage de la pression). Mais on conçoit qu'une telle pile ne soit pas pratique.

Les piles à gaz actuellement employées sont celles dans lesquelles on utilise l'oxygène de l'air comme substance active positive. On prend plus particulièrement les piles genre Leclanché, en remplaçant le dépolarisant bioxyde de manganèse par l'oxygène de l'air.

La Société « Le Carbone », les Établissements Gaiffe-Gallot et Pilon (pile Féry) et la Société Leclanché (pile Oxair) y parviennent directement. Rosset a proposé un procédé indirect, consistant à oxyder par l'air le produit résultant de la dépolarisation, de manière à le régénérer. A cet effet le dépolarisant, placé dans un vase poreux, est constitué par de l'oxyde cuivrique dissous dans la potasse ou dans l'ammoniaque. Le cuprate d'ammonium, par exemple, se réduit pendant le fonctionnement de la pile en cuprite d'ammonium, lequel se régénère automatiquement en cuprate, en absorbant peu à peu l'oxygène de l'air, qui constitue en définitive le dépolarisant.

La pile AD de la Société « Le Carbone » est un couple zinc-chlorure d'ammonium-oxygène de l'air. Si la pile n'était pas dépolarisée, la réaction serait



Mais grâce à l'emploi, à l'électrode positive, d'un charbon conducteur entouré d'un charbon très poreux, AzH^3 est retenu par le charbon poreux, qui peut en absorber plus de cent fois son volume. D'autre part, l'air contenu dans le charbon poreux cède son oxygène à l'hydrogène, pour former de l'eau. En réalité, ainsi que l'a montré Lippmann dans ses recherches sur la capillarité, les réactions ci-dessus se produisent à des pressions évaluées à plusieurs atmosphères dans le charbon de bois poreux. La vitesse des réactions, et par suite, l'intensité du courant que peut débiter la pile, est fonction de la porosité du charbon et

de sa puissance d'absorption. La pile AD réunit ces qualités et a une force électromotrice de 1,3 volt.

La figure 17 représente le modèle 220 à grande capacité. Le bac en matière moulée a 200 × 165 mm. de section et 200 mm. de hauteur. Le zinc, en forme de boîte sans fond, pèse 1 200 g. et peut donner 500 amp.-heure. Le positif en charbon poreux spécial, au milieu, a 130 × 94 mm. de section et 240 mm. de hauteur. Il peut fournir au moins 1 500 amp.-heure.

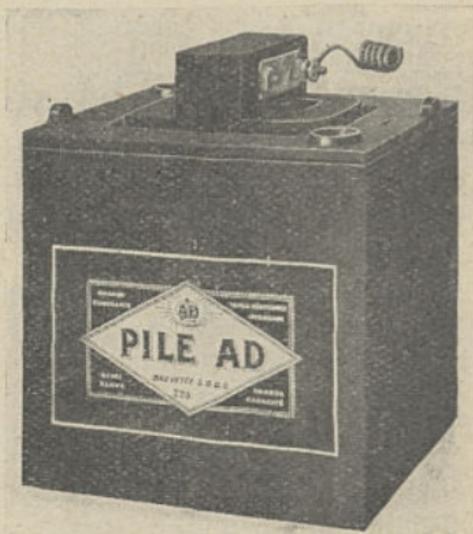
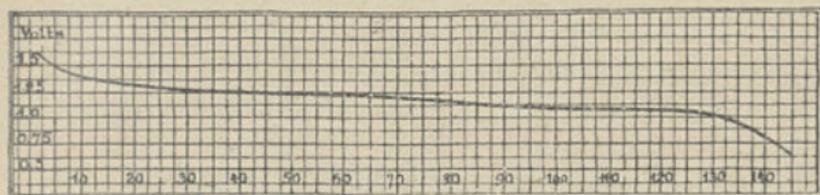


FIG. 17. — PILE AD A DÉPOLARISATION PAR L'AIR (Société Le Carbone).

Il est isolé du zinc par deux bagues en caoutchouc. L'électrolyte renferme 1 kg. de chlorure d'ammonium et 80 g. de sulfate de zinc. La pile peut débiter d'une manière



Nombre de jours de décharge.

FIG. 18. — COURBE DE DÉCHARGE DE LA PILE AD.

continue de 0,1 à 0,2 amp. avec pointes de 0,3 à 0,4 amp. La figure 18 montre l'allure d'une décharge sur 5 ohms.

Dans la pile Oxair de la Société Leclanché, on utilise certains charbons végétaux qui ont la propriété d'absorber des quantités énormes de gaz, entre autres l'oxygène de l'air.

La pile Féry est caractérisée, non seulement par sa dé-polarisation par l'oxygène de l'air, mais encore par des dispositifs qui évitent différents inconvénients constatés soit avec les piles au bioxyde de manganèse, soit avec celles à l'oxygène de l'air, et qui sont les suivants : L'électrode négative en zinc étant placée verticalement, sa partie supérieure, en contact avec le liquide, s'oxyde directement en absorbant l'oxygène de l'air dissous dans ce liquide. L'oxyde de zinc formé se dissout dans le chlorure d'ammonium, et le zinc tend ainsi à se ronger à sa partie supérieure. Les cristaux d'oxychlorure double de zinc et d'ammonium ainsi formés envahissent le zinc et le charbon, en diminuant leur surface active et donnent les sels grimpants si gênants.

Cette attaque directe du zinc par l'oxygène de l'air constitue une action locale de l'électrode négative, dont l'usure s'écarte d'autant plus de l'usure théorique, que la pile est appelée à rester plus longtemps au repos. Enfin l'absorption, par le zinc, de l'oxygène dissous, entrave la dé-polarisation par celui-ci, de sorte que le charbon positif se polarise dès la fermeture du circuit.

C. Féry évite tous ces inconvénients, en disposant l'électrode zinc horizontalement au fond du vase. La figure 19 montre la disposition employée dans le modèle 4/S, construit par les Établissements Gaiffe-Gallot et Pilon. Le vase en verre est à section carrée de 118 mm. de côté, et a 138 mm. de hauteur. A la plaque de zinc, disposée horizontalement au fond, est soudé le fil vertical en cuivre qui sert de prise de courant et qui est isolé, dans sa partie ascendante, par un tuyau de caoutchouc, par exemple.

L'électrode positive est constituée par un charbon à surface développée (tubulaire avec fentes verticales dans le modèle décrit), isolé du zinc par un croisillon isolant. La hauteur de ce charbon est de 140 mm. Le poids de la charge de sel ammoniac est de 190 g. ; le volume de la solution est de 930 cm³, et le poids total de la pile complète, de 1 680 g. sans solution. Elle peut donner une capacité totale de 105 ampères-heure, avec une intensité moyenne ou continue de 0,15 et intermittente de 0,4 ampère.

Pendant le fonctionnement, le liquide devient acide à la partie inférieure, où s'accumule le chlorure de zinc plus lourd ; et il devient alcalin à la partie supérieure, où monte l'ammoniaque plus légère. Les cristaux d'oxychlorure de zinc ammoniacal se localisent ainsi à mi-hauteur, dans la région neutre du liquide. Cependant ceux-ci ne se forment pas lorsque le débit est très faible, le gaz ammoniac diffusant alors dans l'air.



FIG. 19.
PILE FÉRY 4/8.

L'usure du zinc se fait très régulièrement et presque conformément à la théorie (1,24 g. au lieu de 1,22 g. par ampère-heure). Dans des essais comparatifs, de sept mois de débit continu sur 700 ohms, des éléments Féry n'ont consommé qu'une lame de zinc de 120 g. au lieu de deux bâtons de 150 g. pour des éléments au bioxyde de manganèse.

Il est à remarquer que, dès la mise en fonctionnement de cette pile, la partie inférieure du charbon se polarise par l'hydrogène. Entre la partie supérieure, saturée d'oxygène, et la partie inférieure, saturée d'hydrogène, il se

produit un couple en court-circuit, par le charbon qui est alors le siège d'un courant de dépolarisation.

La grande constance de la pile à dépolarisation par l'air est mise en évidence par les courbes de la figure 20, qui représentent, en fonction du temps, la variation de la force électromotrice (courbe supérieure), et celle de la tension aux bornes (courbe inférieure), pour une pile Féry de 120 mm. de côté, débitant sur une résistance extérieure de

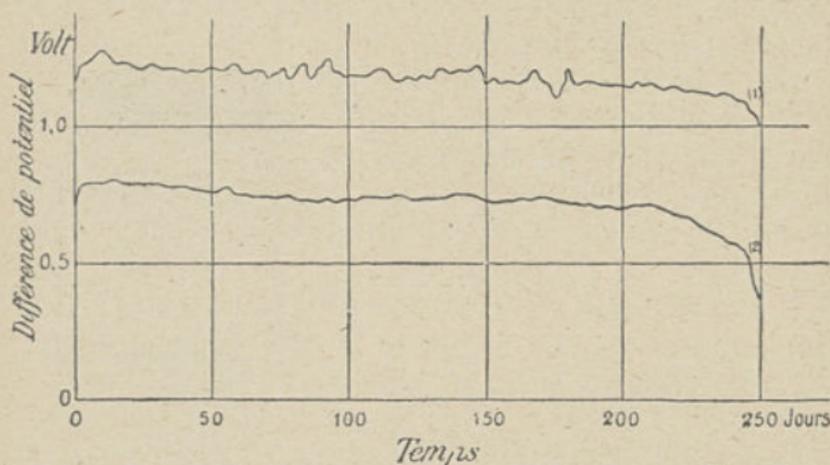


Fig. 20. — COURBE DE DÉCHARGE D'UNE PILE FÉRY.

20 ohms, pendant des périodes de vingt-quatre heures coupées d'intervalles de repos de vingt-quatre heures. La force électromotrice, qui a atteint au maximum 1,26 volt, était mesurée avant chaque période de débit, et la tension aux bornes, à la fin de chacune de ces périodes.

Au point de vue des réactions, il semble, d'ailleurs, qu'au bout d'un certain temps il n'y ait plus formation d'ammoniaque, le zinc passant à l'état de $Zn(OH)^2$. La pile réalise ainsi les meilleures conditions économiques, la seule dépense à envisager étant celle du zinc.

Piles étalons. — Pour la détermination des différences de potentiel, on fait usage, comme piles étalons, de piles

PILE ÉTALON	CATHODE	SOLUTION CATHODIQUE	SOLUTION ANODIQUE	ANODE	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS A LA TEMPÉRATURE 0
Baille et Féry.	Zinc amalgamé.	Sol. ZnCl ² de $d = 1,457$.	Cristaux de PbCl ² .	Pb.	0,5[1 + 0,00011(0 — 15)].
Daniell (type Kelvin).	Zinc amalgamé.	Sol. ZnSO ⁴ de $d = 1,40$.	Sol. CuSO ⁴ de $d = 1,10$.	Cu élec. trolytique.	1,072[1 — 0,00016(0 — 15)].
Gouy.	Zinc amalgamé.	Sol. ZnSO ⁴ de $d = 1,06$.	HgO jaune	Hg.	1,39[1 — 0,0002(0 — 12)].
Helmholtz.	Zinc amalgamé.	Sol. ZnSO ⁴ de $d = 1,391$.	Pâte Hg ² Cl ² .	Hg.	4[1 + 0,00009(0 — 15)].
Latimer-Clark.	Zinc amalgamé.	Sol. ZnSO ⁴ saturée avec excès de cristaux. à 15° C.	Pâte Hg ² SO ⁴ .	Hg.	1,4318[1 — 0,00119(0 — 15) — 0,000007(0 — 15) ²].
Weston (European Co).	Amalgame de Cadmium à 0,125.	Sol. CdSO ⁴ saturée à 4° C.	Pâte Hg ² SO ⁴ .	Hg.	1,0188 (Coefficient de température négligeable).
Weston (normal).	do	Sol. CdSO ⁴ saturée avec excès de cristaux.	Pâte Hg ² SO ⁴ .	Hg.	1,0183[1 — 0,0000406(0 — 20) — 0,00000095(0 — 20) ² + 0,00000001(0 — 20) ³].

particulièrement constantes, et dont on connaît avec précision les forces électromotrices, pour des conditions bien spécifiées de pureté et de concentration des matières employées, ainsi que de température.

Le tableau ci-dessus résume la composition et la force électromotrice des principales piles étalons.

APPLICATIONS DES PILES

Les piles peuvent être employées dans tous les cas où l'on a besoin de petites puissances électriques à courant continu, et lorsqu'on ne dispose pas du courant d'un secteur qui donne l'énergie électrique à un prix très inférieur à celui de la pile ; ou bien encore, lorsqu'on désire un courant particulièrement constant. C'est ainsi que les piles sont utilisées pour la télégraphie, la téléphonie, les sonneries, la téléphonie sans fil, la galvanoplastie (dorure, argenture, nickelage, etc.), certains travaux de laboratoire. On les emploie aussi lorsque la source d'énergie à courant continu doit être transportable, par exemple dans les lampes portatives, les lampes de poche, etc.

Mais il convient de dire que dans presque toutes leurs applications, les piles peuvent être avantageusement remplacées par les accumulateurs, non seulement parce que l'énergie est plus coûteuse quand elle est fournie par les piles, mais encore parce que l'accumulateur déchargé se recharge très facilement par le passage d'un courant continu, tandis que pour régénérer une pile épuisée, il faut la démonter et remplacer les matières actives.

Il est cependant un cas où la pile peut être préférée à l'accumulateur : c'est lorsqu'on ne dispose pas facilement d'une source de courant continu pour la charge, et que la pile est appelée à débiter de très petits courants, continus ou intermittents, pendant de nombreux mois, et quelquefois plus d'une année. Les accumulateurs élec

triques ont des actions locales ne leur permettant pas toujours aussi longue utilisation, alors que certaines piles, comme celles à bioxyde de manganèse ou à dé-polarisation par l'oxygène de l'air, n'ont que des actions locales insignifiantes et peuvent assurer un service très prolongé avant leur épuisement¹.

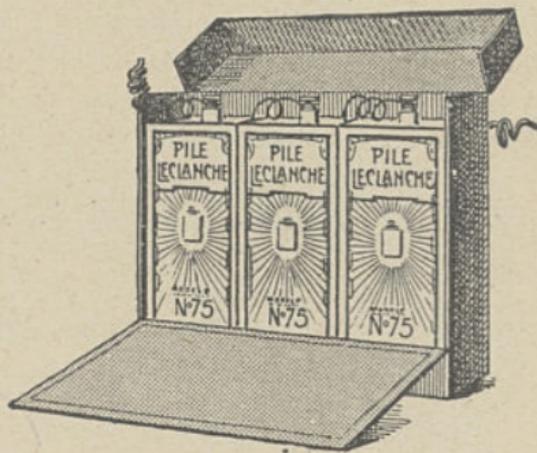


FIG. 21. — BATTERIE DE 3 PILES SÈCHES LECLANCHÉ.

La figure 21 montre une batterie pour sonneries et téléphones, comprenant 3 piles sèches de la société « Leclanché ».



FIG. 22. — BATTERIE LECLANCHÉ (pour lampe de poche, 3 piles).

Ces batteries servent aussi à l'allumage des moteurs à explosion. Le type pour motocyclettes a comme dimensions $145 \times 75 \times 60$ mm., et donne 40 ampères-heure, en débitant d'une manière continue sur une résistance fixe de 10 ohms. Les trois piles sont montées dans une sacoche de cuir avec courroie.

Pour les lampes de poche, on utilise le plus souvent des batteries (voir la figure 22) de 3 petites piles genre Leclanché, à liquide

1. Nous décrirons cependant plus loin les Accumulateurs Tudor qui n'ont que des actions locales extrêmement faibles.

immobilisé, donnant une force électromotrice d'environ 4,5 volts. Chacune des piles comprend un cylindre en zinc, avec fond soudé ou embouti formant récipient, renfermant l'électrolyte immobilisé et le charbon entouré de son bioxyde de manganèse (fig. 23).

Le grand développement actuel de la téléphonie sans fil a amené les constructeurs de piles à créer, pour les petits

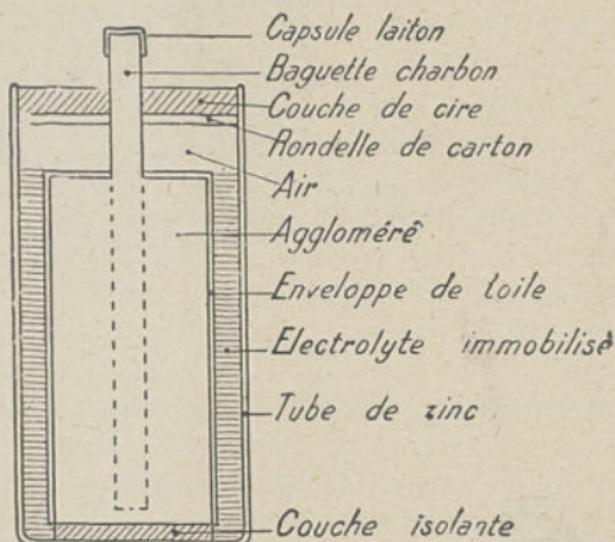


FIG. 23. — COUPE D'UNE PILE SÈCHE.

postes de réception, des batteries de piles de 20, 40 et 80 volts (voir la figure 24) destinées à l'alimentation du circuit-plaque des lampes à trois électrodes. Ces piles sont en général les mêmes que pour les lampes de poche.

La figure 25 représente une telle batterie construite par les Établissements Gaiffe-Gallot et Pilon. Cette batterie, du type n° 00/S comprend 24 éléments Féry ayant 140 mm. de hauteur, 35 × 40 mm. en plan, pesant 140 g. et d'une capacité de 4 ampères-heure. La batterie de 24 éléments a 210 mm. de hauteur, 290 mm. de longueur, et

176 mm. de largeur. Elle pèse 4,5 kg. et peut donner une tension moyenne de 20 volts en service sur 3 lampes. Il faut mettre 2 de ces batteries en tension pour avoir 40 volts, et 4 pour avoir 80 volts. La capacité étant de

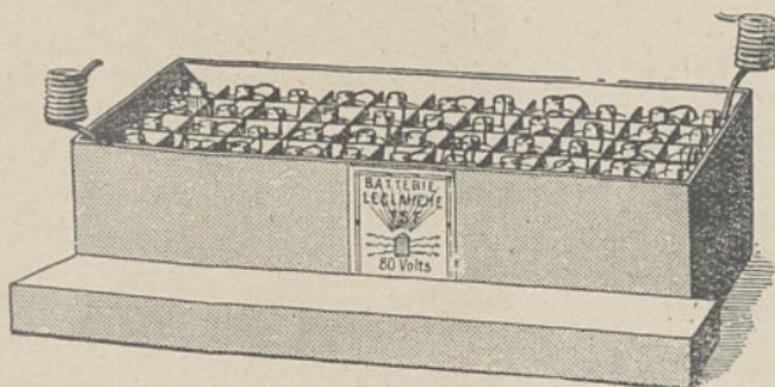


FIG. 24. — BATTERIE LECLANCHÉ DE 80 VOLTS, POUR T. S. F.

4 ampères-heure pour un service journalier de deux heures sur un poste à 3 lampes (intensité moyenne 4 à 4,5 milliampères), la durée de la batterie, sans changement de zinc, est de plus d'un an. L'entretien consiste simplement à remettre de l'eau de temps en temps pour compenser l'évaporation.

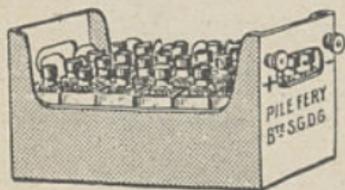


FIG. 25. — BATTERIE FÉRY 00/S.

Signalons enfin que, dans les cas où l'on ne dispose pas du courant continu d'un secteur, il peut être intéressant de recharger des accumulateurs avec des piles.

Ainsi par exemple, on utilise en téléphonie sans fil des batteries d'accumulateurs de 4 volts et de capacité relativement faible pour alimenter le circuit de chauffage des filaments des lampes à trois électrodes.

On peut alors assurer la recharge permanente des deux accumulateurs de la batterie, en les branchant aux bornes

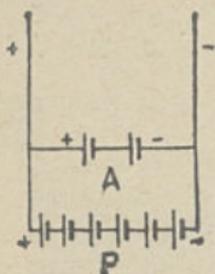


FIG. 26. — CHARGE D'UNE BATTERIE DE 2 ACCUMULATEURS A, à l'aide d'une batterie P de 6 piles Féry.

d'une batterie de piles convenables. La figure 26 montre le schéma d'une telle installation, avec 6 piles Féry du type n° 3 précédemment décrit. Il est à remarquer que ces piles ne pourraient pas alimenter seules le circuit d'utilisation qui peut absorber environ 1 ampère par lampe¹. En revanche, les six piles en tension rechargent d'une manière continue, à une intensité moyenne d'environ 0,05 ampère, les deux accumulateurs, qui reçoivent ainsi environ 1,2 ampère-heure par jour sous une tension d'environ 4,5 volts. Il est à recommander dans ce cas de partir d'accumulateurs bien chargés lorsqu'on monte l'installation.

1. On fait cependant actuellement des lampes ne consommant que 0,06 amp. pour le chauffage du filament.

DEUXIÈME PARTIE

ACCUMULATEURS ÉLECTRIQUES

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Historique. — Un accumulateur électrique est en réalité une pile électrique réversible, c'est-à-dire une pile qui, après son épuisement par la décharge, peut être régénérée dans son état initial par le passage d'un courant, dit *courant de charge*, de sens inverse au courant de décharge.

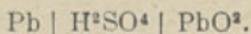
C'est Gautherot, physicien français, qui a découvert en 1801, la réversibilité des piles. Cette découverte a donc suivi de près celle de la pile elle-même, par Volta, en 1800.

L'accumulateur au plomb a été réalisé pour la première fois, en 1859, par Planté qui poursuivait les expériences de Grove (1842) sur la pile à gaz.

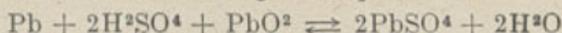
En 1881, Faure modifia l'accumulateur de Planté en constituant la matière active, non au détriment du plomb du support, mais en rapportant des oxydes de plomb dans les alvéoles de ce support en alliage de plomb.

L'accumulateur fer-nickel a été réalisé en 1902 par Edison d'une part et par Jungner d'autre part.

Étude chimique. — L'accumulateur au plomb est la pile réversible



Les réactions qui se produisent pendant son fonctionnement peuvent se traduire par l'équation :



d'après la théorie de la double sulfatation énoncée par Gladstone et Hibbert vers 1882. Cette équation se lit de gauche à droite pour la décharge et de droite à gauche pour la charge. Le plomb spongieux de la négative comme le peroxyde de plomb de la positive se transforment en sulfate de plomb pendant la décharge. En charge, le sulfate de plomb repasse à l'état de plomb spongieux à l'électrode négative et à l'état de peroxyde de plomb à l'électrode positive.

Certains auteurs n'ont pas admis la sulfatation de la positive et ont émis d'autres théories¹, mais, comme nous le verrons par la suite, c'est la double sulfatation qui s'accorde le mieux avec les résultats d'expérience.

Étude thermodynamique. — La formule d'Helmholtz :

$$E = \frac{W}{23\,067.n} + T \frac{dE}{dT},$$

permettant, comme nous l'avons vu, de calculer la force électromotrice d'une pile dont on connaît les réactions chimiques, si nous soumettons à cette épreuve l'accumulateur au plomb en admettant la double sulfatation, nous trouvons, d'après Streintz, un dégagement de chaleur de 13 100 calories à la positive et 73 700 à la négative, soit au total, 86 800 calories pour une concentration d'acide très faible (une molécule de H^2SO^4 pour 400 H^2O).

En supposant un coefficient de température $\frac{dE}{dT}$ négligeable, la force électromotrice calculée serait ainsi :

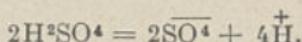
$$E = \frac{86\,800}{23\,067.2} = 1,88 \text{ volt.}$$

1. Ch. Féry soutient actuellement que la matière active, positive serait Pb^2O^3 , passant à l'état de PbO^2 en décharge et que le plomb spongieux de la négative deviendrait Pb^2SO^4 en décharge.

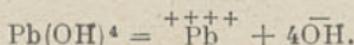
Or Dolezaleck a trouvé que le coefficient de température est nul pour une concentration faible d'acide sulfurique (poids spécifique 1,044).

L'expérience indiquant pour cette dernière concentration une force électromotrice de 1,87 à 1,90 volt, on voit qu'il y a accord satisfaisant entre l'expérience et la théorie en admettant la double sulfatation. D'ailleurs, si on supposait avec certains auteurs que la positive ne se sulfate pas, il faudrait retrancher 23 400 calories à la positive, ce qui donnerait une force électromotrice calculée inférieure d'environ 0,5 volt à la force électromotrice mesurée.

Théorie des ions appliquée à l'accumulateur. — Voici comment on peut comprendre la double sulfatation d'après la théorie des ions. L'électrolyte est dissocié en ions $\overline{\text{SO}}^4$ et $\overset{+}{\text{H}}$ d'après l'équation :



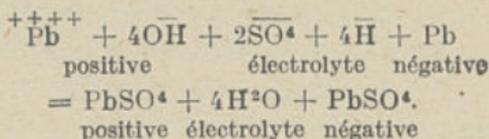
A l'électrode positive, le peroxyde de plomb PbO_2 , ou plutôt son hydrate $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Pb}(\text{OH})^4$ se scinde en ions $\overset{++++}{\text{Pb}}$ tétravalents et en ions $\overline{\text{OH}}$ monovalents d'après la formule :



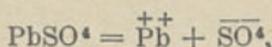
Pendant la décharge, ces ions de plomb tétravalents abandonnent deux charges positives, et redevenus bivalents, donnent, en présence des ions $\overline{\text{SO}}^4$ du sulfate de plomb dès que la concentration des ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ et $\overline{\text{SO}}^4$ en présence atteint celle qui correspond à la limite de solubilité du sulfate de plomb. Les deux charges positives abandonnées passant à l'électrode négative à travers le circuit extérieur, cette électrode négative, à son tour, envoie en solution des ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ qui passent à l'état de sulfate de

plomb comme à la positive. Quant aux quatre ions $\overset{+}{\text{H}}$ ils donnent avec les quatre ions $\overline{\text{O}}\text{H}$, quatre molécules d'eau.

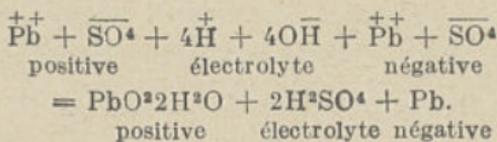
L'ensemble de ces réactions correspondant à la double sulfatation se traduit par l'équation :



Pendant la charge, le sulfate de plomb envoie en solution des ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ aux deux électrodes d'après l'équation :



les ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ à l'électrode négative recevant deux charges négatives repassent à l'état moléculaire (plomb spongieux). Ceux de la positive recevant deux charges positives deviennent tétravalents et en présence des quatre ions $\overline{\text{O}}\text{H}$ provenant de la dissociation de l'eau en 4 ions $\overset{+}{\text{H}}$ et 4 ions $\overline{\text{O}}\text{H}$ redonnent le peroxyde de plomb (ou son hydrate) à l'état moléculaire dès que la limite de solubilité du peroxyde de plomb est atteinte. La réaction de charge se représente donc d'après la double sulfatation par l'équation :



CHAPITRE II

ÉTUDE TECHNIQUE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

FORCE ÉLECTROMOTRICE

La force électromotrice de l'accumulateur au plomb varie surtout avec la concentration de l'électrolyte en acide sulfurique, ainsi que le montrent les valeurs du tableau suivant, obtenues expérimentalement.

Poids spécifique	Degrés Baumé	H ² SO ⁴ en g. par litre	Force électromotrice en volts	Observations
1,044	5,9	70	1,87	} Limites des concentrations employées pratiquement.
1,075	10	116	1,90	
1,162	20	258	1,96	
1,210	25	344	2,00	
1,263	30	438	2,05	
1,383	40	668	2,15	
1,453	45	805	2,20	

On comprend qu'il doive en être ainsi, puisque, d'après la double sulfatation, pendant la décharge, 2 molécules d'eau apparaissent à la place de 2 molécules de SO⁴H². Or, on sait que l'hydratation de H²SO⁴ dégage de la chaleur. Il faut donc dépenser d'autant plus d'énergie pour enlever de l'eau aux solutions d'acide sulfurique que celles-ci sont plus hydratées, ce qui revient à dire que la force électromotrice est d'autant plus faible que l'électrolyte est moins concentré.

La force électromotrice de l'accumulateur au plomb dépend aussi de la température. Le coefficient de température, mesuré par Dolezalek entre 0 et 24° C. est négatif (— 0,72 millivolt par degré) à 0° Baumé, nul à la concentration 5,8° Baumé, et passe par un maximum positif

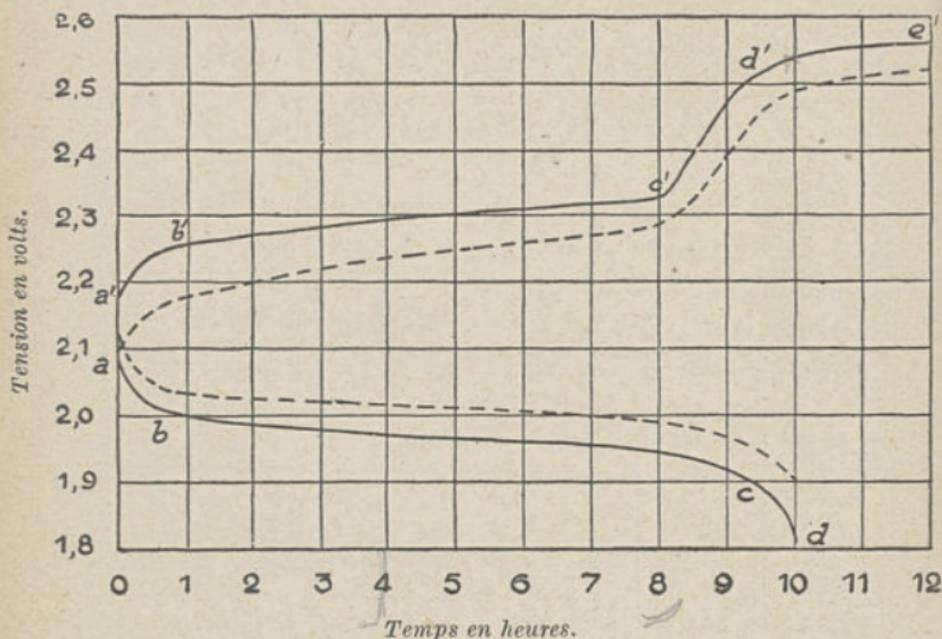


FIG. 27. — COURBES DE CHARGE ET DE DÉCHARGE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

(0,37 millivolt par degré) pour une concentration d'acide de 15 à 20° Baumé.

Cette influence de la température est, par conséquent, négligeable en pratique. Celle de la concentration d'acide suffit à expliquer les variations de la force électromotrice en charge et en décharge, telles qu'elles sont représentées, fig. 27, par un trait discontinu. D'après la double sulfatation, il disparaît en décharge et il apparaît en charge 3,66 g. H²SO⁴ par ampère-heure. Pour expliquer les

fortes variations constatées en pratique, il faut aussi tenir compte de ce fait que les réactions se font à l'intérieur de la matière active et que la diffusion de l'acide est lente, de telle sorte que la concentration d'acide dans les pores de la matière active est plus élevée en charge et plus faible en décharge que celle de l'électrolyte. La diffusion explique le phénomène appelé rétablissement de la force électromotrice et d'après lequel cette force électromotrice diminue pendant le repos après la charge et augmente après la décharge.

RÉSISTANCE INTÉRIEURE

La résistance intérieure de l'accumulateur au plomb comprend la résistance des électrodes et celle de l'électrolyte. Elle est faible par suite de la bonne conductibilité relative de ces deux parties et, évidemment, d'autant plus faible que les électrodes ont une plus grande surface et sont plus rapprochées.

La résistivité des solutions d'acide sulfurique est donnée,

d'après F. Kohlrausch, par la courbe de la figure 28. Elle varie en outre avec la température, suivant la formule :

$$P_t = P_{18}[1 - \alpha(t - 18)],$$

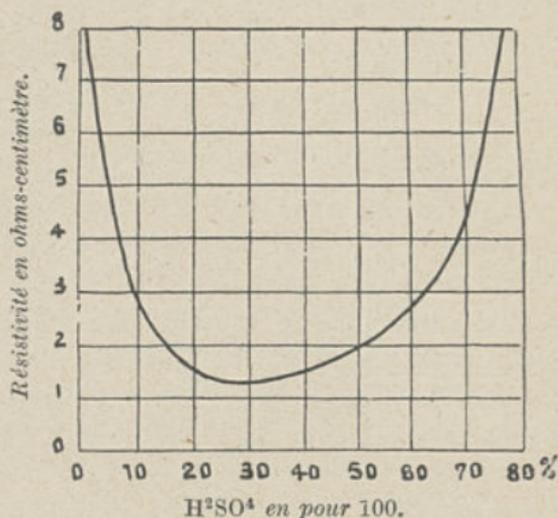


FIG. 28. — COURBE DE RÉSISTIVITÉ DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE.

P_t étant la résistivité à la température t , P_{18} la résistivité à 18° C. et α le coefficient de température. Celui-ci est égal à 0,016 pour une concentration normale de 25° Baumé. Les concentrations d'acide employées en pratique sont en général comprises entre 20 et 30° Baumé, c'est-à-dire entre 22 et 35 % de H^2SO^4 . Elles correspondent donc sensiblement au minimum de résistivité.

La résistance intérieure varie suivant les courbes de la

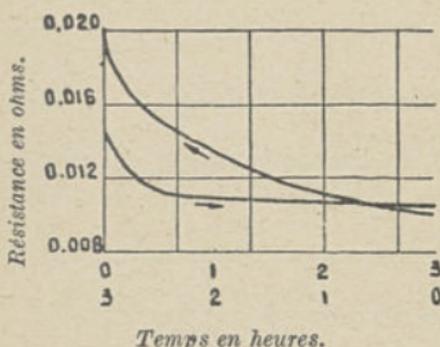


FIG. 29. — VARIATION DE LA RÉ-
SISTANCE INTÉRIEURE D'UN ACCU-
MULATEUR EN DÉCHARGE ET EN
CHARGE.

figure 29 pendant la charge (flèche à droite) et pendant la décharge (flèche à gauche). Cette variation s'explique par les variations de concentration d'acide que nous avons déjà signalées et par ce fait que, pendant la décharge, les matières actives Pb spongieux et PbO^2 sont transformées en $PbSO^4$ de résistivité très supérieure.

C'est d'autre part à la diffusion de l'acide qu'il faut attribuer la constatation que la résistance est un peu plus élevée fin charge qu'au début de la décharge et beaucoup plus élevée fin décharge qu'au début de la charge.

DIFFÉRENCE DE POTENTIEL OU TENSION AUX BORNES

Connaissant la force électromotrice E et la résistance intérieure r , on en déduit la différence de potentiel e d'après la formule :

$$e = E - rI,$$

suivant que l'accumulateur décharge ou charge. Les courbes de la figure 27 montrent les variations de cette différence de potentiel. En décharge, la baisse rapide *ab*, appelée coup de fouet, s'explique par la diffusion. Elle disparaît lorsqu'un repos suffisant existe entre la fin de la charge et le début de la décharge. Il arrive même, dans ce dernier cas, que la différence de potentiel remonte un peu après le début de la décharge lorsque l'intensité est suffisante pour provoquer à l'intérieur de la matière active une petite élévation de température qui diminue la résistance intérieure. La période de décharge *bc*, presque constante pour les faibles intensités, et baissant d'autant plus rapidement que l'intensité est plus élevée, s'explique aussi par la diffusion qui suffit, aux faibles intensités, à amener à la matière active les quantités de H^2SO^4 qui disparaissent dans la réaction de décharge. Le crochet *cd* se produit quand ces quantités deviennent insuffisantes. La différence de potentiel peut varier, à ce moment, de 1,9 volt pour les décharges lentes (en vingt heures par exemple) à 1,7 volt pour les décharges rapides (en une heure par exemple).

La diffusion explique aussi qu'un élément déchargé puisse, après repos, débiter à nouveau au même régime ou, sans repos, débiter à un régime plus faible.

La courbe de charge à intensité constante montre une élévation *a'b'* d'autant plus atténuée qu'il y a eu plus de repos entre la fin de la décharge et le début de la charge. Dans certains cas, cette élévation rapide est suivie d'une diminution. Ceci arrive quand l'élément a été fortement déchargé. Sa résistance intérieure très élevée au début de la charge ne tarde pas à baisser, ce qui provoque un abaissement consécutif de la différence de potentiel.

Pendant la partie *b'c'* de la charge, la tension ne monte que lentement, car il y a presque équilibre entre

la quantité d'acide libérée dans les pores des matières actives et celles diffusées vers l'électrolyte extérieur. A la fin de la charge, on trouve une montée plus brusque *c'd* suivie d'un palier *d'e'* vers 2,5 volts. A ce moment les réactions chimiques sont terminées aux électrodes, et la tension correspond à l'électrolyse de la solution d'acide sulfurique avec dégagement d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode.

En poursuivant la charge, dans ces conditions, on peut constater une légère baisse de tension du palier supérieur de la courbe lorsque l'effet Joule est suffisant pour provoquer une diminution de résistance intérieure.

Comme la tension finale de charge correspond à celle de l'électrolyse de la solution sulfurique, il importe de connaître les conditions de celle-ci. Nernst a trouvé que la tension anodique (par rapport à l'hydrogène) de séparation des ions $\overline{\text{SO}}^4$ est de 1,90 volt, tandis que la tension cathodique (par rapport à l'hydrogène) est de 0,00 pour l'hydrogène, + 0,17 volt pour les ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ et 0,74 volt pour les ions $\overset{++}{\text{Zn}}$. D'après ces chiffres, pour électrolyser l'acide sulfurique normal en ses ions $\overline{\text{SO}}^4$ et $\overset{+}{\text{H}}$ il faut :

$$1,90 + 0,00 = 1,90 \text{ volt,}$$

tandis qu'il est nécessaire d'avoir :

$$1,90 + 0,17 = 2,07 \text{ volts,}$$

pour électrolyser le sulfate de plomb en ses ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ et $\overline{\text{SO}}^4$.

Il semble donc d'après ces chiffres, que la charge de l'accumulateur au plomb ne devrait pas être possible et encore moins celle des accumulateurs au cadmium et au zinc, puisque l'électrolyse de la solution d'acide se produit à une tension inférieure à celle des sulfates. En réalité, elle s'explique, d'après Nernst et Caspari, par ce fait que la production des bulles d'hydrogène à la surface d'un

métal exige une surélévation de tension variable avec chaque métal.

Pour examiner la part qui revient à chacune des électrodes, positive et négative, dans la différence de potentiel aux bornes, on fait usage d'une électrode auxiliaire au repos dans l'électrolyte et on mesure les différences de potentiel entre cette électrode auxiliaire et chacune des électrodes, positive ou négative, en charge ou en décharge. Il est pratique de prendre comme électrode auxiliaire une plaquette en plomb spongieux. On se sert aussi quelquefois d'un bâton de cadmium. Appelons e_a et e_c les tensions anodique et cathodique¹; la tension aux bornes e_b est :

$$e_b = e_a - e_c \quad \text{en décharge}$$

$$e_b = e_a + e_c \quad \text{en charge.}$$

Le tableau ci-après indique les tensions moyennes de charge et de décharge pour différentes concentrations d'acide et pour différentes intensités. Il s'agit ici de charges et de décharges complètes.

Pour certaines applications cependant (batteries-tampous) les charges et décharges n'étant que partielles, il importe de déterminer la variation de tension en fonction de l'intensité. On obtient ainsi ce que l'on appelle la caractéristique de l'élément représentée sur la figure 55,

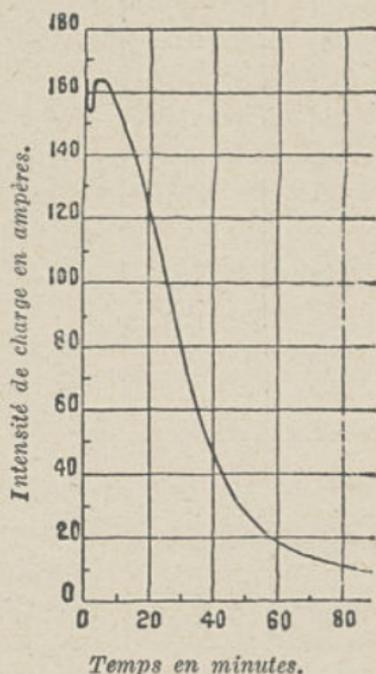


FIG. 30. — VARIATION DE L'INTENSITÉ DANS UNE CHARGE A POTENTIAL CONSTANT.

1. Obtenues avec électrode auxillaire en plomb spongloux.

DÉCHARGE

Concentration en degrés B	Ampères par dm ² de surface apparente	Temps en heures	Tensions moyennes en volts		
			<i>e</i> +	<i>e</i> -	<i>e</i> b
15	0,5	7,6	1,900	0,034	1,866
20	»	9,3	1,935	0,030	1,905
25	»	10,9	1,977	0,027	1,950
30	»	12,4	2,015	0,023	1,992
35	»	13,6	2,063	0,023	2,040
15	1,0	3,1	1,887	0,058	1,829
20	»	4,0	1,920	0,056	1,864
25	»	4,9	1,958	0,052	1,906
30	»	5,6	1,996	0,049	1,947
35	»	6,4	2,035	0,048	1,987
15	2,5	0,68	1,823	0,114	1,709
20	»	0,96	1,857	0,108	1,749
25	»	1,31	1,891	0,101	1,790
30	»	1,60	1,926	0,100	1,826
35	»	1,79	1,968	0,103	1,865

CHARGE SUIVANTE

Concentration en degrés B	Ampères par dm ² de surface apparente	Temps en heures	Tensions moyennes en volts		
			<i>e</i> +	<i>e</i> -	<i>e</i> b
15	0,5	8,4	2,088	0,078	2,166
20	»	10,4	2,133	0,069	2,202
25	»	12,1	2,175	0,071	2,246
30	»	13,8	2,215	0,068	2,283
35	»	15,0	2,281	0,060	2,341
15	0,5	6,4	2,107	0,086	2,193
20	»	8,2	2,138	0,077	2,215
25	»	9,9	2,180	0,081	2,261
30	»	11,5	2,226	0,074	2,300
35	»	13,1	2,274	0,066	2,340
15	0,5	3,8	2,106	0,093	2,199
20	»	5,3	2,133	0,073	2,206
25	»	7,3	2,174	0,066	2,240
30	»	8,9	2,208	0,069	2,277
35	»	9,9	2,262	0,071	2,333

page 158 par la courbe A (décharge à gauche et charge à droite du zéro de la fig. 55).

Dans certains cas, au lieu de charger un élément à intensité constante, on le charge à potentiel constant. On provoque évidemment la charge lorsqu'on applique à l'élément une tension supérieure à sa force électromotrice. L'intensité en ampères varie alors en fonction du temps (exprimé en minutes) comme le montre la courbe de la figure 30. La petite augmentation d'intensité dans le début de la charge provient d'une diminution de résistance intérieure due à l'élévation de température dans les pores de la matière active sous l'influence de l'intensité très élevée. La tension appliquée est comprise en général entre 2,3 et 2,5 volts.

Cette charge à potentiel constant présente l'avantage de fournir en un temps relativement court une fraction importante de la capacité de l'élément. Dans ce même but on pratique la charge à deux ou plusieurs potentiels ou encore la charge à intensité décroissante qui convient très bien à l'accumulateur.

CAPACITÉ

La capacité d'un accumulateur est la quantité d'électricité que celui-ci peut débiter pendant la décharge. Lorsque la décharge se fait à intensité constante, on a : $Q = It$.

On appelle capacité utile d'un accumulateur, celle débitée jusqu'au crochet de la courbe de décharge. D'après la théorie de la double sulfatation, il suffirait de 3,86 g. de plomb spongieux, de 4,46 g. de PbO^2 et de 3,66 g. de H^2SO^4 pour obtenir un ampère-heure. En pratique, on constate que la capacité que donnent les matières actives, Pb spongieux et PbO^2 , est loin de correspondre à ces chiffres. Une grande partie de ces matières n'est pas utili-

sée parce que la diffusion n'est pas suffisante (sauf aux régimes extrêmement lents) pour amener au contact de celles-ci les quantités de H^2SO^4 nécessaires, et aussi parce que la formation du sulfate de plomb pendant la décharge diminuant la conductibilité des matières actives, ces dernières ne peuvent plus, à partir d'un certain moment, envoyer en solution les quantités nécessaires d'ions pour poursuivre la décharge.

C'est pour ces raisons que le coefficient d'utilisation des matières actives ne dépasse guère 0,6 dans les conditions les plus favorables (décharges très lentes, faibles épaisseurs de matières actives). Normalement, avec des positives à grande surface, ce coefficient n'est que de 0,4 environ pour une décharge de 10 heures. Avec des plaques à oxyde rapporté dont la matière active avait 8 mm. d'épaisseur, nous avons obtenu 0,33 à 0,41 pour des décharges de 15 heures à une heure.

Influence de l'intensité de décharge. — La capacité diminue lorsque croît l'intensité de décharge. C'est qu'en effet la quantité d'acide nécessaire par unité de temps à l'intérieur de la matière active est proportionnelle à l'intensité du courant de décharge. Comme la diffusion amène par unité de temps une quantité d'acide inversement proportionnelle à la longueur des pores, il est bien évident que les actions chimiques se poursuivront d'autant moins profondément à l'intérieur de la matière active, que l'intensité de décharge sera plus élevée.

La formule empirique de Peukert indique que l'on a sensiblement :

$$I^n t = \text{const.}$$

dans laquelle I représente l'intensité du courant en ampères et t la durée de la décharge en heures. n est un coefficient caractérisant le type d'élément, et qui est compris en général entre 1,2 et 1,6.

On en déduit évidemment, en appelant Q la capacité en ampères-heure d'une décharge en t heures à l'intensité de I ampères, et Q_1 , t_1 , I_1 , les valeurs correspondantes pour une décharge en t_1 heures.

$$Q_1 = Q \left(\frac{I}{I_1} \right)^{(n-1)}$$

formule qui permet de calculer la capacité Q_1 à l'intensité I_1 lorsqu'on connaît la capacité Q à l'intensité I .

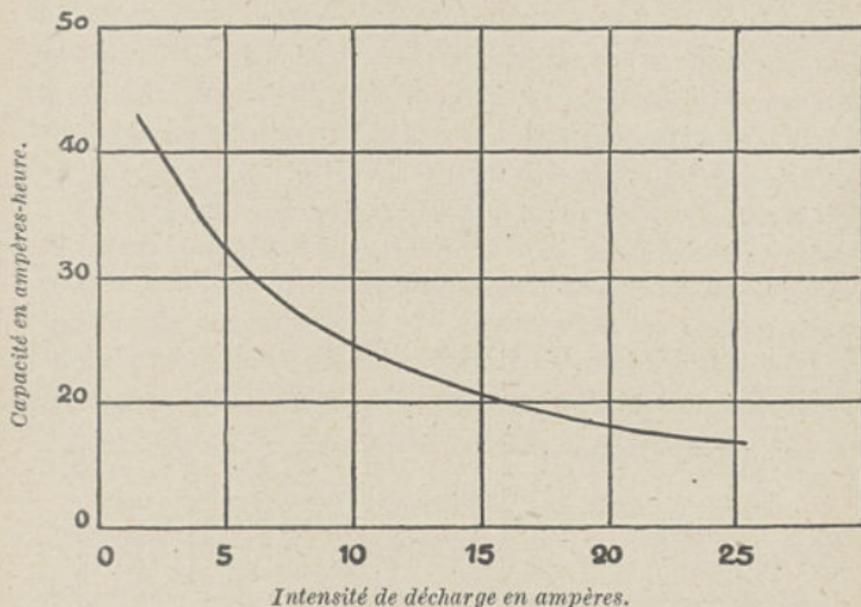


FIG. 31. — VARIATION DE LA CAPACITÉ AVEC L'INTENSITÉ DE DÉCHARGE.

C'est à la courbe obtenue expérimentalement qu'on s'adresse le plus souvent en pratique. Une telle courbe relative à un élément stationnaire est représentée sur la figure 31.

Influence de l'épaisseur de la matière active, de sa porosité et de son état moléculaire. — La capacité n'aug-

mente pas proportionnellement à l'épaisseur de la matière active car le coefficient d'utilisation est d'autant plus faible que l'épaisseur est plus grande. Plus l'intensité de décharge est élevée, et moins on gagne, au point de vue de la capacité, à prendre des épaisseurs croissantes de matière active. Ceci s'explique par le fait que la diffusion, jouant un plus grand rôle dans les décharges lentes, l'augmentation de capacité en fonction de l'épaisseur est alors plus sensible que dans le cas de décharges à intensité élevée.

On comprend que la porosité de la matière active doit exercer une grande influence sur la capacité, puisque c'est d'elle que dépend la section plus ou moins grande offerte par les pores et, par suite, la diffusion plus ou moins active.

La porosité peut être exprimée par le rapport entre la densité réelle et la densité apparente de la matière active.

Le tableau suivant indique les densités réelles du plomb de ses oxydes et de quelques sels.

Matières	Masses moléculaires	Rapport de la masse moléculaire à celle du plomb	Densité réelle
Plomb Pb	207	1,00	11,4
Litharge PbO	223	1,08	9,3
Minium Pb ³ O ⁴	228	1,10	8,9
Peroxyde PbO ²	239	1,15	9,4
Chlorure de plomb PbCl ² ..	278	1,34	5,7
Sulfate de plomb PbSO ⁴ ..	303	1,46	6,2

Quant à la densité apparente (rapport de la masse de plomb spongieux ou de PbO² au volume occupé) elle dépend évidemment de l'oxyde ou du sel employé pour l'empâtage, de l'addition de matières étrangères solubles

ou volatiles et aussi du rapport entre la masse moléculaire de l'oxyde ou du sel de plomb employé à celle du plomb ou du peroxyde.

Pour les oxydes ordinairement utilisés (litharge et minium) la densité apparente obtenue en tassant à la main la matière dans un volume déterminé est, en général, de 4 à 5. Le rapport entre la masse moléculaire des différents sels et oxydes de plomb, et celui du plomb, est donné dans le tableau précédent.

On peut déduire de ces considérations que dans les empâtages d'oxydes et d'acide sulfurique, on aura intérêt, au point de vue de la capacité, à partir d'un oxyde aussi élevé que possible, et à former le plus possible de sulfate de plomb.

On trouve que la capacité, pour une même porosité apparente, peut varier avec l'état moléculaire de la matière active. Nous avons démontré cette influence en préparant des négatives, en tous points identiques, renfermant la même masse de matière active, et ayant, par suite, même densité apparente. Ces négatives formées dans des conditions différentes donnaient des capacités très différentes.

Nous partions d'abord de négatives dont la matière active provenait du chlorure de plomb. Celui-ci peut être, comme on le sait, transformé en plomb spongieux en le disposant comme anode d'une pile zinc-chlorure de plomb que l'on fait débiter sur un circuit extérieur, l'électrolyte étant de l'eau ou de l'eau acidulée chlorhydrique. C'est en somme une pile Baille et Féry que l'on constitue ainsi et pendant son fonctionnement, le chlorure de plomb se transforme en plomb spongieux, pendant que le zinc se dissout à l'état de chlorure.

On trouve que la plaque ainsi réduite en plomb spongieux et formant une négative d'accumulateur au plomb possède une capacité dont la valeur peut varier dans un

rapport de 1 à 10 suivant les conditions dans lesquelles a débité le couple zinc-chlorure de plomb et particulièrement suivant l'intensité fournie par ce couple.

La capacité est d'autant plus faible que la réduction du chlorure de plomb a été faite à plus petite intensité ; elle peut s'abaisser jusqu'à celle très faible que donnerait une plaque en plomb coulé. Si la porosité apparente est la même dans tous les cas, les cristaux de plomb sont d'autant plus petits, et par conséquent la matière d'autant plus divisée que l'intensité de réduction a été plus élevée.

Quoique moins accentué, le même phénomène se constate lorsque la matière active est à base de sulfate de plomb beaucoup plus insoluble que le chlorure. Dans ce cas on peut changer les conditions de réduction du sulfate de plomb en plomb spongieux en prenant comme électrolyte de réduction une solution plus ou moins concentrée d'acide sulfurique ou d'un sulfate alcalin (sulfate d'ammonium, par exemple) dans laquelle le sulfate de plomb est plus ou moins soluble. Les capacités obtenues varient dans un rapport allant du simple à plus du double, les plus grandes capacités étant données par l'emploi comme électrolyte de réduction des solutions les moins concentrées dissolvant moins le sulfate de plomb et donnant les cristaux de plomb spongieux les plus petits ¹.

Influence de la concentration de l'acide sulfurique. — L'expérience a montré que la capacité de l'accumulateur est une fonction de la concentration de l'acide sulfurique employé. Dolezalek a indiqué que, théoriquement, la capacité doit passer par un maximum correspondant au maximum de conductibilité des solutions d'acide sulfurique, puisque à égalité de chute de tension dans les pores

1. Pour plus de détails sur cette question, voir *Étude résumée des accumulateurs électriques*, par L. JUMAU, Dunod, éditeur, 2^e édition, p. 52.

de la matière active, il est bien évident que la pénétration à l'intérieur de la matière active sera d'autant plus grande que l'électrolyte sera plus conducteur.

On trouve cependant en pratique que le maximum de capacité n'est pas toujours obtenu avec l'acide de poids spécifique 1,224 (environ 26° Baumé) correspondant au minimum de résistivité. Les courbes de la figure 32 résument quelques-uns de nos résultats d'expérience sur ce sujet¹. Les courbes en traits pleins sont relatives à la tension finale 1,80 volt et les courbes ponctuées à 1,70 volt.

Les intensités de décharge sont les suivantes :

I = 0,50 amp.	pour les courbes	Aa
I = 0,75 —	— — —	Bb
I = 1,25 —	— — —	Cc
I = 2 —	— — —	Dd
I = 3 —	— — —	Ee.

On voit d'après cela que la concentration qui procure le maximum de capacité varie avec l'intensité de décharge.

Tandis qu'aux régimes lents, le maximum de capacité se produit pour la concentration 24° Baumé (poids spécifique 1,20) voisine de celle indiquée par Dolezalek, celle-ci peut s'élever à plus de 35° B. (poids spécifique 1,32) dans

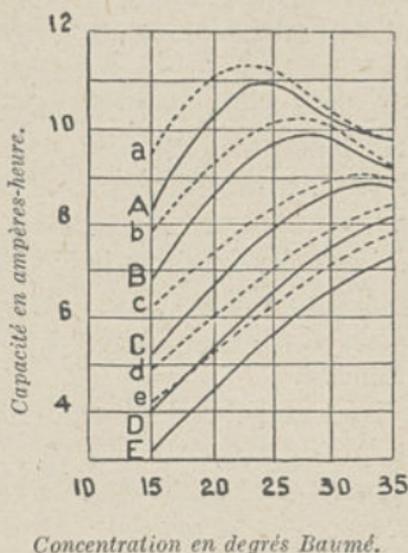


FIG. 32. — VARIATION DE LA CAPACITÉ AVEC LA CONCENTRATION DE L'ACIDE.

1. *L'Éclairage électrique*, t. XVIII, p. 20.

le cas de décharges rapides, et lorsque la capacité de l'accumulateur est limitée par la positive.

L'expérience nous a montré également que pour l'électrode positive, le maximum de capacité ne se produit vers le poids spécifique 1,20 que pour les régimes de décharge très lents, et qu'il peut dépasser 1,38 pour les régimes élevés. Au contraire, à la négative, la capacité maximum ne coïncide avec le poids spécifique de 1,2 que pour les régimes élevés ; dans le cas de décharges lentes, le poids spécifique qui produit le maximum de capacité est plus faible, et peut atteindre 1,2 pour les décharges à très faible intensité.

Tout ceci s'explique si, au lieu de considérer la densité de l'acide extérieur, on tient compte des variations qui peuvent se produire dans la concentration de l'acide dans les pores de la matière active. C'est que, par suite de la lenteur de la diffusion, le poids spécifique moyen de l'acide, à la positive, ne dépasse pas la valeur 1,2 même dans le cas d'une concentration extérieure beaucoup plus élevée, quand les régimes de décharge ne sont pas très lents.

Au contraire, à la négative, si la densité correspondant au maximum de conductibilité peut être atteinte dans les pores de la matière active, pour un poids spécifique de l'acide extérieur inférieur à 1,2, c'est parce que l'électrolyse de H_2SO_4 amène pendant la décharge les ions SO_4^{--} dans les pores de la matière active. Et c'est le rôle de la diffusion qui permet de comprendre qu'aux deux électrodes, la concentration qui procure le maximum de capacité doit s'élever avec l'intensité du courant de décharge puisque la différence de concentration de l'acide à l'intérieur des pores, et l'acide extérieur, est d'autant plus grande que l'intensité de décharge est plus grande.

Phénomènes de diffusion et courants de concentration.

— C'est encore la diffusion qui permet de comprendre que la capacité d'un accumulateur dépend des états antérieurs et que pour une intensité déterminée de décharge, elle est un peu plus grande que normalement si la décharge précédente a été effectuée à intensité plus faible et un peu plus faible si la décharge précédente a été effectuée à intensité plus élevée.

C'est elle aussi qui explique qu'on puisse augmenter la capacité d'une plaque par une diffusion forcée, par exemple en appliquant une pression qui facilite à l'électrolyte la pénétration à l'intérieur de la matière active. D'autre part, la diffusion n'est pas seule à jouer un rôle dans les différents phénomènes que nous avons étudiés.

Les courants de concentration jouent le même rôle. Pour comprendre ceux-ci, il suffit de rappeler que deux éléments remplis de solutions d'acide sulfurique de concentrations inégales possèdent des forces électromotrices différentes, d'autant plus que la concentration est plus élevée. Dans ces conditions il est bien évident que les matières actives aux deux électrodes, étant imprégnées intérieurement et extérieurement d'acides de concentrations différentes, peuvent être assimilées aux deux éléments précédents placés en opposition, la matière active formant elle-même le conducteur. Il doit donc circuler dans les pores de la matière active des courants électriques de concentration agissant sur les concentrations d'acide à l'intérieur de ces pores, dans le même sens que la diffusion.

Influence de la température. — La capacité augmente avec la température de l'élément. Ce fait s'explique aisément puisque le coefficient de diffusion des solutions d'acide sulfurique croît de 2,4 % par degré C. et que la résistivité de ces solutions (si l'on considère les courants de

concentration) décroît de 1,5 à 1,7 % pour les concentrations généralement employées (20 à 30° B.). L'expérience nous a montré¹ que dans les limites ordinaires de température, la capacité d'une plaque positive à oxyde rapporté de 3,5 mm. d'épaisseur, augmente, par degré C., de 0,5 % aux décharges lentes (en 20 heures environ) à 1 % aux décharges rapides (en une heure environ). Une positive du même type, mais de 6 mm. d'épaisseur, donnait un coefficient de température légèrement supérieur. Avec une négative de 3,5 mm. d'épaisseur à oxyde rapporté, le coefficient de température variait de 0,1 % à 2,3 % dans les mêmes limites de décharge.

DURÉE DES PLAQUES

Plaques positives. — Les plaques positives peuvent se classer en trois catégories : les plaques à grande surface ou genre Planté, les plaques à oxyde rapporté ou genre Faure et les plaques mixtes.

Les premières sont fabriquées en plomb doux qui se peroxyde facilement par le courant. On leur donne une surface très développée car la couche de peroxyde de plomb ainsi formé est de très faible épaisseur. Les plaques à oxyde rapporté comprennent un support servant uniquement de conducteur fabriqué en général en plomb antimonié qui se peroxyde moins facilement que le plomb doux et est mécaniquement plus résistant que lui ; ce support comporte des alvéoles que l'on garnit de matière active

Les plaques mixtes sont construites comme les plaques à grande surface, mais elles sont moins développées et on les garnit de matière active de telle sorte qu'elles fonc-

1. L. JUMAU, *Les accumulateurs électriques*, 2^e édition, p. 63. Dunod, éditeur.

tionnent au début comme plaques à oxyde rapporté et dans la suite, au fur et à mesure de la chute du peroxyde, comme plaques à grande surface.

Avec la positive à grande surface, formée très superficiellement au début, la capacité va en croissant avec le nombre de décharges, jusqu'à un maximum et la durée en nombre de décharges dépend de l'épaisseur des nervures actives en plomb doux.

La plaque en oxyde rapporté donne en général sa capacité maxima dans les premières décharges, cette capacité diminuant ensuite à cause de la chute progressive du peroxyde. Sa durée dépend de la constitution de la matière active et de son épaisseur.

Quant à la plaque mixte, on comprend que, convenablement construite, elle puisse donner une capacité restant sensiblement constante en fonction du nombre de décharges puisque au fur et à mesure de la chute de la matière rapportée le plomb des nervures se peroxyde de façon à compenser cette chute. Dans tous les cas, c'est la chute de la matière active qui limite la durée des positives. Il est intéressant d'étudier les causes de celle-ci.

Tout d'abord, il est facile de comprendre que, passant de l'état de charge à l'état de décharge, ou inversement, la matière subit des changements importants de volume. C'est ainsi qu'une molécule de PbO^2 d'une masse relative 239, à la fin de la charge, donnera, à la fin de la décharge, une molécule $PbSO^4$ d'une masse relative 303. Comme la densité réelle du sulfate de plomb est égale à 6,2 tandis que celle du peroxyde est d'environ 9,4 on voit qu'une molécule de peroxyde, qui occupait à la fin de la charge un volume 1, présentera un volume :

$$\frac{303 \times 9,4}{239 \times 6,2} = 1,925$$

à la fin de la décharge. Ce foisonnement est tel que si la matière active n'est pas suffisamment poreuse, le support

peut être soumis à des efforts qui le déforment. Mais même si la matière possède la porosité voulue, les charges et décharges successives transforment le peroxyde en cristaux de plus en plus petits qui se détachent aisément, notamment sous la poussée des bulles d'oxygène à la fin de la charge. Nous rappellerons d'autre part que le sulfate de plomb formé en décharge envoie des ions Pb^{++} en solution, qui, pendant la charge, tendent à cheminer vers l'électrode négative. Il y a là une cause de chute de matière active qu'on ne trouve évidemment pas sur la négative.

Dans la plaque à grande surface, le foisonnement est une cause de déformation du support, les nervures actives s'allongent d'autant plus que le plomb doux est mécaniquement peu résistant et que la section de ces nervures va en diminuant avec le nombre de décharges.

Examinons maintenant l'influence de différents facteurs sur la durée des positives. Celle-ci dépend beaucoup de la porosité et de l'état moléculaire de la matière active.

Quand la matière est très poreuse, elle donne une grande capacité, mais ne procure à la positive qu'une durée faible. L'influence de l'état moléculaire est prouvée par ce fait que, des plaques positives fabriquées identiquement, mais formées à des températures différentes, peuvent donner une capacité initiale et une durée nettement différentes. Il est possible qu'il se forme des cristaux de peroxyde plus ou moins volumineux. On retrouve cette influence de la température pendant le fonctionnement même de l'accumulateur. Des positives peuvent avoir des durées variant dans le rapport de 1 à 2 si la température de fonctionnement passe de 20 à 45° C.

Tout ce qui tend à augmenter la solubilité du sulfate de plomb doit avoir, contrairement à ce qui se passe à la négative, une influence défavorable sur la durée de la posi-

tive. La matière positive en charge émet d'abord des ions qui, par suite de leur charge positive, ont tendance à sortir de la plaque et à se précipiter sous forme de dépôt de sulfate au fond du bac.

Pour cette raison, l'addition à l'acide de fonctionnement de l'accumulateur d'un sulfate alcalin, comme le sulfate d'ammonium, augmentant la solubilité du sulfate de plomb, réduit la durée de la positive, d'autant plus que les concentrations du sulfate alcalin sont plus élevées. Comme nous le verrons, cette addition est, au contraire, favorable à la négative.

L'influence de la température sur la durée des positives peut s'expliquer aussi par la solubilité plus ou moins grande du sulfate de plomb. La diffusion étant plus faible à basse température, on peut admettre que, pendant la charge, l'acide sulfurique est plus concentré dans les pores de la matière active et que, par conséquent, il dissout davantage le sulfate de plomb.

On augmente la durée de la positive à oxyde rapporté en la recouvrant d'un diaphragme poreux (toile d'amiante, coton de verre, ébonite finement perforée) appliqué à sa surface. Ce diaphragme poreux doit être en matière aussi peu attaquable que possible. Lorsqu'il s'attaque, même faiblement, il peut entrer en solution de petites quantités de matières qui exercent une action sur la durée. Par exemple, un diaphragme en amiante bleu (silicate complexe, mais principalement de fer) introduit du fer en solution et la présence de ce fer accélère la chute de matière active quand la plaque fonctionne à température élevée (45° C. par exemple). Le verre, employé à l'état filé, peut introduire en solution des sulfates alcalins exerçant leur influence sur la durée des plaques.

Les diaphragmes n'empêchent d'ailleurs pas d'une manière absolue la chute de matière positive, car s'ils s'opposent au passage des parties très divisées de peroxyde, ils

se laissent traverser par le sulfate de plomb, qui peut passer à l'état de solution saturée et donner ensuite lieu à un dépôt. Les intensités de charge trop élevées, et les surcharges, accélèrent les chutes de matière active positive. La durée des positives exprimée en nombre total de décharges peut être plus faible à faible intensité qu'à intensité de décharge élevée, car la matière active est engagée plus profondément. La présence dans l'électrolyte de quantités notables d'impuretés (chlore, acide nitrique, matières organiques) peut amener une diminution de la durée des positives, particulièrement en accélérant la peroxydation du support, et en provoquant ainsi des cassures de grilles. La durée des positives augmente beaucoup lorsqu'elles ne subissent que des décharges et charges partielles (batteries-tampons).

Plaques négatives. — En général, la capacité des plaques négatives baisse assez rapidement d'abord, plus lentement ensuite, en fonction du nombre de décharges.

Certaines négatives, dont le plomb spongieux affecte une forme cristalline particulière, ont cependant une capacité beaucoup plus constante et qui peut même croître au début du fonctionnement. Il n'existe que deux sortes de négatives : la négative à grande surface et la négative à oxyde rapporté, cette dernière étant la plus employée. Les courbes de la figure 33 montrent la variation de capacité en fonction du nombre de décharges, pour des plaques négatives de 3,5 mm. d'épaisseur déchargeant à 0,75 ampère par décimètre carré de surface apparente.

La courbe I se rapporte à une négative formée dans l'acide et la courbe II à une négative semblable, mais formée dans une solution de sulfate alcalin, donnant au plomb spongieux une forme cristalline.

La baisse de capacité des négatives ne provient pas d'une chute de matière active comme il se produit aux

positives. On constate que cette matière active subit une contraction qui se signale d'abord par une diminution de porosité. Plus tard, la contraction augmentant, il se produit dans les pastilles des crevasses dont la largeur et la profondeur vont en croissant. Cette contraction est accélérée par les fortes concentrations d'acide et par les impuretés de celui-ci. Elle est atténuée lorsque les décharges ne

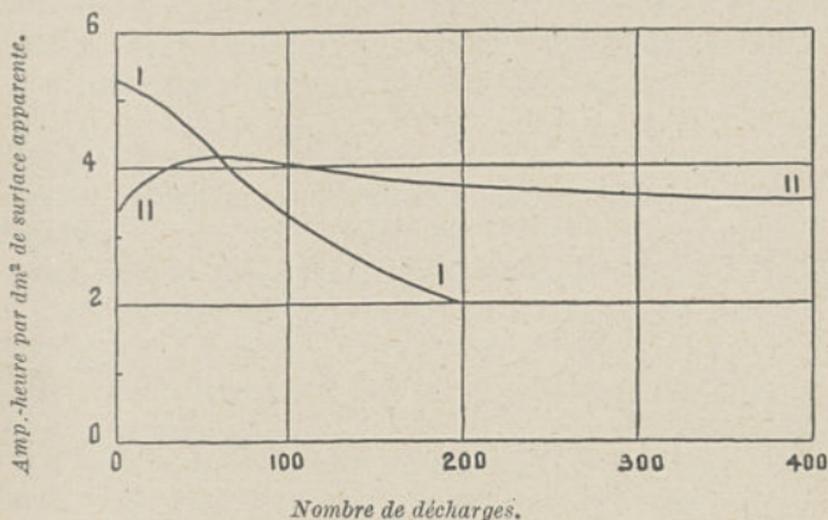


FIG. 33. — VARIATION DE LA CAPACITÉ DE PLAQUES NÉGATIVES AVEC LE NOMBRE DE DÉCHARGES.

sont que partielles au lieu d'être complètes. La matière active négative en décharge passant de l'état moléculaire à l'état d'ions pour reprendre l'état moléculaire sous forme d'un corps différent (sulfate de plomb) et subissant les transformations inverses pendant la charge, il n'est pas étonnant qu'il s'ensuive, après une succession plus ou moins longue de décharges et de charges, une modification de l'état moléculaire initial. Chaque charge, pendant laquelle les ions Pb^{++} , émis par le sulfate de plomb, sont réprecipités à l'état moléculaire donne un dépôt électroly-

tique de nature variable avec les conditions (nature de l'électrolyte, intensité, température, etc.). Ces conditions varient pendant le fonctionnement de l'accumulateur, et diffèrent plus ou moins de celles de la charge de formation qui a provoqué l'état initial du plomb spongieux. Dans une négative à matière active très divisée, les pores très nombreux et très petits se bouchent peu à peu par la précipitation de nouveaux ions Pb^{++} . La porosité de la matière active diminue tandis qu'il se produit des fissures ou crevasses le long de certaines nervures du support conducteur.

On peut rendre à la plaque négative sa porosité et par suite sa capacité, par une régénération consistant à charger la plaque en positive. La matière active, en se sulfatant profondément, et même en se peroxydant augmente de volume, les fissures disparaissent et lorsqu'on forme à nouveau la plaque en négative, le plomb spongieux reprend une porosité qui dépend des conditions de cette nouvelle charge.

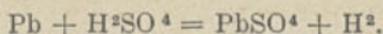
On peut encore éviter ou atténuer la contraction de la matière négative, pendant le fonctionnement de l'accumulateur, en ajoutant à la matière certaines substances inertes, inattaquables à l'acide sulfurique, et qui, pendant la charge, s'opposent à la précipitation des ions dans les pores qu'elles occupent. On y parvient aussi en donnant au plomb spongieux, pendant la formation, un état cristallin particulier. L'addition de sulfates alcalins à l'électrolyte de formation, en augmentant la solubilité du sulfate de plomb, procure des cristaux plus gros et des pores de plus grand volume dont l'obturation par la précipitation des ions Pb^{++} est ensuite beaucoup plus longue à se produire. Enfin, il est possible d'empêcher le plomb spongieux de se contracter, en l'obligeant à reprendre à chaque charge, l'état cristallin obtenu pendant la forma-

tion. Pour y parvenir, on ajoute ces mêmes sulfates alcalins à l'électrolyte de fonctionnement de l'accumulateur. Il y a également intérêt, au point de vue de la durée des négatives, à faire la formation à température un peu élevée, surtout lorsqu'on utilise un électrolyte de formation dans lequel le sulfate de plomb est plus soluble.

RENDEMENT

Actions locales. — Le rendement dépendant des actions locales, il importe avant tout d'étudier celles-ci. Ces actions locales sont les actions chimiques qui s'accomplissent à l'intérieur d'un élément, sans donner lieu à de l'énergie électrique utilisable. Il y a lieu de distinguer celles qui se produisent dans un élément normal, c'est-à-dire constitué de produits purs, et celles qui peuvent provenir d'impuretés se rencontrant accidentellement dans les matières actives, et, particulièrement dans l'acide sulfurique. Dans le premier cas, deux sortes d'actions sont à considérer, les actions chimiques et les actions électrochimiques ;

L'action chimique la plus importante est l'attaque directe du plomb spongieux par l'acide sulfurique avec formation de sulfate de plomb suivant l'équation :



Son importance est d'autant plus grande que l'acide est plus concentré. Par exemple deux négatives semblables (de 6 mm. d'épaisseur), laissées au repos en présence de l'électrolyte, ont, après 20 jours, une proportion de sulfate de plomb de 12 % avec l'acide de poids spécifique 1,19 et de 57 % avec l'acide de poids spécifique 1,32. Cette action chimique dépend en outre notablement de la température.

Les actions électrochimiques proviennent des couples

qui se produisent entre les matières actives et leurs supports. Le couple a une valeur très faible à la négative. A la positive, au contraire, le peroxyde de plomb étant au contact du plomb du support, ce couple a une force électromotrice voisine de 2 volts, et comme il est fermé en court-circuit sur lui-même, le peroxyde de plomb se réduit en sulfate de plomb, pendant que le support en plomb se sulfate également. Cette action n'a d'importance pratique que lorsque la couche de peroxyde a une très faible épaisseur (plaques à grande surface très peu formées). Elle explique d'ailleurs la pratique qui consiste, dans la formation Planté, à laisser l'élément au repos fin charge afin d'augmenter l'épaisseur de la matière active.

Lorsque l'électrolyte ou les matières actives renferment certaines impuretés, les diverses actions locales sont accélérées.

C'est à la négative que cette action se fait le plus sentir. Ainsi, par exemple, tandis qu'une négative ne perd en 20 jours que 10 % de sa capacité lorsqu'elle est conservée dans de l'acide à 29° Baumé pur, elle perd :

18 %	dans l'acide ordinaire (1),	
16 %	—	renfermant 0,1 g. Fe par litre
19 %	—	— 0,14 g. HCl par litre
14 %	—	— 0,02 g. As par litre
11 %	—	— 0,15 g. Az ² O ⁵ par litre.

Dans les mêmes conditions, une positive ne perdait que 3 % en 35 jours dans l'acide pur et dans l'acide ordinaire.

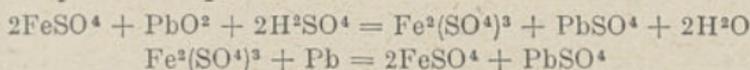
L'acide nitrique, sans action sur le peroxyde de plomb, attaque le plomb spongieux de la négative en nitrate de plomb qui, en présence de l'acide sulfurique, se transforme en sulfate, avec régénération d'acide nitrique; celui-ci agissant à nouveau. L'acide chlorhydrique atta-

1. Cet acide à 29° Baumé renfermait par litre : 0,05 gr Fe ; 0,072 gr de HCl ; 0,01 gr de As ; 0,075 de AzO.

que à la fois le plomb spongieux et le peroxyde de plomb, ce dernier avec dégagement de chlore et, sous l'action de l'acide sulfurique, il se forme, aux deux électrodes du sulfate de plomb, avec régénération de l'acide chlorhydrique.

Les acides nitrique et chlorhydrique tendent d'ailleurs à s'éliminer rapidement pendant la charge, car leur électrolyse donne des produits gazeux : oxyde azotique et chlore. L'arsenic disparaît également, peu à peu, de l'électrolyte ; de toutes ces impuretés, le fer seul est fixe, et comme il possède deux valences, il se forme dans l'électrolyte du sulfate ferrique en présence du peroxyde de plomb et aussi de l'oxygène de l'air ; ce sulfate ferrique diffusant à la négative l'oxyde en se réduisant en sulfate ferreux. A son tour, celui-ci diffuse et revient à nouveau à l'état de sulfate ferrique, au contact de la positive, et ainsi de suite.

D'après les équations :



le fer transporte donc l'oxygène de la positive à la négative et les deux électrodes se sulfatent. On peut conclure que l'on a tout intérêt à prendre un acide aussi pur que possible et que c'est le fer qui, par suite de sa fixité, est l'impureté la plus à craindre, parmi celles qu'apporte l'acide sulfurique ordinaire. Cependant, sauf dans le cas où l'élément est appelé à subir de longues périodes de repos, une teneur ne dépassant pas 0,1 g. Fe par litre est presque sans action en pratique. Lorsque, accidentellement, des métaux étrangers plus électropositifs que le plomb se déposent sur la négative, ils accroissent également les actions locales. Parmi ces métaux moins électropositifs que le plomb, on peut citer le cuivre, l'antimoine et le platine. Le cuivre peut provenir de l'emploi de boulons en laiton ou en cuivre attaqués par des projections

d'acide. L'antimoine peut s'électrolyser dans certains cas sur les négatives, lorsqu'on emploie des supports positifs en plomb antimonié. D'autres métaux, tels que le manganèse, peuvent agir comme le fer, par suite de leurs différents degrés d'oxydation.

Rendement en quantité. — Le rendement en quantité, ou en ampères-heure, est le rapport entre la quantité d'électricité débitée par l'accumulateur, et la quantité d'électricité chargée. En appelant i_{moy} et i'_{moy} les intensités moyennes en charge et en décharge, et t et t' les temps correspondants, on a pour le rendement ρ en quantité.

$$\rho = \frac{i_{moy} t}{i'_{moy} t'}$$

Pour mesurer ce rendement, il faut évidemment prendre le rapport entre la quantité d'électricité débitée et celle qu'il faut restituer ensuite à l'élément pour l'amener à l'état de fin de charge. La difficulté est de déterminer exactement cet état, les différents indices de fin de charge n'étant pas très précis. Aussi effectue-t-on la mesure sur plusieurs charges et décharges successives faites dans des conditions aussi semblables que possible.

Le rendement en quantité d'un accumulateur fonctionnant normalement peut atteindre environ 0,9. La perte dans la quantité d'électricité provient du dégagement gazeux, inévitable à la fin de la charge, et des actions locales qui se produisent pendant toutes les périodes de fonctionnement de l'accumulateur (charge, décharge, repos). Ce sont ces causes de pertes qui expliquent que le rendement en quantité dépende de l'intensité du courant de charge, de la densité de l'acide employé, de la pureté des substances et de la température. Pour obtenir un rendement de 0,90, il faut employer un électrolyte suffisamment pur, de concentration maxima de 30° Baumé et charger à une intensité ne dépassant pas environ 0,5 amp.

par décimètre carré de surface apparente de plaque. Lorsque les décharges et charges ne sont que partielles (batteries-tampons), le rendement en quantité peut dépasser 0,95. Nous avons obtenu dans certains cas 0,97.

Rendement en énergie. — Le rendement en énergie, ou en watts-heure, est le rapport entre l'énergie fournie à la décharge et l'énergie absorbée pendant la charge. En appelant e_{moy} et e'_{moy} les tensions moyennes de décharge et de charge, on a pour le rendement η en énergie :

$$\eta = \rho \frac{e_{moy}}{e'_{moy}}$$

Le rapport $\frac{e_{moy}}{e'_{moy}}$, appelé le coefficient de baisse, varie en sens inverse de l'intensité, puisque plus l'intensité est élevée, plus est faible la valeur e_{moy} et plus s'élève la valeur e'_{moy} . On peut constater que le coefficient de baisse et, par suite le rendement en énergie, croît légèrement avec la concentration et qu'il décroît rapidement quand la densité du courant augmente, la baisse étant d'autant plus rapide que la concentration est plus faible.

Dans le tableau de la page 87, nous indiquons les coefficients de baisse et les rendements en énergie correspondant à un rendement en quantité de 0,90 pour des intensités de décharge et des concentrations variables.

Le coefficient de baisse augmente sensiblement lorsque les décharges et charges successives ne sont que partielles (batteries-tampons) au lieu d'être complètes. Ainsi, par exemple, un élément dont la concentration était de 29° B., soumis à des périodes successives de charge et de décharge à la même intensité pendant 30 secondes, donnait un coefficient de baisse de :

0,971 pour 0,5 amp. par dm² de surface apparente de plaques.

0,885 pour 2,5 amp. par dm^2 de surface apparente de plaque.

Le rendement en quantité pouvant atteindre d'autre part, ainsi que nous l'avons vu, la valeur 0,97, il en résulte un rendement en énergie s'élevant jusqu'à $0,97 \cdot 0,971 = 0,94$ pour la densité 0,5 ampère par dm^2 de surface.

Le coefficient de baisse augmentant avec la température, le rendement en énergie suit la même loi tant que la température ne devient pas trop élevée. A partir d'une certaine température, le rendement en énergie baisse à nouveau malgré l'augmentation du coefficient de baisse, parce que le rendement en quantité diminue du fait des actions locales plus énergiques.

Causes de la perte d'énergie. — Nous avons examiné les causes de la perte en quantité ; il convient de déterminer celles de la perte en énergie, qui se traduit par les coefficients maxima 0,87 dans le cas des décharges complètes et 0,97 dans le cas des décharges partielles.

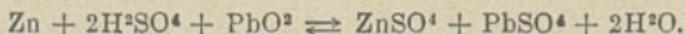
La perte en chaleur, due à la résistance intérieure, est la cause principale, lorsqu'il s'agit de décharges et charges partielles successives, effectuées à densité de courant assez élevée. Au contraire, dans le cas des charges et décharges complètes à faible intensité, la cause principale de la perte d'énergie est due aux variations de la force électromotrice pendant les périodes de charge et de décharge, par suite des variations de concentration de l'acide à l'intérieur des pores de la matière active. Cette dernière perte d'énergie est égale à la chaleur de dilution d'une quantité d'acide sulfurique égale à la quantité active (proportionnelle au nombre d'ampères-heure) passant de la concentration c_1 à la concentration c_2 , en appelant c_1 et c_2 les concentrations moyennes de l'acide des pores pendant la charge et la décharge.

Concentration en degrés Baumé	Ampères par dm ² de surface apparente		Coefficient de baisse	Rendement en énergie
	Décharge	Charge		
15	0,5	0,5	0,861	0,775
20	»	»	0,864	0,776
25	»	»	0,868	0,781
30	»	»	0,871	0,784
35	»	»	0,870	0,783
15	1,0	0,5	0,834	0,751
20	»	»	0,840	0,756
25	»	»	0,841	0,757
30	»	»	0,845	0,761
35	»	»	0,849	0,764
15	2,5	0,5	0,776	0,698
20	»	»	0,792	0,713
25	»	»	0,798	0,718
30	»	»	0,800	0,720
35	»	»	0,800	0,720

CHAPITRE III

ACCUMULATEURS DIVERS

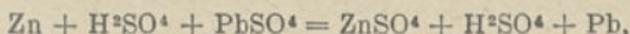
Accumulateurs à électrolyte acide sulfurique. — Si, dans l'accumulateur au plomb, on remplace le plomb de la négative par un autre métal (zinc, cadmium, cuivre, etc.), on obtient des accumulateurs ne différant de celui au plomb que par la force électromotrice et par ce fait que le sulfate métallique formé à la cathode pendant la décharge est soluble. Seul, l'accumulateur au zinc présente quelque intérêt par suite de sa force électromotrice plus élevée que celle de l'accumulateur au plomb. Les réactions chimiques qui se produisent pendant son fonctionnement peuvent se traduire par l'équation :



A la positive, tout se passe comme dans l'accumulateur au plomb, mais le fonctionnement de la négative est essentiellement différent, car le sulfate de zinc se dissout, alors que le sulfate de plomb était insoluble. Le zinc dégageant plus de chaleur que le plomb, la force électromotrice est plus élevée d'environ 0,5 volt que celle de l'accumulateur au plomb. S'il reste du zinc à la négative, alors que le peroxyde de plomb est épuisé à la positive, on constate qu'après le crochet de la courbe de décharge (vers 2,3 volts) celle-ci ne tombe pas à 0, mais se maintient pen-

dant très longtemps à une tension comprise entre 0,6 et 0,4 volt.

Cette période, plus longue que la première, se termine, à son tour, par une chute brusque à 0. C'est un nouveau couple qui entre en fonctionnement, le sulfate de plomb faisant fonction d'électrode positive, et donnant, avec le zinc dans l'acide sulfurique, une force électromotrice d'environ 0,5 volt. La réaction de décharge correspondant à ce nouveau couple peut se traduire par l'équation :



la positive passant à l'état de plomb spongieux.

En plus de sa force électromotrice plus élevée, l'accumulateur au zinc donne sur celui au plomb l'avantage d'une plus grande capacité massique, car l'équivalent électrochimique du zinc est très inférieur à celui du plomb. Alors qu'il faut théoriquement 3,86 g. de plomb par ampère-heure, il suffit d'engager 1,21 g. de zinc pour obtenir la même quantité d'électricité. Comme, d'autre part, le coefficient d'utilisation est plus élevé dans le cas du zinc, par suite de la dissolution du métal épuisé, on voit que pour la même capacité, les cathodes en zinc pourront être d'un poids moindre que celles en plomb.

Ces divers avantages se traduisent finalement par une augmentation de l'énergie massique. Ils sont malheureusement compensés et au delà, par des inconvénients qui rendent impossible l'emploi industriel de cet accumulateur. Le zinc, en effet, s'attaque à circuit ouvert et son amalgamation ne fait qu'atténuer son attaque qui reste encore trop importante. La solubilité du sulfate de zinc entraîne encore un autre inconvénient très grave : la charge ramène le zinc sur la cathode, sous forme de dépôt électrolytique. Or, un bon dépôt électrolytique exige des conditions qui ne sont pas toujours réalisables. Pendant la charge, le dépôt obtenu est plus ou moins régulier et

tandis que, en certains points, la couche peut être suffisamment épaisse pour venir toucher l'anode, en d'autres points elle est insuffisante. Quand l'adhérence est imparfaite, du métal peut tomber au fond du bac, ce métal ne rentrant dans le cycle qu'après attaque par l'électrolyte (actions locales).

En remplaçant le zinc par le cadmium, on a les mêmes inconvénients que ci-dessus, et une force électromotrice moindre (2,30 volts environ).

Avec la cathode en cuivre, la force électromotrice n'est plus que de 1,2 à 1,3 volt, et les inconvénients restent sensiblement les mêmes que dans l'accumulateur au zinc.

Accumulateurs à gaz. — Grove a réalisé une pile réversible, à gaz hydrogène et oxygène, en électrolysant l'eau entre deux fils de platine. Pendant la décharge de cette pile, les deux gaz se recombinent, et il se reforme de l'eau. Malheureusement, les quantités de gaz absorbées par les électrodes, ou en dissolution dans l'eau, étant ici très faibles, la pile ne peut débiter que des quantités d'électricité insignifiantes.

Cailletet et Colardeau, en opérant à la pression de 600 atmosphères, ont obtenu une capacité spécifique de 56 ampères-heure par kilogramme de platine avec une intensité spécifique de 100 ampères par kilogramme de platine. Le palladium fournit des résultats encore plus intéressants (environ 176 ampères-heure par kilogramme de mousse de palladium).

Pour diverses raisons, la pile réversible à gaz n'est cependant pas entrée dans le domaine industriel. L'avantage de la légèreté sur l'accumulateur au plomb diminue lorsqu'au lieu de considérer la capacité spécifique, on considère l'énergie spécifique, car la tension moyenne n'atteint ici que 1,2 à 1,3 volt en décharge. Il faut considérer,

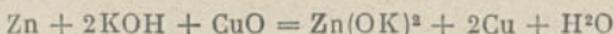
en outre, que le poids des récipients à gaz comprimé est beaucoup plus grand que celui des gaz.

L'accumulateur à gaz est, d'autre part, très inférieur à l'élément au plomb au point de vue de la réversibilité. Sa charge exige, en effet, une tension qui atteint facilement 2,3 volts. A la décharge, la tension débute bien vers 2 volts; mais elle tombe en quelques minutes à la valeur 1,2 à 1,3 volt correspondant à une force électromotrice de 1,5 volt. Il en résulte, pour le coefficient de baisse, une valeur qui ne dépasse pas 0,6. Même, en supposant un rendement en quantité voisin de 0,9, on voit que le rendement en énergie ne dépasse pas 0,5.

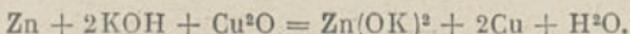
Si l'on considère enfin le prix extraordinairement élevé des matières employées, on comprend que l'accumulateur à gaz n'ait pas reçu d'applications industrielles.

Accumulateurs à électrolyte alcalin. — Un premier type de ces éléments est représenté par la pile de Lalande et Chaperon, précédemment étudiée et dans laquelle la cathode est constituée par une lame de zinc, l'électrolyte, par une solution de potasse caustique, et le dépolarisant, par de l'oxyde de cuivre. Cette pile est réversible.

Les actions chimiques peuvent être représentées par l'équation :



et la force électromotrice est égale à 0,8 volt environ. Pendant la charge de l'accumulateur, on évite autant que possible de produire l'oxyde CuO noir, pour s'arrêter à l'oxyde Cu²O rouge, moins soluble, de sorte que la réaction devient .



Les équivalents électrochimiques des substances employées étant relativement faibles, la capacité spécifique de l'élément est très notablement supérieure à celle de

l'accumulateur au plomb. Malheureusement, la tension étant très inférieure, l'élément ne présente pas d'avantage au point de vue de l'énergie spécifique. Il a, d'autre part, le grave inconvénient d'actions locales énergiques : en premier lieu, l'attaque du zinc par l'électrolyte, attaque que l'amalgamation ne fait qu'atténuer, en outre un couple local s'exerce entre le zinc et une petite quantité de cuivre électrolysé sur celui-ci, par suite de la solubilité, faible, il est vrai, mais non négligeable des oxydes de cuivre dans les solutions alcalines. Pendant la charge, la moindre trace de cuivre en solution s'électrolyse sur la cathode, et y crée un couple local intense. Comme l'oxyde CuO possède une solubilité plus grande que celle de Cu^2O , on essaie, comme nous l'avons dit, d'éviter sa formation. De plus, on enveloppe la positive d'une membrane poreuse (parchemin, par exemple), pour éviter la diffusion du cuivre vers la négative ; mais, malgré ces précautions, il se produit quand même un dépôt de cuivre sur l'électrode négative. A la solubilité partielle de l'anode, il faut ajouter l'inconvénient précédemment signalé, de la solubilité du métal de la cathode.

Le rendement en énergie reste faible, car le coefficient de baisse est très inférieur à celui de l'accumulateur au plomb.

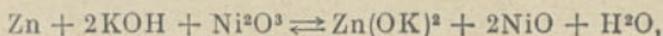
En calculant la force électromotrice d'après la loi de Thomson qui est directement applicable, le coefficient de température étant sensiblement nul, on trouve :

$$\begin{array}{r} \text{Zn} + \text{O} + \text{H}^2\text{O} = + 83\ 600 \text{ cal.} \\ \text{Cu}^2\text{O} - \text{O} = - 42\ 000 \\ \hline \text{dégagement de chaleur} \dots\dots\dots 41\ 600 \text{ cal., correspondant} \\ \text{à} \cdot \quad \frac{41\ 600}{2 \cdot 23067} = 0,9 \text{ volt,} \end{array}$$

valeur voisine de la force électromotrice mesurée.

Un autre couple intéressant de la même classe est l'ac-

cumulateur zinc, potasse, sesquioxyde de nickel, étudié par Von Michalowski et qui ne diffère du précédent que par le remplacement de l'oxyde de cuivre par le sesquioxyde de nickel. Cette substitution est avantageuse parce que ce dernier oxyde est un composé endothermique, et que sa décomposition engendre, par suite, un dégagement de chaleur. Grâce à cette propriété, la force électromotrice possède une valeur beaucoup plus élevée que dans le cas précédent. L'action réversible de ce couple se traduisant par l'équation :



les données thermochimiques permettent de calculer de la façon suivante la force électromotrice :

$$\begin{array}{r} \text{Zn} + \text{O} + \text{H}^2\text{O} = + 83\,600 \text{ cal.} \\ \text{Ni}^2\text{O}^3 - \text{O} = + \quad 600 \text{ —} \end{array}$$

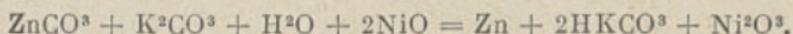
dégagement total de chaleur. $\frac{84\,200}{—}$

qui correspondrait à la force électromotrice $\frac{84\,200}{2 \cdot 23067} = 1,83$ volt, valeur très voisine de celle trouvée par expérience.

Cet accumulateur est supérieur au précédent, tant sous le rapport de la force électromotrice que sous celui des actions locales (l'oxyde de nickel étant plus insoluble dans l'électrolyte que l'oxyde de cuivre). Cependant, il possède les inconvénients inhérents à l'emploi des cathodes solubles : irrégularité du dépôt électrolytique, courts-circuits, chutes de métal, etc. Dans ces deux accumulateurs, d'ailleurs, la quantité d'électrolyte doit être assez élevée, car la solubilité du zinc dans les alcalis n'est pas très grande.

Pour éviter la dissolution du métal de la cathode pendant la surcharge du couple $\text{Zn} | \text{KOH} | \text{Ni}^2\text{O}^3$, Laszczyński a proposé de remplacer la potasse par un carbonate alcalin. La cathode étant constituée par une plaque de zinc empâtée d'un mélange de carbonate de zinc et

d'eau, et l'anode par une plaque à oxyde de nickel, la réaction chimique pendant la charge est la suivante :



L'électrolyte devient donc du bicarbonate de potassium, et les réactions inverses se produisent à la décharge, le zinc reformant du carbonate de zinc insoluble dans l'électrolyte. La force électromotrice de ce couple (2,1 à 2,2 volts) est plus élevée que dans le précédent, mais si la cathode est rendue insoluble, en revanche, l'anode est devenue partiellement soluble, défaut incomparablement plus grave. La solution concentrée de bicarbonate exerce, en effet, une action dissolvante sur la matière active positive, et pendant la charge, le nickel vient se déposer sur la cathode en zinc et y créer des actions locales énergiques.

Accumulateurs à électrolyte invariable. — Dans cette classe d'accumulateurs signalés en premier lieu par Darrieus, l'électrolyte ne prend pas part aux réactions. Celles-ci se traduisent simplement, en décharge, par une oxydation à la cathode et une réduction à l'anode, et, en charge, par les actions inverses.

Comme premier exemple, nous citerons le couple cadmium, soude, oxyde de cuivre, breveté par Edison, et qui ne diffère de la pile réversible de Lalande et Chaperon que par le remplacement du zinc par le cadmium. Contrairement au zinc, le cadmium donne, pendant la décharge, un oxyde qui n'est pas soluble dans l'alcali. L'électrolyte ne prenant pas part aux réactions, sa quantité peut être très réduite et il suffit de placer, entre les plaques, des feuilles minces d'amiante imprégnées d'une solution à 10 % de soude pure.

Cet élément présente l'inconvénient déjà signalé de la solubilité partielle de l'oxyde de cuivre dans l'électrolyte. De plus, sa force électromotrice est très faible. Une

décharge en 7 heures donne une tension moyenne d'environ 0,35 volt. En charge, la tension moyenne est de 0,7 à 0,8 volt. Le coefficient de baisse n'est donc que de 0,5 environ et le rendement en énergie reste inférieur à 0,5. Le prix élevé du cadmium est un autre inconvénient de cet élément. L'accumulateur que Jungner et Edison ont réalisé en 1902 diffère de celui de Michalowski par la substitution du fer au zinc. Comme la cathode en fer sous tous ses états est insoluble dans l'électrolyte, l'élément est bien du type à électrolyte invariable. Nous l'étudierons dans un chapitre spécial, car il a reçu des applications industrielles.

Le couple cadmium, potasse, sesquioxyde de nickel, constitue aussi un accumulateur à électrolyte invariable qui a reçu quelques petites applications.

Accumulateurs aux halogènes. — On sait que lorsqu'on électrolyse un sel métallique haloïde, le métal se dépose au pôle négatif et l'halogène (Cl, Br ou I) se rend au pôle positif où il se dissout, se dégage, ou se comprime, suivant les conditions. On obtient ainsi un couple réversible, le métal et l'halogène se recombinant pendant la décharge pour reformer le sel initial.

A l'électrode négative, on prend, de préférence, comme métal, le zinc parce que sa grande chaleur de combinaison permet d'obtenir une force électromotrice élevée. En utilisant comme électrolyte du chlorure de zinc, comme cathode un support métallique inattaquable, et comme anode une substance conductrice et inattaquable par le chlore (charbon, platine ou métal platiné) on obtient le couple réversible zinc-chlore.

La formule de Thomson donne dans ce cas :

$Zn + Cl^2 \text{ gaz} = ZnCl^2 \text{ dissous}$	= + 112 800 cal.
chaleur de dissolution de Cl dans H^2O	= — 3 000 —
dégagement total de chaleur.....	109 800 —

correspondant à une force électromotrice calculée

$$E = \frac{109\ 800}{2 \cdot 23067} = 2,36 \text{ volts.}$$

Par la mesure directe, on obtient une valeur un peu plus faible, $E = 2,14$ volts. Pratiquement, il faut faire usage d'un vase poreux, car l'attaque chimique directe du zinc par le chlore ou le brome est tellement vive, que l'élément perdrait, à circuit ouvert, très rapidement sa capacité. C'est là un premier inconvénient, car le vase poreux augmente la résistance intérieure, le poids, l'encombrement et il s'attaque à la longue.

Si on ne fait pas intervenir la pression, la capacité reste faible, à cause de la faible solubilité du chlore dans l'eau et surtout dans les solutions de chlorures métalliques (3,08 g. Cl par litre pour une solution $\text{ZnCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$). Un litre de solution dans le compartiment anodique ne

peut donner que $\frac{3,08}{1,32} = 2,33$ ampères-heure, puisqu'il faut théoriquement 1,32 g. de chlore par ampère-heure. La valeur pratique est encore moindre, car tout le chlore dissous ne peut pas être utilisé à la décharge, celle-ci cessant quand la concentration des ions $\overline{\text{Cl}}$ devient trop faible.

Un tel accumulateur ne possède donc qu'une énergie massique très inférieure à celle de l'accumulateur au plomb. Il est intéressant de signaler la constance de sa force électromotrice, pendant la décharge et pendant la charge, sans la moindre surélévation à la fin de celle-ci. Le coefficient de baisse est donc plus grand que celui de l'accumulateur au plomb.

Le remplacement du chlorure de zinc par le bromure donne une force électromotrice moindre, mais une capacité beaucoup plus grande. La formule de Thomson donne en effet une force électromotrice calculée égale à 2 volts. L'expérience donne un peu moins (1,78 à 1,80 volt).

La force électromotrice est donc plus faible que dans le cas précédent; en revanche la capacité est beaucoup plus grande, par suite de la plus grande solubilité du brome dans l'eau, et surtout dans les solutions de bromures. Au début de la charge, la force électromotrice est égale à 1,76 volt; mais elle atteint assez rapidement 1,79 et se maintient de 1,79 à 1,80 volt pendant toute la charge. En décharge, elle reste comprise entre 1,80 et 1,79 volt pendant les trois quarts de celle-ci; elle baisse un peu vers la fin, et le crochet de la courbe se produit vers 1,71 volt. Le coefficient de baisse est très voisin de l'unité de sorte que le rendement en énergie diffère peu de celui en quantité.

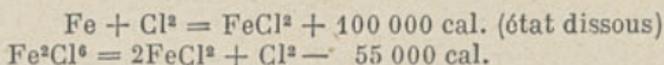
Si l'énergie massique de ce couple est intéressante, elle n'est cependant pas supérieure à celle de l'accumulateur au plomb. D'autre part, les substances employées sont bien plus coûteuses que dans ce dernier cas, le brome et les bromures étant des matières chères, et le métal des électrodes étant le platine ou un métal platiné.

Il est vrai qu'on peut remplacer ce dernier par le charbon; mais celui-ci se désagrège assez rapidement¹.

On peut utiliser comme dépolarisant l'halogène à l'état combiné ainsi que l'a réalisé Roberts. Son accumulateur comprend une cathode en fer, une anode en charbon, un électrolyte composé d'une solution de chlorure ferreux FeCl_2 , et un vase poreux. La charge donne lieu à un dépôt de fer à la cathode, et à la production de chlorure ferrique Fe^2Cl^6 dans le compartiment anodique. A la décharge, le fer se redissout à l'état de chlorure ferreux à la cathode, et le chlorure ferrique se réduit à l'état de chlorure fer-

1. En constituant l'électrolyte d'un mélange de chlorure et de bromure de zinc, on peut ainsi réaliser l'accumulateur au chlorure de brome qui a les avantages et les inconvénients qui viennent d'être indiqués. La toxicité des matières chlore et brome est encore un inconvénient à signaler.

reux à l'anode. L'application de la formule de Thomson donne :



dégagement total de chaleur $\frac{45\,000 \text{ cal.}}{}$

correspondant à une force électromotrice égale à

$$E = \frac{45\,000}{2 \cdot 23067} = 0,98 \text{ volt.}$$

valeur très voisine de la force électromotrice mesurée. La capacité d'un tel couple est relativement faible car elle est limitée par la quantité de chlorure ferrique à l'anode. Celle-ci ne peut pas être aussi grande que le permettrait la solubilité, par suite de l'augmentation de résistance intérieure avec la concentration et, parce que, en élevant trop cette concentration à la fin de la charge il se formerait du chlore libre avec augmentation de force électromotrice.

Ce couple a donc comme inconvénients : faible force électromotrice, faible capacité, grande résistance intérieure due à la présence du vase poreux, et, aussi inconvénients inhérents à la solubilité de la cathode.

La pile Gaiffe, zinc, chlorure de zinc, chlorure d'argent, est réversible, et peut être classée dans cette même catégorie. Sa force électromotrice est voisine de 1,0 volt. Parmi ses inconvénients, celui de la cherté de l'argent suffit à en proscrire l'emploi en pratique.

Considérations générales sur les accumulateurs. — Nous avons vu précédemment les conditions à réaliser pour obtenir une pile de grande énergie massique.

Une pile réversible doit, en outre, satisfaire à la condition d'insolubilité de la matière positive dans tous ses états. Quand il n'en est pas ainsi, le métal qui entre dans la composition du dépolarisant, se déposant en charge sur la négative, donne lieu à des actions locales énergiques et

à une destruction de l'anode. L'accumulateur doit même, pour être réellement industriel, réaliser la condition d'insolubilité de la matière active négative dans tous ses états. Sans cela il présente les inconvénients que nous avons déjà signalés, et dont les principaux sont l'irrégularité du dépôt et souvent son manque d'adhérence, dans les conditions ordinaires de la charge.

Au point de vue de l'énergie massique, l'accumulateur au plomb est favorisé par sa force électromotrice élevée. En revanche, la capacité massique de ses matières actives, Pb et PbO_2 , est relativement peu élevée (voir les tableaux des pages 22 et 23).

Dans l'accumulateur fer-nickel, au contraire, ces dernières valeurs sont plus grandes, mais c'est la force électromotrice qui est faible.

Lorsque nous avons étudié l'énergie massique des piles, nous n'avons considéré que la masse de la matière active. Dans la masse totale de la plaque, il y a, en outre, à faire intervenir celle du support. Ici, le plomb est en défaveur, par sa densité élevée, sa faible résistance mécanique, et sa facilité de peroxydation par le courant.

Les supports des électrodes fer-nickel, étant en acier nickelé, sont relativement légers, résistants mécaniquement, et ne s'oxydent que très superficiellement par le courant de charge à l'anode.

Au point de vue économique, il y a d'abord ici à considérer le prix des matières employées. L'accumulateur au plomb est en très bonne posture à cet égard, et son prix de revient est très inférieur à celui de l'accumulateur fer-nickel.

Un autre point important à considérer est celui de la durée des plaques. Les électrodes soumises aux actions électrolytiques ont fatalement une durée limitée. En supposant même une insolubilité suffisante des matières actives, les charges et décharges successives changent à tout ins-

tant leur état physique comme leur composition chimique.

Il y a là une source de dégradation de la plaque ou de variation de sa capacité. L'action électrolytique, s'exerçant sur les supports, les attaque aussi plus ou moins rapidement. Les électrodes de l'accumulateur fer-nickel ont une plus grande durée que celles de l'accumulateur au plomb, mais cet avantage est malheureusement compensé par un prix beaucoup plus élevé de ces électrodes.

Le rendement de l'accumulateur joue également un rôle économique important. A ce sujet, l'accumulateur au plomb est certainement un des mieux placés, beaucoup mieux que l'accumulateur fer-nickel.

Dans une même catégorie d'accumulateurs, ceux à faible force électromotrice doivent avoir un plus faible rendement, car la surélévation de cette force électromotrice à la fin de la charge, par suite de la séparation des ions de l'électrolyte, est en général plus importante que lorsque la force électromotrice est plus grande.

Les meilleurs accumulateurs, à ce point de vue, sont les éléments aux sels haloïdes qui ne donnent pas de surélévation de tension à la fin de la charge, si on n'épuise pas complètement l'électrolyte. Ils ont malheureusement les autres inconvénients que nous avons signalés.

En résumé, pour ces diverses raisons, seuls, l'accumulateur au plomb et l'accumulateur fer-nickel ont reçu des applications industrielles.

Nous en donnons ci-après la description et nous signalerons ici que les principaux constructeurs français d'accumulateurs sont : la Compagnie générale d'Electricité (accumulateurs Tudor), la Société pour le travail électrique des Métaux (accumulateurs TEM), la Société des accumulateurs électriques (accumulateurs Dinin), l'Accumulateur Fulmen, la Société des accumulateurs fixes et de traction (SAFT), les accumulateurs Heinz, Mono-plaque, SLEM, etc...

CHAPITRE IV

DESCRIPTION DES ACCUMULATEURS AU PLOMB

DESCRIPTION DES PLAQUES

Formes principales des plaques à grande surface et des plaques mixtes. — Les plaques à grande surface doivent

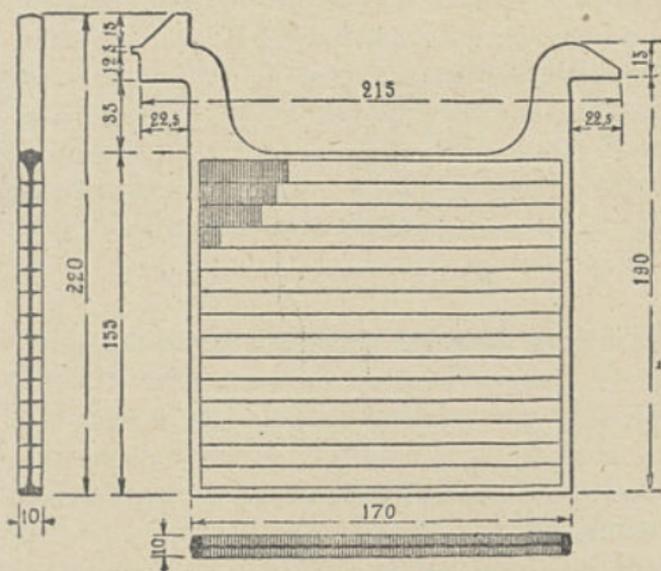


FIG. 34. — PLAQUE POSITIVE TUDOR A GRANDE SURFACE.

avoir une surface totale de plomb aussi grande que possible et une épaisseur de plomb actif en rapport avec la

durée de la plaque. Les nervures de renforcement et le cadre doivent avoir des sections suffisantes pour assurer la résistance mécanique et la conductibilité jusqu'à usure complète des nervures actives.

La plaque peut ou non posséder une âme. La figure 34 représente en élévation et en coupes verticale et horizontale une plaque positive Tudor à grande surface. L'épaisseur moyenne de ces fines nervures est, en général, voisine de 0,5 mm. pour les plaques d'éléments à poste fixe. On donne aux autres nervures et au cadre des sections plus grandes pour les raisons ci-dessus indiquées. Les fines nervures actives sont disposées de préférence dans le sens vertical, pour les plaques à poste fixe, qui sont suspendues par leurs crochets supérieurs, parce que l'allongement est moins gênant dans ce sens, puisqu'on doit toujours laisser un intervalle suffisant entre le bas des plaques et le fond du bac. Comme le montre la figure, la plaque porte, en outre, des crochets de suspension, et une queue de prise de courant. Dans certains cas, on a fait usage d'un autre modèle de plaque dans lequel les nervures actives sont horizontales. Des rubans en plomb doux développé obtenus à la filière, sont soudés à la soudure autogène à un cadre en plomb antimonié.

Formes principales des plaques à oxyde rapporté. — Ces plaques se composent d'un support, conducteur et aussi inattaquable que possible (alliage de plomb et d'antimoine), dont les alvéoles sont garnis de matière active rapportée. Le type le plus simple de support, ou grille, est celui représenté en figure 35 *a*. La grille ne comprend qu'un cadre entourant la pastille unique de matière active. Cette forme ne convient que pour les décharges lentes.

Une grille simple à dépouille extérieure est représentée en figure 35 *b*. La figure 35 *c* montre sa coupe verticale.

Pour mieux sertir la matière, on fait usage de la grille de la figure 35 *d* qui comprend deux demi-grilles rivées ou soudées. On obtient le même résultat avec la grille double de la figure 35 *e*, grille que l'on peut couler en une seule pièce. Dans le modèle de la figure 35 *f*, la grille pos-

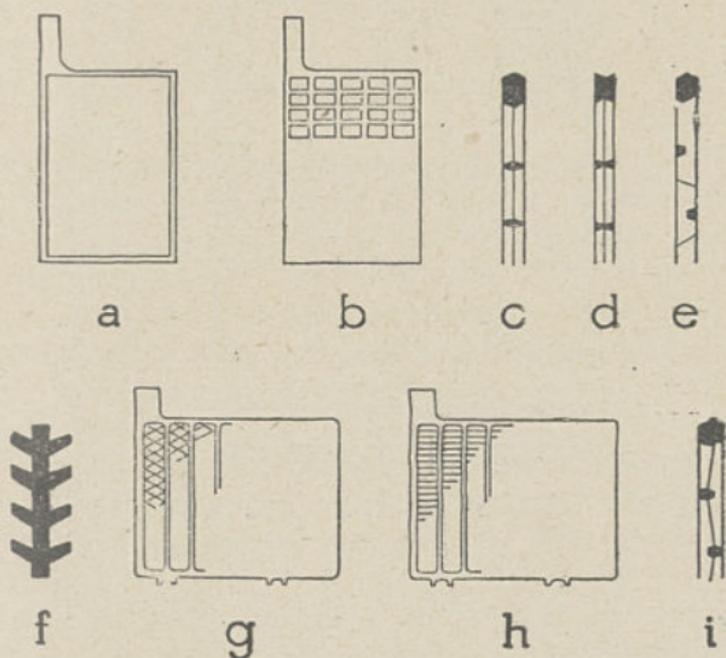


FIG. 35. — DIVERS TYPES DE GRILLES A OXYDE RAPPORTÉ.

sède une âme et des augets inclinés dans lesquels est retenue la matière active.

La figure 35 *g* représente une grille positive Tudor à nervures en diagonale et la figure 31 *h* la coupe d'une grille négative Tudor.

La figure 36 montre en élévation et coupe horizontale une plaque négative Tudor à oxyde rapporté du type stationnaire à caissons. Elle comporte deux demi-grilles rivées après introduction de la matière active, chaque

demi-grille portant à sa surface un voile en plomb perforé.

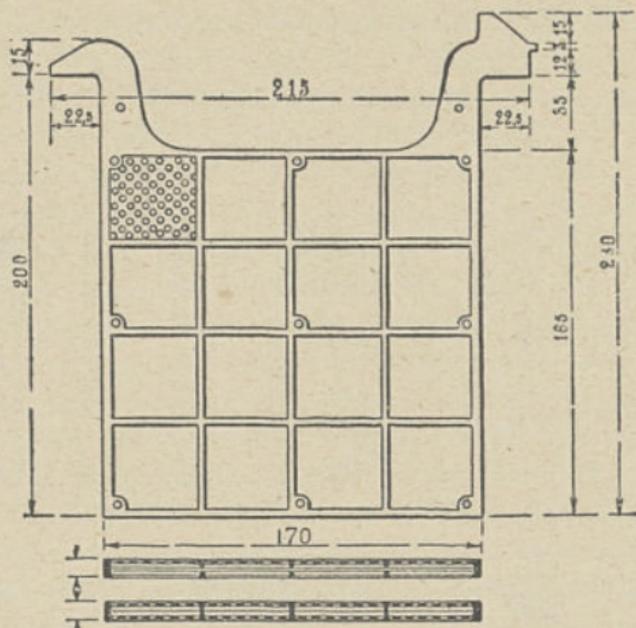


FIG. 36. — PLAQUE NÉGATIVE TUDOR A CAISSONS.

FABRICATION DES PLAQUES

Les plaques peuvent être obtenues par coulée ou par travail mécanique du métal à température inférieure à celle de fusion

Coulée. — Dans le cas de la coulée, procédé le plus employé, le plomb ou l'alliage de plomb sont versés à l'état de fusion dans un moule de forme appropriée, possédant en creux les parties qui doivent être pleines dans la plaque et inversement.

La température de fusion est donnée, ainsi que celle de l'antimoine et de leurs alliages, par le tableau suivant, d'après Roland Gosselin.

Plomb	Antimoine	Température de fusion
100	0	336,5
93,5	6,5	272° C.
90,5	9,5	255
87	13	228 (alliage eutectique)
81	19	270
68	32	350
45,5	54,5	465
25,5	74,5	550
0	100	632

En général, la fusion est effectuée dans des marmites en fonte, et on maintient une température notablement supérieure à celle de fusion. Le moule de plaque est en deux parties symétriques réunies par des charnières et des vis de serrage qui permettent d'effectuer la fermeture et l'ouverture du moule. On construit ces moules en fonte, en acier ou en bronze. L'acier ou le bronze, quoique plus chers, et plus difficiles à travailler, sont préférables lorsque les plaques doivent comporter des nervures très fines et très rapprochées.

Il convient de prévoir, à la partie supérieure de la plaque, une masselotte en plomb, qui rassemble la plus grande partie des bulles d'air, et qui, découpée ensuite, permet d'obtenir une plaque plus saine. Le moule doit présenter, en différents points, soit dans le plan de la plaque, soit perpendiculairement, des événements, canaux très petits qui, débouchant à la partie extérieure du moule, permettent l'échappement de l'air chassé par le plomb liquide pendant la coulée.

Le métal est, en général, coulé à la poche par la partie supérieure du moule. Dans certains cas, l'alimentation du moule se fait par la partie inférieure et à l'aide d'un siphon plongeant dans le métal en fusion de la marmite. Ce

procédé évite l'introduction des crasses d'oxyde formées à la surface du bain.

La coulée se fait aussi parfois sous pression ou par aspiration dans le vide. On facilite le démoulage en garnissant l'intérieur du moule d'une couche excessivement mince de talc, colcothar, plombagine ou autres poudres très fines. L'écartement des deux côtés du moule se fait, à l'ordinaire, perpendiculairement au plan de la plaque. Cependant si celle-ci est à augets inclinés, il est nécessaire de prévoir un dispositif, permettant à chacun des deux tampons du moule de s'écarter dans une direction oblique.

Travail mécanique des plaques. — Après coulée, la plaque est ébarbée, opération qui consiste à enlever la masselotte, les canaux d'alimentation et les événements. Par la coulée des plaques à grande surface, on ne peut guère dépasser 10 comme développement de surface, des arrachements se produisant, pendant le démoulage, lorsque les nervures sont trop fines et trop profondes.

Pour cette raison, on fabrique quelquefois les plaques comme on fait les tuyaux en plomb, en pressant le plomb, amené par chauffage à l'état pâteux, dans une filière ayant la forme désirée. On peut également partir d'une plaque unie coulée en plomb doux, et la travailler mécaniquement à froid pour obtenir le développement voulu de surface. C'est ainsi que dans la machine Heimann, des couteaux pénètrent peu à peu dans le plomb pendant que la plaque est soumise à un mouvement alternatif de translation. Les nervures ainsi produites se trouvent laminées entre les couteaux.

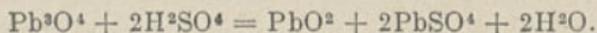
La machine Majert porte un outil mobile en forme de soc de charrue pénétrant dans le plomb, y détachant une lamelle et la redressant perpendiculairement au plan de la plaque. On a employé aussi des fraises spéciales pour travailler la plaque en plomb. Il faut dire cependant que

les plaques à développement supérieur à 10 sont peu employées. C'est qu'en effet, pour obtenir un grand développement de surface, on est amené à réduire l'épaisseur des nervures actives et par conséquent leur durée. On n'a plus d'intérêt à faire une positive à grande surface si sa durée ne doit pas être supérieure à celle d'une plaque à oxyde rapporté.

Empâtage. — Après leur construction, les plaques à grande surface n'ont plus qu'à subir la formation. Quant aux électrodes à oxyde rapporté, elles doivent être garnies de leur matière active ; c'est l'opération qu'on appelle empâtage ou tartinage.

Elle était effectuée par Faure en malaxant les oxydes de plomb (litharge, minium ou leur mélange) avec de l'acide sulfurique étendu. C'est encore l'empâtage qu'utilisent actuellement beaucoup de constructeurs, les proportions d'oxydes de plomb et d'acide étant variables.

D'autres remplacent, entièrement ou partiellement, l'acide sulfurique par les sulfates alcalins ou par certains sulfates alcalino-terreux. On ajoute dans certains cas des matières organiques utilisées comme liants, les unes agissant comme simples substances agglutinantes ; telles que la colle, les autres cimentant par action chimique. Quand on ajoute, dans ce but, de la glycérine à l'acide sulfurique, on forme un acide sulfo-glycérique, et le mélange d'oxydes reste plus rouge que dans le cas de l'acide seul, qui, se combinant à l'acide inférieur du minium, forme du sulfate de plomb et laisse le peroxyde brun, suivant l'équation :



On remplace quelquefois la glycérine par le phénol. Certains empâtages sont effectués à base de plomb pulvérisé, obtenu en projetant un fort courant d'air chaud sur un jet fin de plomb fondu ou encore par frottement de morceaux de plomb dans un tambour. On peut aussi cons-

tituer la matière active en partant de sels de plomb, tel que le chlorure de plomb ; celui-ci peut être utilisé, soit à l'état de pâte, soit à l'état fondu. Le chlorure de plomb est mis en réduction par contact avec du zinc métallique qui le transforme en plomb spongieux.

Dans tous les cas, la matière active, pulvérisée et malaxée mécaniquement, est introduite sous forme de pâte ou de poudre dans les alvéoles du quadrillage, opération qui peut être faite à la main, ou mécaniquement. Dans l'empâtage à la main, le plus employé, les ouvriers appliquent la matière dans les alvéoles à l'aide d'un couteau métallique, ou mieux d'une spatule en bois. L'empâtage mécanique se fait quelquefois à la presse hydraulique, particulièrement lorsqu'il s'agit de tasser la matière en poudre dans une grille en deux parties, qui se trouvent rivées du même coup. La même presse peut aussi produire des perforations dans les pastilles de matière active. Après l'empâtage, les plaques sont séchées, puis on procède à leur formation.

Formation des plaques à oxyde rapporté. — Quel que soit l'empâtage, c'est l'acide sulfurique qui en forme généralement la base, et c'est grâce à lui que la matière se cimente, et durcit par suite de la formation du sulfate de plomb dans la masse. Même dans les autres cas, où la prise de la matière empâtée s'est faite sans formation de sulfate, celui-ci se produit lors du trempage dans l'électrolyte de formation.

L'action électrolytique de la formation a donc toujours à s'exercer sur un mélange d'oxyde inférieur de plomb et de sulfate de plomb, lorsque la plaque est à base de litharge, ou de peroxyde, d'oxyde inférieur et de sulfate, quand la pâte renferme du minium.

Pour former ces mélanges, c'est-à-dire pour les transformer en peroxyde, s'il s'agit de positives, ou en plomb

spongieux s'il s'agit de négatives, il suffit simplement de charger les plaques, soit en anodes, soit en cathodes, dans l'acide sulfurique étendu ou dans une solution de sulfate alcalin.

Certaines conditions doivent alors être réalisées ; l'acide sulfurique doit être suffisamment étendu ; si l'on charge dans l'acide trop concentré, la réduction et la peroxydation se font bien au début ; mais ces actions ont beaucoup de mal à se poursuivre en profondeur, surtout à la positive. Lorsque la matière active ne renferme qu'une proportion trop faible de sulfate de plomb, il ne faut pas charger dans l'eau pure, car si l'électrolyte renferme trop peu d'acide sulfurique, il ne se produit pas de peroxyde de plomb, mais seulement de l'hydroxyde de plomb, dont une partie se dissout et s'électrolyse en plomb sur la négative, pendant qu'une autre partie se détache en flocons volumineux, provoquant la dégradation de la positive.

La formation se fait à faible intensité. En général, on ne dépasse pas la densité de courant 0,25 à 0,50 ampère par décimètre carré de surface apparente de plaque.

Une condition indispensable à réaliser est que la matière empâtée soit de conductibilité suffisante, ce qui a presque toujours lieu si la proportion de sulfate n'est pas trop élevée. La formation exige un nombre d'ampères-heures un peu supérieur au nombre théorique, calculé d'après la masse de matière active et sa composition. Il s'en écarte davantage à la positive qu'à la négative.

Formation des plaques à grande surface. — Dans la formation des plaques à grande surface, on produit, en général, la matière active aux dépens du plomb doux de la plaque, une partie de ce plomb doux étant transformée, soit en peroxyde, soit en plomb spongieux, pendant que la partie restante sert de support et de conducteur. La formation est donc autogène alors qu'elle est hétérogène

dans les plaques à oxyde rapporté. On emploie deux procédés principaux de formation : la formation Planté et la formation électrochimique.

Dans la formation Planté, la plaque est soumise, dans l'électrolyte acide sulfurique faible, à des périodes successives de charge en positive et de repos, avec de temps en temps des décharges et même des inversions.

Dans une solution d'acide sulfurique pur, il est impossible d'obtenir, par une seule charge, une épaisseur suffisante de peroxyde, car celui-ci provient uniquement de la couche superficielle de sulfate de plomb produit au début. Si les charges et décharges successives et surtout les intervalles de repos, augmentent les épaisseurs de peroxyde, c'est grâce à l'action locale entre le peroxyde et son support de plomb doux qui se sulfate alors, donnant une nouvelle couche de peroxyde à la charge suivante.

Pour former une négative à grande surface, il faut d'abord la former en positive, puis l'inverser. C'est qu'ici l'action locale entre le plomb spongieux et le plomb doux est nulle.

Une augmentation de température accélère la formation grâce à l'augmentation des actions locales.

La formation Planté étant longue et coûteuse est remplacée le plus souvent par la formation électrochimique.

Si l'on veut obtenir, par une seule charge, une épaisseur suffisante de peroxyde, il faut retarder la précipitation des ions PbO^2 par addition de substances qui donnent des anions, se séparant sous une tension plus faible.

Ces anions attaquant le plomb, produisent, par suite de la présence de l'acide sulfurique, une couche de sulfate de plomb d'épaisseur suffisante, qui se peroxyde ensuite.

Les substances que l'on peut employer dans ce but sont les nitrates, chlorates, perchlorates, nitrites, bichromates, permanganates, les acides organiques (formique,

acétique). On parvient aussi au même résultat en ajoutant à l'électrolyte sulfurique de l'acide sulfureux ou un sulfite alcalin. Dans ce cas, l'accélération de la formation est due à ce que le peroxyde est réduit par l'acide sulfureux, avec formation de sulfate de plomb. L'acide sulfureux a ainsi pour effet de retarder la précipitation des ions $\overline{\text{PbO}}_2$, qui ne s'effectue que lorsque le plomb est sulfaté sous une certaine épaisseur. Comme l'acide sulfureux s'électrolyse en acide sulfurique, ce procédé de formation n'introduit pas d'impuretés dans l'électrolyte. L'addition de réducteurs comme la glucose, l'acide oxalique, agit également en retardant la précipitation des ions $\overline{\text{PbO}}_2$. De même que dans la formation Planté, pour former une négative à grande surface, on soumet simplement à la réduction par le courant, la positive formée électrochimiquement.

La formation électrochimique est toujours délicate. Elle dépend d'un grand nombre de facteurs : concentration en acide, en substance accélératrice, densité de courant, quantité d'électricité, température, etc... Il faut, en outre, éliminer complètement de la plaque formée, toute trace de matière ajoutée, et qui peut être nuisible à sa conservation. On y parvient par des lavages appropriés, et par inversion des plaques positives avant leur peroxydation finale dans l'eau acidulée sulfurique. Pendant la phase de réduction, toutes les traces d'anions étrangers sont évidemment chassées de la matière active.

MONTAGE DES ACCUMULATEURS

Bacs. — Un accumulateur comprend, outre les plaques, différentes autres parties, désignées sous la dénomination générale d'accessoires. Le bac est le récipient contenant les plaques et l'électrolyte. Il doit être inattaquable à l'acide sulfurique. Pratiquement, on n'utilise guère que

le plomb, le verre, l'ébonite, le celluloid, et aussi certaines matières moulées telles que la gummite.

On emploie les bacs en verre pour les éléments à poste fixe, de petite et moyenne grandeur. Ils présentent le grand avantage d'être transparents ; malheureusement, les grands bacs sont fragiles et il suffit d'un faible choc ou même d'une différence de température pour les briser.

Dans les gros éléments à poste fixe, on emploie des bacs en bois plombé, constitués d'une caisse en bois, garnie intérieurement d'une chemise de plomb doux, soudée à la soudure autogène. On a parfois fait usage de bacs entièrement construits en plomb antimonié.

Les bacs en verre ou ceux en bois plombé étant trop lourds ou trop encombrants, on a le plus souvent recours à l'ébonite ou au celluloid pour les éléments transportables.

En principe, l'ébonite est composée de caoutchouc et de soufre. Cependant, on y rencontre souvent d'autres substances, qui sont ajoutées comme charges. Ce sont des matières organiques telles que le caoutchouc factice (huiles cuites avec du soufre) et des matières minérales dont la proportion atteint parfois jusqu'à 50 %. Le soufre dont la proportion peut varier entre 4 et 20 % est en partie combiné, pendant la vulcanisation, à la gomme ou aux factices, et en partie à l'état de liberté. La dureté de l'ébonite dépend de la quantité de soufre combiné. Un bac insuffisamment vulcanisé est trop mou et se déforme sous la pression du liquide ou de la température. S'il est trop vulcanisé au contraire, il est trop cassant. Il faut donc arrêter la vulcanisation à point voulu. La densité de l'ébonite varie avec la charge minérale ; en pratique elle est comprise entre 1,4 et 1,6. On doit exiger de l'ébonite, outre ses qualités d'isolement, une inattaquabilité aussi parfaite que possible à l'acide sulfurique. Si la matière s'attaque, non seulement le bac a une durée moindre

mais encore des impuretés nuisibles entrent en solution dans l'électrolyte.

Les bacs en ébonite sont souvent disposés dans une caisse en bois qui les maintient. Cependant on construit aussi des bacs en ébonite (ébonite massive, rubellite, galliarubber) qui, sans soutien extérieur, ne se déforment pas.

Le celluloïd n'est utilisé pour les bacs que lorsqu'il n'y a pas à craindre d'étincelles, qui l'enflammeraient. Ce danger a fait renoncer à leur emploi, dans les batteries composées d'un grand nombre d'éléments. Actuellement, ils ne sont guère employés que dans les batteries de peu d'éléments.

Le celluloïd est un mélange de pyroxyline, de camphre et d'alcool. Sa densité est voisine de 1,35. Convenablement préparé, il est peu attaqué à la température ordinaire par l'électrolyte de l'accumulateur. On le soude très facilement à lui-même en faisant usage de colles spéciales (dissolutions de celluloïd dans l'acétone ou dans l'acétate d'amyle).

D'autre part, il peut être très facilement moulé, car il se ramollit vers 80-90° C. et reprend, après refroidissement, sa dureté. Par suite de ces propriétés, le celluloïd est employé non seulement dans la fabrication des bacs, mais encore dans celle des différents accessoires : couvercles, séparateurs, tasseaux, etc. Malheureusement son inflammabilité limite beaucoup son emploi et lorsqu'il s'attaque par l'acide il introduit dans l'électrolyte des matières organiques (acide acétique par exemple), très nuisibles à la conservation des plaques.

Dans les éléments transportables, on emploie aussi les bacs en gummite fabriqués par la Compagnie générale d'électricité. C'est une matière isolante à base d'asphalte et d'amiante. Pour fabriquer les bacs ou les divers accessoires, on place le mélange, très intime, dans des moules en acier, et on le soumet simultanément à l'action de la

chaleur et d'une pression considérable. D'une densité très voisine de 1,5, la gummite est très peu attaquable par l'électrolyte des accumulateurs.

Montage des plaques. — Les électrodes ayant le plus souvent la forme de plaques, sont disposées verticalement

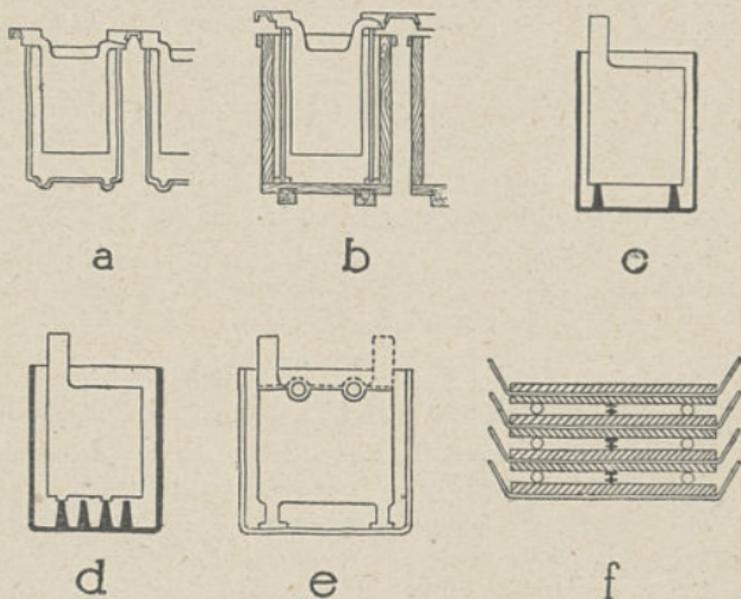


FIG. 37. — DIFFÉRENTS MODES DE MONTAGE DES ACCUMULATEURS.

dans le bac, en alternant positives et négatives. Pour les supporter, on peut les faire reposer sur des tasseaux, placés au fond du bac, ou bien encore, on peut les suspendre par des crochets qu'elles portent à leur partie supérieure. Comme la matière positive tombe peu à peu au fond du bac, il faut, dans tous les cas, prévoir entre celui-ci et le bas des plaques une distance suffisante afin d'éviter la mise en court-circuit des plaques par cette matière déposée.

Le montage par crochets à la partie supérieure est préféré dans les éléments à poste fixe, car c'est ainsi qu'on craint le moins les courts-circuits par le bas. En outre les plaques positives ont ainsi toute liberté pour s'allonger.

Quand le bac est en verre ou en matière isolante, les crochets des plaques peuvent porter sur les bords du bac, ainsi qu'il est représenté en figure 37 *a*. Ce montage n'est pas possible avec les bacs en bois plombé, car les plaques seraient mises en court-circuit par les crochets portant sur sa chemise de plomb. La suspension se fait alors sur dalles de verre (voir la figure 37 *b*).

Les deux modes de montage sont utilisés dans les éléments transportables, mais on emploie plus souvent le montage sur tasseaux, qui donne un encombrement moindre (voir figure 37 *c*). En disposant spécialement deux tasseaux pour les positives et deux pour les négatives, on évite les dérivations par matière retenue sur l'arête de ces tasseaux. La figure 37 *d* représente ce mode de montage. Dans le montage de la figure 37 *e*, les négatives reposent sur le fond du bac, tandis que les positives sont suspendues sur les négatives, par des baguettes isolantes et des œillets.

Dans certains éléments (lampe de mines par exemple), les électrodes affectent la forme de cylindres, de diamètres différents, que l'on dispose concentriquement.

On a aussi monté des éléments avec électrodes bipolaires, c'est-à-dire des plaques qui sont positives d'un côté et négatives de l'autre. Dans le montage, ces plaques sont disposées de telle façon que leurs deux faces font partie de deux compartiments voisins, l'âme de ces plaques remplaçant la connexion mettant en série les différents éléments. Un des dispositifs alors employé est représenté en figure 33 *f* (accumulateur Tribelhorn). Les électrodes bipolaires tronconiques sont emboîtées les unes dans les autres, avec intercalation de billes isolantes en verre. Les

batteries ainsi installées ont un faible encombrement en surface, mais leur capacité est forcément limitée, puisqu'il n'y a que deux électrodes par élément, et qu'on éprouve de grosses difficultés à les construire d'un certain diamètre. Les récipients doivent être très épais, sinon il se produit des déformations, et quand la peroxydation est complète en certains points, deux compartiments voisins sont mis en court-circuit.

Séparateurs. — Les séparateurs sont disposés entre les plaques, de façon à éviter leur contact et à assurer leur écartement normal et régulier. Ils doivent être en matière isolante et inattaquable. Dans les éléments à poste fixe, on place souvent, entre les plaques, des tubes ou baguettes de verre (deux ou trois par intervalle, suivant la largeur des plaques). Leur diamètre varie, en général, entre 8 et 12 mm suivant la grandeur des plaques. Il faut les disposer bien verticalement si l'on veut éviter que la matière active ne soit retenue par eux et ne crée des dérivations entre plaques.

Dans bien des cas on remplace avec avantage les tubes de verre par des séparateurs en bois, composés d'une feuille mince, maintenue au milieu de l'intervalle par des bâtonnets en bois ou en ébonite. On ne craint plus alors la production des courts-circuits par déformation des positives. Pour éviter l'attaque du bois par l'acide, et l'introduction de matières étrangères dans l'électrolyte, le bois doit être spécialement traité avant son emploi.

Le cas des éléments transportables est différent. Ces éléments étant en mouvement, il convient de faire un bloc de l'ensemble des plaques et séparateurs. D'autre part, comme on est toujours très limité par l'encombrement et le poids, on doit réduire autant que possible l'écartement des plaques. C'est ainsi que dans les éléments pour automobiles, par exemple, on adopte en moyenne 3 à 5 mm. d'in-

tervalle entre plaques. On utilise pour maintenir cet écartement des séparateurs en ébonite qui s'appliquent, des deux côtés, sur la surface des plaques voisines. L'ébonite est perforée, afin de ne pas créer d'augmentation de résistance intérieure, et de ne pas entraver la diffusion. Ce sont le plus souvent soit des séparateurs ondulés, soit des séparateurs plans perforés, et munis de nervures verticales, sur les deux côtés ou sur un côté seulement ; dans ce dernier cas, on applique de préférence la surface plane perforée sur la positive dont la matière active est ainsi mieux retenue.

Lorsqu'il s'agit de petits éléments, on prend quelquefois comme séparateurs des peignes en celluloid, ou, encore, des bracelets en caoutchouc dont on entoure les plaques.

Signalons encore l'utilisation à la place des séparateurs, ou conjointement avec eux, de cloisonnements poreux, appliqués sur les plaques positives dans le but de s'opposer à la chute du peroxyde. C'est ainsi que dans certains éléments, on enveloppe la positive dans une toile tissée, en amiante bleu inattaquable, avec un séparateur appliqué d'une part sur la toile et d'autre part sur la négative. Dans ce même but, on utilise aussi des plaques poreuses en tourbe, en bois, en terre poreuse, en coton de verre, etc.

On peut se dispenser de séparateurs quand les plaques sont suffisamment écartées. Le montage se fait parfois ainsi dans des bacs (verre, ébonite, matière moulée), munis de rainures intérieures dans lesquelles se logent les bords verticaux des plaques.

Éléments à électrolyte immobilisé. — L'emploi d'un électrolyte immobilisé se justifie dans les applications où des projections d'acide peuvent être dangereuses ou encore lorsque les éléments peuvent avoir à fonctionner,

tout en étant fortement inclinés (éléments pour motocyclettes, par exemple). Ces accumulateurs dits secs ont cependant quelques inconvénients : Leur résistance intérieure est augmentée et leur capacité diminuée. La diminution de capacité, d'autant plus sensible que le régime de décharge est plus élevé, atteint souvent 20 % pour les décharges très lentes. Elle est due surtout à l'entrave apportée à la diffusion par l'immobilisant. L'immobilisation par la silice gélatineuse, la plus employée, s'opère de la manière suivante : On prépare un mélange, en proportions convenables, de silicate de soude et d'acide sulfurique. Ce mélange, versé liquide dans l'élément, s'y solidifie complètement, la silice gélatineuse retenant l'acide sulfurique et le sulfate de sodium formé. On a encore employé comme immobilisant le coton de verre, la pierre ponce, le sable, la sciure de bois, le kieselguhr, etc.

Fermeture des éléments. — On ne prévoit pas de dispositifs de fermeture dans les éléments à poste fixe, car il n'y a pas à craindre de renversement d'acide. A la fin de la charge cependant, les bulles gazeuses venant crever à la surface, projettent au dehors des vésicules de la solution d'acide sulfurique. Celles-ci imprègnent les bacs et les isolateurs d'une couche continue acide, qui abaisse considérablement l'isolement. Entraînées à de grandes distances, elles peuvent attaquer les pièces métalliques environnantes. Enfin, elles sont désagréables à respirer et provoquent la toux.

Lorsque les plaques sont réunies entre elles par des boulons en cuivre, on évite souvent ces projections en versant sur l'électrolyte une légère couche d'huile de pétrole qui arrête les vésicules acides.

Quand toutes les plaques sont soudées, toutes les connexions étant en plomb, et ne craignant pas l'attaque, on

se contente de recouvrir l'élément d'une plaque de verre légèrement inclinée. Les vésicules viennent s'y briser et retombent en gouttes dans l'électrolyte. Le problème se présente différemment dans les éléments transportables qui sont soumis à des trépidations et à des secousses. On peut empêcher les projections en disposant à la surface du liquide une plaque formant flotteur en matière isolante et inattaquable (bois, ébonite, celluloïd, etc.) et qui joue le rôle d'amortisseur. Dans la plupart des cas, cependant, on munit l'élément d'un couvercle (ébonite ou celluloïd suivant la nature du bac). Pour assurer l'étanchéité, on peut interposer un joint en caoutchouc souple serré à l'aide d'écrous au passage des tiges polaires. On peut aussi mastiquer le couvercle avec le bac en utilisant une matière fusible inattaquable (en général à base de brai) dont on entoure également les tiges polaires à leur passage dans le couvercle. On prévoit dans celui-ci un trou destiné au remplissage, trou fermé normalement à l'aide d'un bouchon ne laissant passer que les gaz. Dans le cas de bacs et couvercles en celluloïd, leur collage se fait aisément en employant une dissolution de celluloïd dans l'acétone ou dans l'acétate d'amyle.

Connexion des plaques entre elles. — Les plaques étant montées, il faut relier électriquement entre elles celles de même polarité. Cette liaison se fait en général à la partie supérieure des queues que portent les plaques soit par la soudure, soit par le boulonnage. La figure 37 *a* représente un assemblage par soudure. Les plaques de même polarité d'un élément et celles de polarité contraire de l'élément voisin étant soudées à une même barrette en plomb qui, dans ce cas, sert en outre de connexion d'élément à élément. Seule, la soudure autogène doit être employée. On utilise pour cela soit le chalumeau (alimenté par de l'hydrogène et de l'air ou par de l'hydrogène, du gaz

d'éclairage, de l'acétylène et de l'oxygène), soit le fer électrique.

Dans le premier cas, les deux gaz, hydrogène et air, sont conduits au chalumeau à l'aide de tuyaux de caoutchouc. Leur arrivée est réglée par deux robinets, de sorte que le soudeur peut donner à sa flamme plus ou moins de longueur ou de volume. Un tube de caoutchouc relie le bec du chalumeau à la partie qui porte les robinets. Tenant d'une main le bec du chalumeau, l'ouvrier soudeur dirige

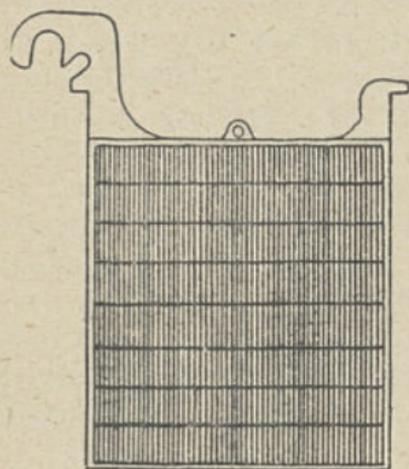


FIG. 38. — PLAQUE A QUEUE BOULONNÉE.

le dard sur les parties à souder. Pour ne pas diminuer l'épaisseur du métal à l'endroit de la soudure, il tient dans son autre main une baguette de plomb, dont il fait fondre l'extrémité qui tombe en gouttes sur les parties déjà soudées.

Au lieu de réunir les plaques par soudure autogène à une barrette en plomb, on peut disposer les queues des plaques dans un moule où est coulée la barrette. En coulant le plomb suffisamment chaud dans le moule, les queues des plaques subissent un commencement de fusion et se soudent ainsi à la barrette.

La soudure autogène au fer électrique est extrêmement simple. Le fer à souder comprend une pièce métallique munie d'un manche isolant et amenant le courant à un crayon de charbon. On relie les pièces à souder au pôle positif d'une batterie de quelques éléments (deux ou trois peuvent suffire) dont le pôle négatif est relié au charbon

du fer à souder. En mettant en contact ce dernier avec les pièces à souder, le circuit est fermé et le courant qui passe fond le plomb et assure la soudure en quelques secondes.

Dans le montage des plaques à boulons, les queues des plaques ont la forme représentée en figure 38. Chaque queue est serrée sur une tige filetée en laiton par l'intermédiaire de deux rondelles et de deux écrous de même métal. Les plaques étant ainsi rendues indépendantes, les opérations d'entretien sont ainsi simplifiées, puisque le montage, aussi bien que le démontage, ne nécessitent pas la présence d'un spécialiste comme c'est le cas de la soudure autogène.

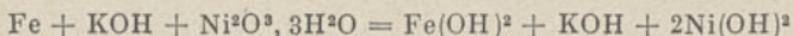
CHAPITRE V

L'ACCUMULATEUR FER-NICKEL

Théorie. — Ainsi que nous l'avons dit, le couple fer potasse-sesquioxyde de nickel fait partie de la classe des accumulateurs à électrolyte invariable, la potasse ne prenant pas part aux réactions chimiques.

Dans l'accumulateur chargé, l'analyse montre que la matière active négative est constituée par du fer métallique à l'état spongieux accompagné d'une faible proportion (nous avons trouvé 10 %) d'oxydes (principalement FeO) qui ne sont pas réduits en fer métallique pendant la charge. La matière active positive est le sesquioxyde de nickel Ni^2O^3 ou son hydrate $\text{Ni}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. En fait, nous avons trouvé quelquefois, par analyse, une proportion de NiO^2 légèrement supérieure à celle correspondant à l'oxyde Ni^2O^3 .

Les réactions de décharge peuvent être représentées par l'équation :



le fer métallique s'oxydant à l'état d'oxyde ferreux, tandis que le sesquioxyde de nickel se réduit à l'état d'hydroxyde.

La force électromotrice, calculée d'après les chaleurs de réaction, est de 1,5 volt, très voisine de celle mesurée expérimentalement. Les courbes de la figure 39 montrent comment varie la tension aux bornes pendant la décharge en 5 heures (courbe CD) et pendant la charge suivante en 7 heures (courbe C'D'). La figure renferme également les

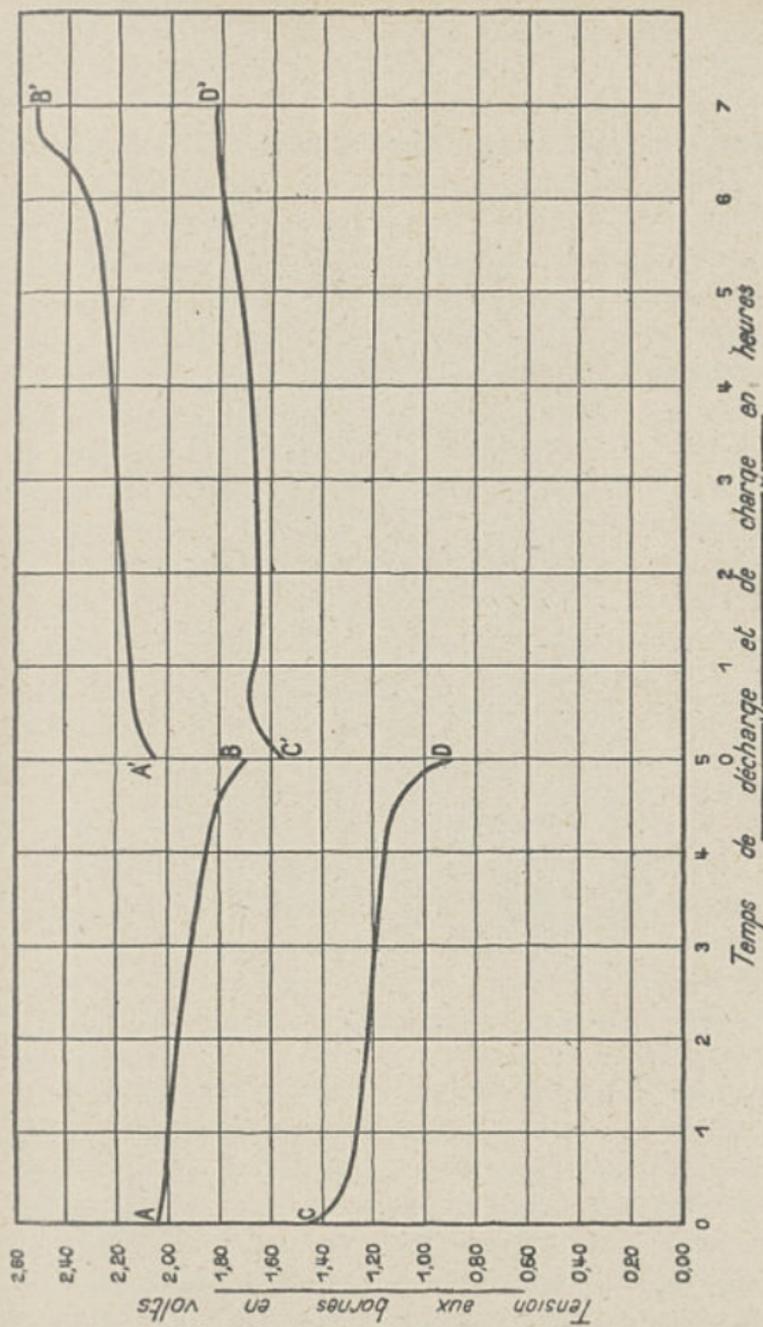


FIG. 39. — COURBES COMPARATIVES DE DÉCHARGE ET DE CHARGE DE L'ACCUMULATEUR FER-NICKEL (CD, C'D') ET DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB (AB, A'B').

courbes correspondantes AB et A'B' de l'accumulateur au plomb.

Description de l'accumulateur Edison. — Dans le dernier modèle, construit par Edison, le type A, les plaques positives sont obtenues par assemblage, en pinçant dans une grille-support, en acier nickelé, des tubes en tôle d'acier nickelé de 0,1 mm d'épaisseur, finement perforés. Dans ces tubes, on comprime fortement la matière active par couches successives d'oxyde de nickel et de flocons de nickel qui assurent la conductibilité. L'oxyde de nickel est obtenu en précipitant une solution de sulfate de nickel par la potasse. Pour obtenir des flocons de nickel extrêmement minces, on les prépare par électrolyse. La matière active des négatives est employée sous forme de briquettes comprimées, en oxyde de fer mélangé d'une certaine proportion de mercure, pour assurer la conductibilité. On loge ensuite ces briquettes dans des cuvettes très minces, en acier nickelé, finement perforées, qui sont à leur tour enchâssées, par forte pression, dans une grille en acier nickelé.

On prépare en général l'oxyde de fer en partant de Fe^2O^3 que l'on réduit à 480°C . dans un courant d'hydrogène. Le mélange de fer métallique, de protoxyde et d'oxyde magnétique ainsi obtenu n'est pas pyrophorique, si l'on a pris la précaution de laisser passer le courant d'hydrogène après refroidissement. La figure 40 représente les plaques ainsi fabriquées, la positive en avant et la négative en arrière. On monte les plaques sur des châssis en ébonite, dans un bac en acier nickelé et on sépare les positives des négatives à l'aide d'étroites baguettes en ébonite. Des feuilles minces en ébonite isolent le bloc de plaques du bac. On relie entre elles les plaques de même polarité en les boulonnant à l'aide d'écrous, sur une tige filetée portant la prise de courant, toutes ces pièces étant en acier

nickelé (voir la figure 41). On remplit le bac d'une solution de potasse caustique (à 20 %) additionnée d'un peu de lithine. Pour assurer la fermeture, on soude à l'autogène sur le bac un couvercle en acier nickelé laissant passer les

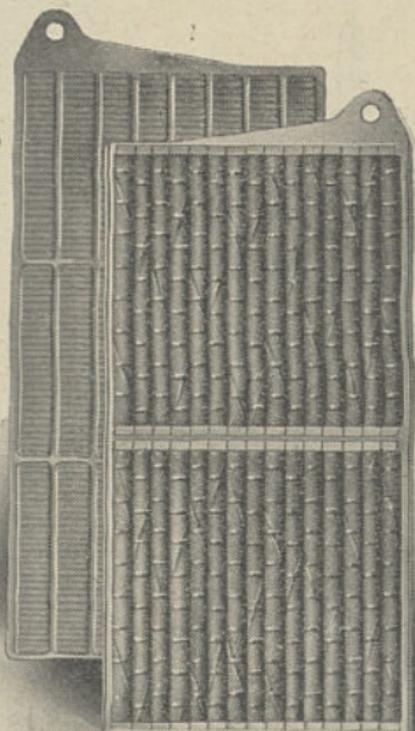


FIG. 40. — PLAQUES POSITIVE ET NÉGATIVE EDISON.

deux prises de courant au travers de joints étanches isolants, et portant en outre une ouverture de remplissage normalement fermée par un bouchon métallique à ressort. Celui-ci est muni d'une soupape automatique qui ne laisse passer que les gaz lorsque la pression de ceux-ci à l'intérieur de l'élément devient supérieure à la pression atmosphérique. Il est nécessaire d'adopter ces dispositifs

pour éviter que l'électrolyte ne se carbonate à l'air, ce qui provoquerait une augmentation de la résistance intérieure et une diminution de la capacité. La figure 42

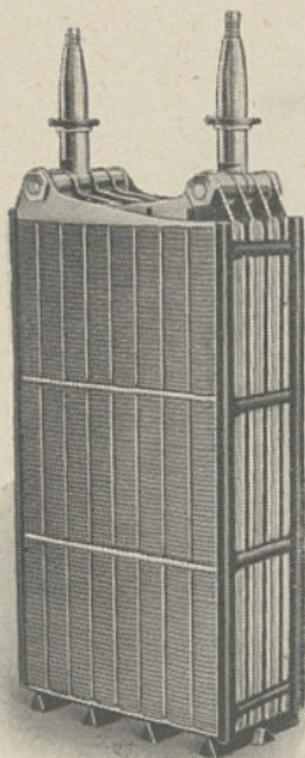


FIG. 41. — BLOC
DE PLAQUES EDISON.



FIG. 42. — ELÉMENT EDISON
ET SON COUVERCLE.

représente l'élément monté dont il n'y a plus qu'à souder le couvercle représenté en avant, et la figure 41, le bloc de plaques. Dans les accumulateurs SAFT, la positive n'est pas tubulaire comme celle d'Edison ; elle est de même construction que la négative. Des essais effectués sur un élément Edison type A₄ et déchargeant jusqu'à

la tension finale de 1,00 volt, nous ont donné les résultats suivants aux quatre régimes de décharge en 20, 10, 6 et 3 heures :

Capacité massique en amp.-heure par kilogramme d'élément	Capacité volumique en amp.-heure par dm ³ d'élément
32,6	67,7
31,1	64,6
29,5	61,3
22,5	46,8

Les énergies massique et volumique correspondantes sont représentées sur les courbes C et C' de la fig. 69.

Si l'on compare celles-ci aux courbes B et B', on voit que les capacités massiques de l'élément Edison sont plus grandes que celles des éléments au plomb. En revanche, avec ce dernier, on peut obtenir des énergies massiques, et surtout volumiques plus élevées, parce que l'élément Edison a une différence de potentiel moyenne plus faible en décharge, et un encombrement plus grand, à égalité de poids, que l'accumulateur au plomb.

La tension moyenne en décharge de l'élément Edison n'est que les 6/10 environ de celle de l'accumulateur au plomb. En se reportant à la courbe CD de la figure 39, on constate que, pendant la décharge, la tension baisse d'environ 30 %, tandis que celle de l'accumulateur au plomb ne baisse guère plus de 16 % (courbe AB).

Le rendement de l'accumulateur fer-nickel est très inférieur à celui de l'élément au plomb. Il n'est que d'environ 0,5 en énergie. Ce qui fait la principale supériorité de l'accumulateur fer-nickel, sur l'accumulateur au plomb, c'est la longue durée des électrodes. Il n'y a que très peu de chute de matière active, et les supports positifs ne se forment pas pendant le fonctionnement, comme le font ceux

de l'accumulateur au plomb. On constate cependant une baisse progressive de la capacité en fonction du nombre de décharges, baisse à laquelle on remédie en remplaçant périodiquement (toutes les 250 décharges environ) l'électrolyte par de la potasse fraîche additionnée de lithine. En opérant ainsi, la capacité après le premier changement remonte à une valeur un peu supérieure à la capacité initiale. Le deuxième changement procure un relèvement de capacité moindre et au quatrième changement, on n'obtient plus d'effet sensible. Nous avons pu constater, après 1 000 décharges, une baisse de capacité de 20 à 25 % et après 1 500 décharges, une baisse de 50 % sur la capacité initiale.

L'avantage d'une plus longue durée des électrodes est malheureusement racheté par un prix plus élevé de l'élément. A égalité d'énergie, l'accumulateur fer-nickel coûte plus cher que l'accumulateur au plomb. C'est le prix élevé, le rendement faible, et la baisse de tension importante en décharge qui empêchent l'accumulateur fer-nickel d'être employé comme élément stationnaire. En revanche, il trouve des applications dans les batteries transportables et notamment pour la traction. Il faut dire cependant, que dans ces applications à la traction (voitures électriques, camions, locomotives, chariots d'usine et de gare, tracteurs divers), les batteries fer-nickel présentent certaines infériorités techniques sur l'accumulateur au plomb, infériorités que nous examinerons à propos des applications de la traction. Nous verrons aussi qu'au point de vue économique, ces accumulateurs sont moins avantageux que ceux au plomb, car s'il est vrai que leurs électrodes ont une durée supérieure à celle des électrodes au plomb, cet avantage est plus que compensé par un prix plus élevé des éléments et des électrodes, par une dépense supplémentaire de courant (due au faible rendement) et d'électrolyte (nécessité de son remplacement périodique et d'additions d'eau distillée).

CHAPITRE VI

LES ACCUMULATEURS DANS LEURS APPLICATIONS

Comme générateurs d'énergie électrique, les batteries d'accumulateurs sont employées dans la traction électrique (chemins de fer, tramways, automobiles, bateaux). Les véhicules portent en eux-mêmes leur source d'énergie électrique sans organes en mouvement, ce qui ne pourrait être réalisé d'autre part qu'avec les piles qui ne sont ni pratiques, ni économiques. Les batteries sont aussi utilisées comme générateurs dans les stations centrales, les ateliers, les maisons d'habitation, car leur fonctionnement ne nécessite aucune surveillance. Dans d'autres applications, on utilise la propriété qu'ont les accumulateurs d'être des transformateurs différés. En couplant à volonté des batteries en tension ou en dérivation, on peut transformer une énergie de haute tension en basse tension, ou inversement. C'est ainsi que les batteries trouvent leur emploi dans certains systèmes de distribution à courant continu. Les hautes tensions continues, nécessaires dans les laboratoires, s'obtiennent en couplant en tension des batteries que l'on a chargées en quantité. En tant que transformateurs différés, les accumulateurs peuvent restituer à la décharge l'énergie qu'ils ont absorbée en charge à une époque plus ou moins éloignée de cette charge et sous une puissance très différente.

Grâce à cette propriété, les batteries sont indispensables dans les centrales électriques à courant continu. Nous avons vu que les accumulateurs présentent une caractéristique très peu inclinée sur l'horizontale. Pour cette raison, on les utilise comme régulateurs dans les installations à courant continu dont le groupe électrogène ne donne pas une tension suffisamment constante pour l'éclairage électrique (moteurs à explosion par exemple). On les utilise pour la même raison dans les stations centrales de tramways, dont la puissance subit des variations instantanées considérables. Pour étudier les accumulateurs dans leurs applications, nous classerons les batteries en batteries à poste fixe ou stationnaires et en batteries transportables.

BATTERIES STATIONNAIRES

Seuls les accumulateurs au plomb conviennent à cette application aux batteries stationnaires, les batteries fer-nickel n'étant pas assez économiques à cause de leur faible rendement et de leur prix élevé.

Distribution par accumulateurs. — On a quelquefois utilisé des systèmes de distribution dans lesquels les génératrices de la station centrale chargent en tension des batteries disposées dans des sous-stations convenablement réparties sur le réseau. De chacune de ces batteries partent alors les circuits d'alimentation du réseau. Pour ne pas avoir une tension trop élevée sur celui-ci, on doit limiter le nombre des batteries en tension (en général on ne dépasse pas 4 batteries de 110 volts).

Pour permettre d'utiliser des dynamos à tension supérieure à 500 volts et d'avoir des sous-stations en nombre plus considérable que ci-dessus, on dispose au moins deux batteries dans chaque sous-station de manière à alimen-

ter le réseau à l'aide d'une batterie complètement isolée du circuit de charge à haute tension, les batteries de chaque sous-station étant branchées successivement sur les deux circuits (décharge sur le réseau, charge sur le circuit de haute tension).

Emploi des batteries dans les stations centrales. — Les batteries d'accumulateurs sont une nécessité dans les sta-

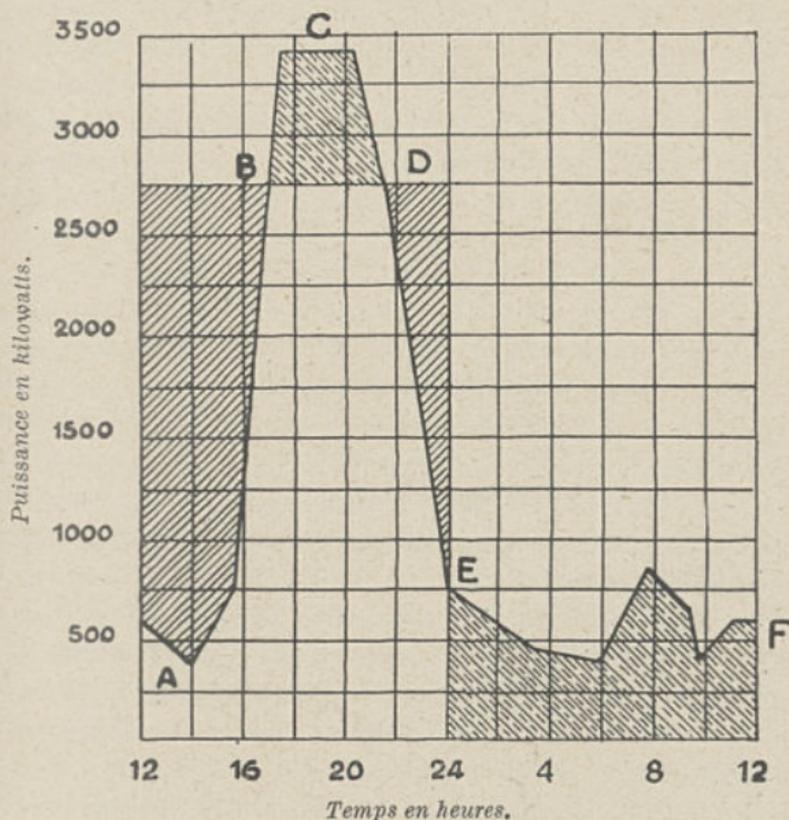


FIG. 43. — VARIATION DE LA PUISSANCE D'UNE CENTRALE ÉLECTRIQUE pendant une journée.

tions centrales à courant continu. On sait en effet que la puissance fournie par celles-ci varie dans de grandes

limites aux différents moments de la journée. La figure 43 donne un exemple de cette variation, une pointe très importante ayant lieu aux heures d'éclairage alors qu'il existe des heures creuses, surtout la nuit. S'il n'y avait que des machines pour assurer le service, il faudrait que la puissance du matériel installé (chaudières, machines à vapeur, dynamos) correspondît au maximum C de la courbe, d'où dépenses considérables de premier établissement. Ce matériel ne fonctionnant d'autre part pendant la plus grande partie du temps qu'à faible puissance travaillerait dans de mauvaises conditions économiques.

En adjoignant des batteries d'accumulateurs, il suffit d'avoir comme puissance installée de matériel-machines celle qui correspond à la puissance moyenne demandée par le réseau. Les machines travaillant toujours à pleine charge, les batteries débitent en parallèle avec elles lorsque la demande dépasse la puissance des machines. Elles se chargent dans le cas contraire. On peut, en outre, profiter de la présence des batteries pour assurer avec elles le service de nuit et arrêter complètement les machines, ce qui permet de réduire les frais de personnel, les batteries ne nécessitant pas de surveillance. La figure 43 montre que les batteries se chargent de A à B et de D à E et qu'elles déchargent de B à D et de E à F.

Grâce aux batteries d'accumulateurs, les réseaux sont à l'abri des interruptions de courant qui peuvent avoir des conséquences très graves. En cas d'accident aux machines qui assurent le service, les batteries peuvent les remplacer instantanément et elles se prêtent d'autant mieux à cette utilisation qu'elles sont capables de débiter des intensités considérables. Elles donnent ainsi le temps, soit de mettre une autre machine en route, soit de faire une réparation.

Les batteries sont susceptibles de rendre les mêmes services dans une station centrale à courant alternatif. Elles sont alors couplées avec des commutatrices qui leur four-

nissent le courant continu de charge pendant les heures de faible consommation du réseau et qui, au contraire, transforment le courant continu des accumulateurs en alternatif et fonctionnent en parallèle avec les alternateurs pendant les heures de forte consommation du réseau.

Tous les services auxiliaires de l'usine et notamment l'excitation des alternateurs peuvent être assurés par ces mêmes batteries.

Signalons enfin que la présence des batteries de secours s'impose dans les théâtres, car elle évite l'extinction totale de la lumière et les dangers qui en sont la conséquence. Elle donne d'ailleurs la possibilité de produire certains effets de scène nécessitant momentanément une grande intensité.

Batteries dans les installations particulières. — Dans le cas où on installe spécialement une petite usine électrique la batterie donne les mêmes avantages que dans les stations centrales. Mais il arrive aussi que l'on établisse une installation électrique dans une usine possédant déjà une force motrice. Si celle-ci est suffisante, par raison d'économie, au lieu d'acheter un groupe moteur spécial pour la dynamo, on l'actionne par la transmission. Mais étant donnée la vitesse variable de celle-ci, la tension varie dans de trop grandes limites pour que la dynamo puisse assurer seule l'éclairage. La batterie est alors indispensable pour régulariser la tension et alimenter les lampes pendant les heures d'arrêt de la transmission.

Dans une installation déjà existante, l'adjonction d'une batterie permet d'augmenter la puissance de l'installation. Si, au contraire, la dynamo n'est pas installée, en prévoyant une batterie, on pourra réduire la puissance de cette dynamo pour une puissance déterminée d'utilisation.

Les batteries sont encore employées dans les installations de maisons particulières, villas, châteaux, fer-

mes, etc..., où, sans surveillance spéciale, on peut avoir besoin de courant à tout moment.

Seule, la charge de la batterie nécessite une petite surveillance. Mais cette charge peut n'être faite qu'après plusieurs jours de débit et aux heures que l'on préfère. Dans ces applications, la batterie apporte, outre la sécurité, l'avantage de permettre des débits très élevés dont on peut avoir occasionnellement besoin.

Emploi divers des batteries. — Comme générateurs à poste fixe, les batteries d'accumulateurs trouvent leur emploi dans les bureaux centraux télégraphiques et téléphoniques où elles remplacent avantageusement les piles. Les laboratoires scientifiques ou industriels, les ateliers de galvanoplastie, etc..., les utilisent aussi comme source d'énergie la plus constante et la plus pratique. Dans les stations radiotélégraphiques, elles servent à l'alimentation des services auxiliaires.

Nous tenons enfin à signaler ici qu'un particulier qui reçoit le courant d'un secteur peut avoir intérêt à installer une batterie d'accumulateurs. C'est qu'en effet, les secteurs ayant des heures creuses, recherchent des utilisations pendant celles-ci et peuvent consentir alors des prix d'énergie très inférieurs au prix normal. L'abonné qui possède une batterie devient donc un client d'autant plus recherché du secteur qu'à énergie égale, il nécessite de moindres dépenses d'établissement de ligne puisqu'il ne consomme pour la charge de sa batterie qu'un courant souvent très inférieur à celui qui correspond à ses propres besoins. Le prix P' du kilowatt-heure fourni par la batterie est évidemment égal à :

$$P' = \frac{P}{\eta} + a$$

P étant le prix du kilowatt-heure acheté au réseau, η le rendement en énergie de la batterie et a les charges finan-

cières de celle-ci et de son installation (tableau, survolteur de charge) rapportées au kilowatt-heure.

Or, pour un cours du plomb de 300 francs les 100 kilogrammes, le prix de la batterie étant d'environ 80 centimes l'ampère-heure d'élément au régime de décharge en 10 heures, on peut avoir aisément :

$$P' = \frac{P}{0,75} + 0,17,$$

ce qui veut dire que pour un prix normal de 1 franc le kilowatt-heure, la batterie devient économique si le secteur consent, pendant les heures creuses, à réduire ce prix au-dessous de 62 centimes.

L'abonné bénéficie alors de tous les autres avantages offerts par la présence d'une batterie, avantages examinés précédemment.

Calcul d'une batterie stationnaire. — Ce calcul est simple lorsque la batterie doit débiter à intensité constante. Il suffit de chercher dans les catalogues des constructeurs le type d'élément donnant la capacité dont on a besoin à cette intensité constante.

Dans la plupart des cas, cependant, l'intensité de décharge doit être variable. On se contente alors le plus souvent de choisir l'élément donnant la capacité totale nécessaire à l'intensité moyenne de décharge. Si l'on veut être plus rigoureux, il faut faire usage des méthodes graphiques¹, qui permettent de savoir quelle fraction exacte de la capacité d'un élément a été utilisée quand celui-ci a débité des quantités d'électricité connues à des intensités diverses.

On détermine le nombre d'éléments d'une batterie d'après la tension que l'on désire obtenir. Par exemple,

1. L. JUMAU, *Étude résumée des accumulateurs électriques*, 2^e édition p. 165. Dunod, éditeur.

sur un réseau de distribution à 110 volts, la batterie devra comporter $110 : 1,8 = 62$ éléments, si elle doit décharger à régime lent. Aux régimes plus rapides (3 à 1 heure), le crochet de décharge se produisant vers 1,7 volt, on prendra $110 : 1,7 = 65$ éléments. La tension initiale de décharge étant d'environ 2,1 volts, le nombre d'éléments doit être à ce moment de $110 : 2,1 = 53$ éléments. Dans le cours de la décharge, il faut, pour conserver constante la tension, faire varier de 53 à 62 le nombre d'éléments. Ces dix éléments sont appelés éléments de réduction. La manœuvre s'exécute à l'aide d'un appareil nommé réducteur. Pendant la charge, ce même appareil est manœuvré de façon à enlever du circuit les éléments de réduction, dès qu'ils ont reçu leur quantité d'électricité.

Choix des éléments stationnaires. — Ces éléments devant, avant tout, posséder des qualités d'ordre économique, il faut les choisir robustes et d'un bon rendement. On prend le plus souvent des plaques positives à grande surface (de 10 à 13 mm. d'épaisseur) et des négatives épaisses à oxyde rapporté (6 à 7 mm.). Les négatives extrêmes ne travaillant que sur une face, ont une épaisseur environ moitié. Le montage doit permettre d'assurer un entretien aussi économique que possible. Les plaques sont suspendues par leurs queues supérieures et suffisamment écartées.

Les figures 44 et 45 représentent deux types d'éléments stationnaires du type Tudor, les deux premiers à bac en verre, l'autre à bac en bois doublé de plomb. Dans le premier cas les plaques positives (à grande surface) et les plaques négatives à caissons (à oxyde rapporté) sont suspendues sur les bords du bac. Dans le second cas, cette suspension se fait sur dalles de verre. Les plaques sont séparées entre elles par des bâtonnets dans la

fente médiane desquels est logée une planchette mince de bois. Nous donnons plus loin les encombrements des

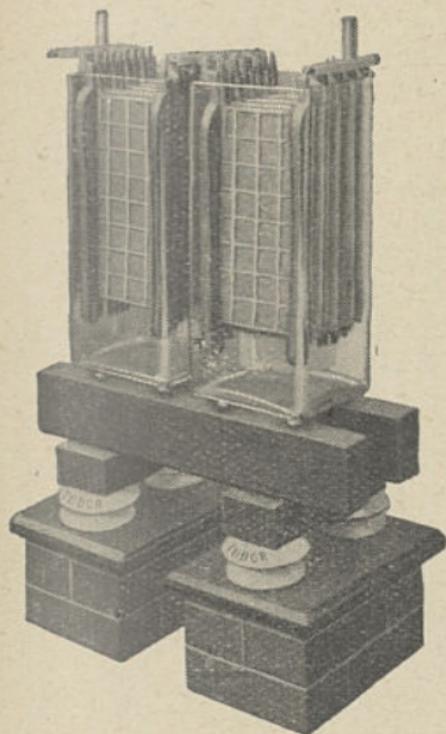


FIG. 44. — ACCUMULATEURS
TUDOR A BAC EN VERRE.

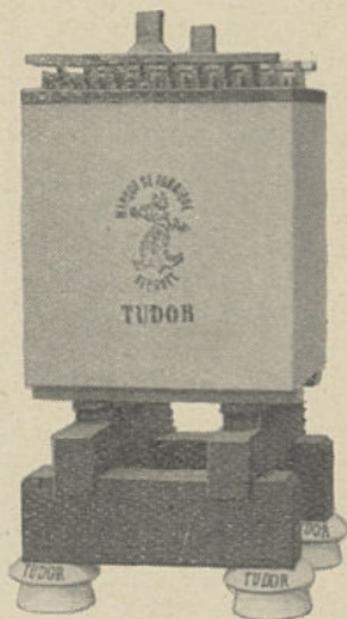


FIG. 45. — ACCUMULATEUR
TUDOR A BAC EN BOIS PLOMBÉ.

éléments Tudor SBA à bacs en verre. Les autres caractéristiques du SBA5, par exemple, sont :

Capacité à la décharge en 10 heures	...	363 ampères-heure.
—	5 —	300 —
—	3 —	270 —
—	2 —	221 —
—	1 —	183 —

Poids total de l'élément, y compris l'acide : 73,8 kg.

Poids de l'acide à 22° B 24,2 kg.

Les courbes de la figure 46 indiquent les variations en fonction de l'intensité de décharge, de la capacité (rap-

portée à une positive SAA), des tensions initiales, moyenne et finale, et des densités d'acide fin de décharge.

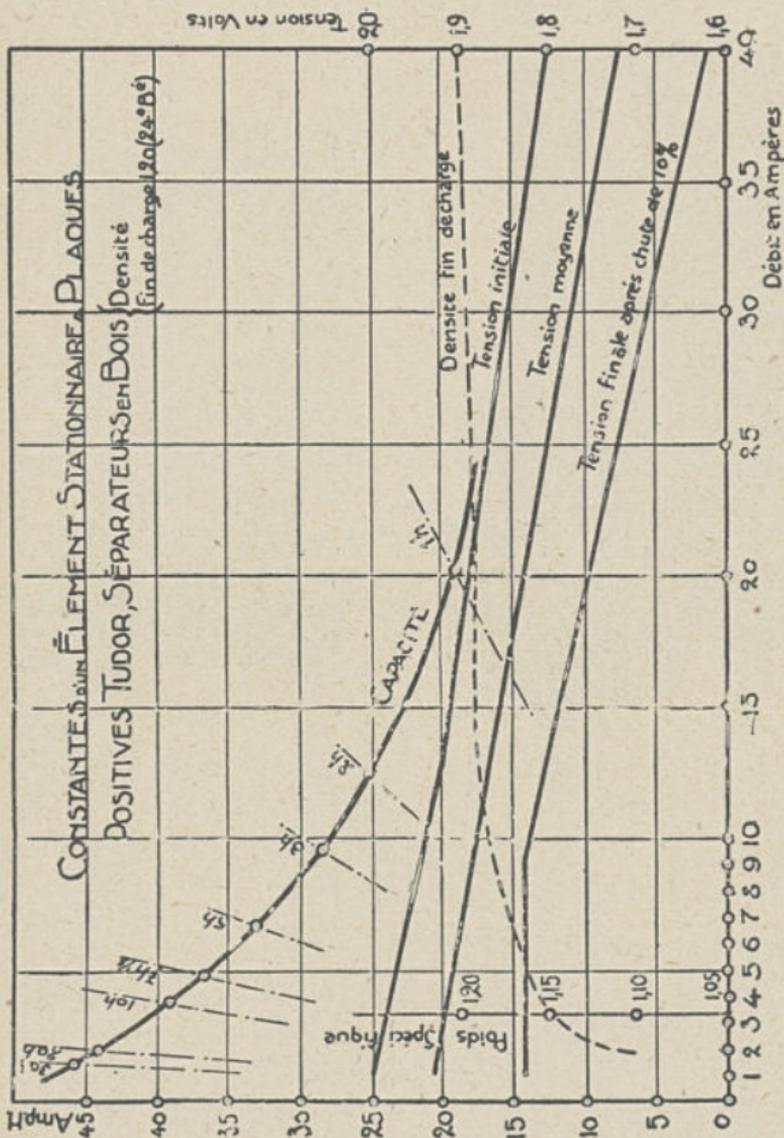


FIG. 46. — CARACTÉRISTIQUES D'UN ACCUMULATEUR STATIONNAIRE TUDOR (plaque SAA).

Les courbes de la figure 47 montrent, pour ces éléments stationnaires, l'allure des courbes de décharge et de

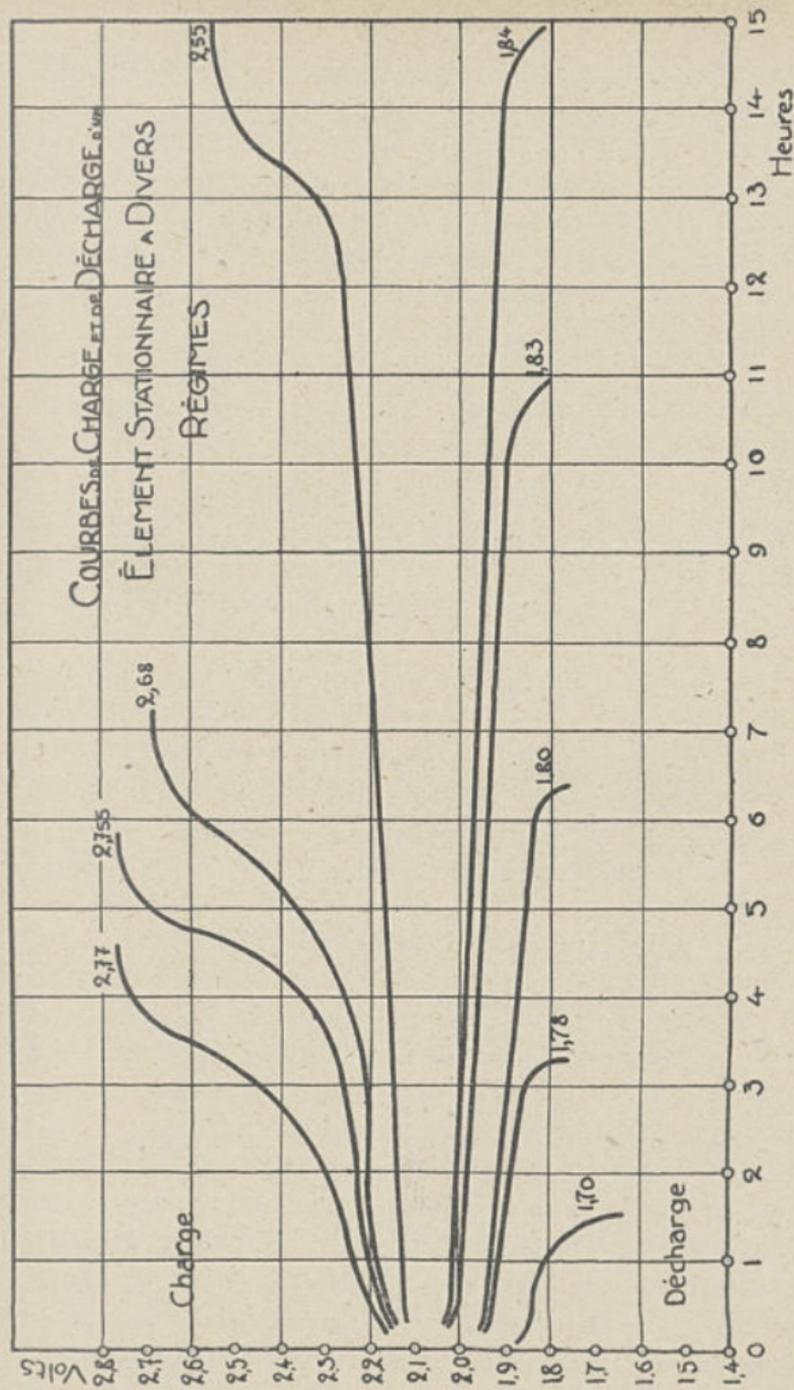


FIG. 47. — COURBES DE DÉCHARGE ET DE CHARGE d'un accumulateur stationnaire Tudor à différents régimes.

charge pour des temps de charge et de décharge plus ou moins rapides.

Dans les éléments stationnaires, bien construits, les plaques positives à grande surface ayant une épaisseur moyenne de nervures actives d'environ 0,5 mm. peuvent durer plus de 1 000 décharges complètes. Les négatives à oxyde rapporté d'épaisseur suffisante (6 ou 7 mm.) peuvent user aisément deux jeux de positives.

Installation d'une batterie. — Pour installer une batterie, il faut choisir un local sec, bien aéré, à l'abri des poussières. Si l'aération naturelle est insuffisante, il y a lieu de prévoir des ventilateurs si l'on veut éviter l'accumulation de gaz tonnant à la fin de la charge, et les dangers d'explosion qui en résultent.

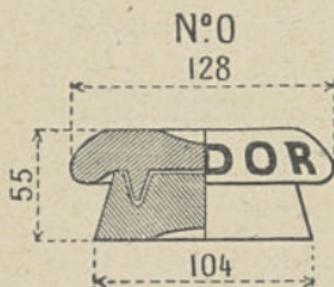


FIG. 48. — COUPE
D'UN ISOLATEUR TUDOR.

Le local doit avoir une température aussi constante que possible. Une température trop basse en hiver provoquerait une diminution de capacité. Une température trop élevée en été aurait pour conséquences principales une augmentation des actions locales et une évaporation plus rapide de l'électrolyte.

On doit éviter de placer dans le local de la batterie des appareils comportant des pièces métalliques que les vésicules d'électrolyte projetées pendant la charge iraient attaquer. On protège les murs, les charpentes, le plafond contre cette attaque à l'aide de couches de peinture ou de vernis inattaquable. Pour le sol, qui est appelé à recevoir l'eau acidulée, et même l'acide concentré, le mieux est de le bitumer. Il doit d'ailleurs être disposé avec des pentes légères, et des rigoles, de façon à permettre l'écoulement

fait de préférence par assemblage, à tenons et mortaises, afin d'éviter les clous. On les recouvre d'une couche de goudron, ou d'une peinture ou vernis inattaquable aux acides. C'est sur ces plates-formes que l'on place les bacs montés sur isolateurs, ce qui permet d'obtenir double iso-

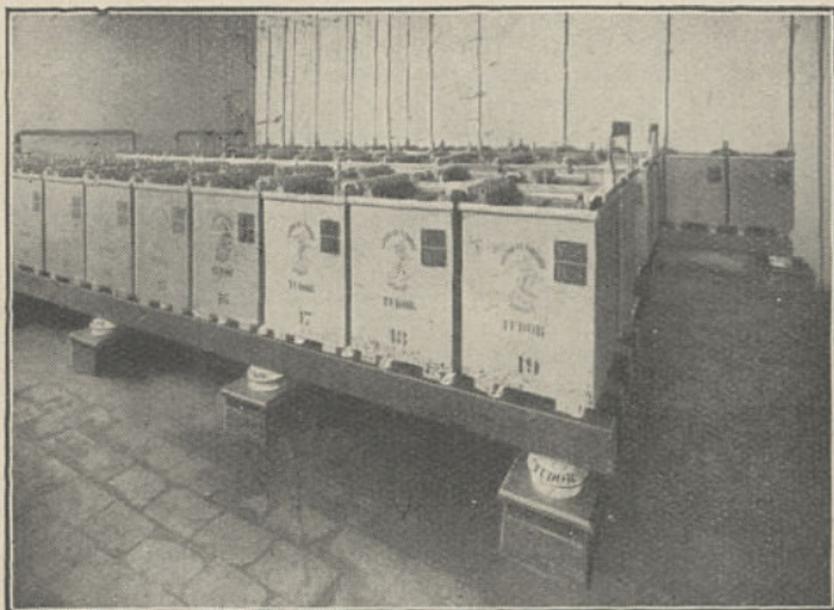


FIG. 51. — BATTERIE TUDOR DE LA SUPERCENTRALE DE GENNEVILLIERS

lement entre les éléments et la terre. Pour des tensions élevées (500 volts, par exemple) on assure même un triple isolement, en disposant l'une sur l'autre deux plates-formes isolées entre elles. L'isolement est amélioré en sectionnant les plates-formes et surtout celles qui supportent directement les éléments.

La figure 48 représente avec moitié en coupe, un isolateur n° 0 employé par l'accumulateur Tudor pour l'isolement des étagères de batteries.

Les figures 49 et 50 montrent nettement comment sont disposés les éléments sur leur chantier dans le cas des accumulateurs du type SBA. Ces deux figures représentent les éléments en coupes transversale et longitudinale.

L'installation d'une batterie de 69 éléments Tudor à bacs en bois plombé, d'une capacité de 840 ampères-heure en 10 heures, est représentée figure 51 qui est une reproduction photographique. Cette batterie fonctionne à la supercentrale de Gennevilliers, de la Société Union d'Électricité.

Mise en service et exploitation d'une batterie. — Les plaques sont généralement livrées formées par le constructeur, mais elles sont transportées, soit déchargées, soit chargées, et dans ce cas, les positives seules sont sèches, les négatives devant être expédiées dans l'eau pour les soustraire à l'oxydation de l'air. Certains constructeurs sont cependant parvenus à conserver à l'état sec, les plaques négatives chargées, en les séchant à l'abri de l'air. Avec des plaques sèches, le remplissage des éléments peut n'être effectué qu'après le montage de la batterie entière.

Lorsque les négatives sont livrées humides, il convient, pour éviter leur échauffement par oxydation à l'air, de remplir chaque élément au fur et à mesure de son montage. Jusqu'à leur montage, ces négatives doivent évidemment être conservées dans l'eau. Quand les plaques sont livrées chargées, la dépense initiale de courant pour la mise en route est faible. Cependant, les négatives ayant pu subir un commencement d'oxydation, il convient de charger une à deux fois la capacité en dix heures. Dans les montages avec les négatives à l'état déchargé, il est nécessaire de charger au moins trois fois cette capacité. Pour cette charge, le mieux est de remplir les éléments avec de l'acide faible

(3 à 5° Baumé) et de charger à l'intensité normale ou de préférence à la moitié. Avec cet acide de faible densité, il est bon de s'assurer que la concentration ne baisse pas trop au début de la charge (cas de négatives oxydées à l'air). Il faudrait alors ramener la concentration à 3 à 5° B. pour éviter les inconvénients que nous avons déjà signalés d'une charge dans l'eau pure. Lorsqu'on a terminé cette première charge, appelée quelquefois bain d'hydrogène, on règle alors la densité à sa valeur normale (20 à 25° Baumé), par addition d'acide plus concentré (45° Baumé au maximum). On poursuit la charge pendant quelques heures au même régime et la batterie peut être mise en décharge. On simplifie parfois les opérations en effectuant la première charge dans un électrolyte plus concentré en acide. Les plaques chargées peuvent être montées immédiatement dans l'acide de concentration normale. Avec les plaques délivrées déchargées, on prend alors une concentration plus faible (15° Baumé par exemple) de façon à arriver à la fin de la charge à une concentration voisine de la concentration normale. Dans les deux cas il n'y a que de faibles additions à effectuer (eau ou acide) pour parfaire le réglage de la concentration.

Pour bien exploiter une batterie, il faut suivre avec soin les prescriptions du constructeur.

Le régime normal de charge correspond sensiblement à l'intensité de décharge au régime de 10 heures. Il faut noter que pour charger en un temps déterminé une certaine quantité d'électricité, il est préférable de charger à intensité décroissante de manière à terminer la charge à une intensité inférieure à l'intensité normale. On peut, sans inconvénient pour les plaques, adopter une intensité initiale de charge double ou triple de l'intensité normale, l'essentiel est de terminer à une valeur ne dépassant pas l'intensité normale ou mieux la moitié de celle-ci, lorsque la tension commence à croître rapidement et lorsque sur-

vient le dégagement gazeux abondant. Pour calculer la quantité d'électricité à charger, d'après la quantité d'électricité débitée à la décharge précédente, on divise cette dernière par le rendement en quantité. Celui-ci est voisin de 0,90. Si la batterie est soumise à d'importantes périodes de repos, on doit lui donner un supplément de charge, pour compenser les pertes dues aux actions locales que nous avons précédemment étudiées.

Dans tous les cas, il est indispensable de s'assurer que la charge calculée est suffisante. La fin de charge est indiquée par les observations suivantes : aspect des plaques, dégagement gazeux, densité de l'électrolyte, tension aux bornes.

Lorsque les plaques sont bien chargées, les positives sont brunes et les négatives gris métallique ; le dégagement gazeux se produit abondamment sur ces deux électrodes, mais c'est celui de la négative qu'il faut surtout observer, car la négative a, en général, un rendement en quantité plus faible que la positive.

La densité de l'électrolyte augmente constamment dans le cours de la charge ; lorsqu'elle cesse de croître, c'est un indice que les plaques sont bien chargées.

Enfin nous avons vu par les courbes de la figure 27 que la fin de la charge correspond à une tension constante (voisine de 2,5 volts) après une montée rapide. L'obtention de cette tension constante est encore un indice que la charge est terminée. Ces différents indices n'ont malheureusement pas une grande précision et on peut courir le risque soit de donner des surcharges qui entraînent une réduction de la durée des positives, soit de donner constamment des charges insuffisantes amenant une sulfatation des plaques. On évite ces deux écueils en arrêtant les charges ordinaires un peu avant d'arriver à la constance de la tension et en donnant périodiquement une légère surcharge. Celle-ci suffit pour éviter la sulfata-

tion des plaques et elle est sans grande influence sur le rendement moyen.

Il est indispensable au point de vue de la bonne conservation de la batterie de ne pas pousser la décharge au-dessous du crochet. Quand la décharge a été complète, c'est-à-dire poussée jusqu'à ce crochet, il est recommandé d'effectuer la charge aussi tôt que possible, car un élément laissé au repos à l'état complètement déchargé se sulfaterait à la longue. Dans le cas où la batterie comporte des éléments de réduction, il importe d'appliquer pour chacun d'eux, les prescriptions de charge ci-dessus indiquées.

On charge d'abord tous les éléments qui ont débité, et on retire du circuit successivement les différents éléments de réduction au fur et à mesure de leur charge complète. Certaines batteries ne débitant couramment qu'une partie de leur capacité, on assure une plus longue durée des plaques en ne les rechargeant pas complètement à chaque charge et en leur donnant ainsi un fonctionnement comparable à celui des batteries-tampons. Une charge complète avec légère surcharge doit alors être prévue périodiquement afin d'éviter une sulfatation possible.

Entretien d'une batterie. — Le coût d'entretien d'une batterie dépend beaucoup de son exploitation et des soins qu'on lui donne. En général, la dépense annuelle se tient environ entre 5 et 10 % du prix d'achat de la batterie. Pour assurer normalement l'entretien d'une batterie importante, il convient de relever périodiquement (toutes les semaines, par exemple) pour chaque élément de la batterie, les différences de potentiel fin charge et fin décharge, en notant l'intensité du courant correspondante. On notera également de temps en temps les densités et températures de l'électrolyte. Dans tous les éléments, on doit maintenir le liquide à son niveau normal au-dessus des plaques. En laissant les plaques découvertes, on diminue-

rait la capacité et on sulfaterait les plaques négatives. L'évaporation et la décomposition partielle de l'eau par électrolyse sont les causes de la baisse du niveau. Pour le rétablir, on ne devra ajouter que de l'eau pure. Le mieux est d'introduire cette eau par le bas à l'aide d'un tube et d'un entonnoir en verre, afin d'éviter la présence à la surface du liquide d'une couche de plus faible densité. Sous l'influence de celles-ci et de traces d'impuretés les queues des plaques peuvent, en effet, s'attaquer. Exceptionnellement, on pourra remettre de l'eau acidulée lorsque la quantité initiale d'acide que renfermait l'élément aura diminué, soit par les projections, soit par renversement accidentel. Cette opération ne sera d'ailleurs effectuée que lorsqu'on aura vérifié que la densité de l'électrolyte est trop faible et que les plaques ne sont pas sulfatées.

Certaines autres observations, telles que le dégagement gazeux plus ou moins abondant, l'échauffement, etc., peuvent aider à découvrir les éléments anormaux de la batterie, éléments auxquels il faut donner immédiatement les soins nécessaires.

Un des principaux accidents qui peuvent survenir, est la dérivation ou le court-circuit intérieur. Il se révèle par une différence de potentiel inférieure à la valeur normale à la fin de la charge comme à la fin de la décharge. Les dérivations intérieures peuvent provenir de la chute de matière active arrêtée entre les plaques et touchant à la fois une positive et une négative. En passant une baguette, ou une lame isolante entre les plaques, on fera tomber l'amas de matière et la dérivation disparaîtra. Le contact accidentel d'une positive et d'une négative occasionne également un court-circuit. S'il est causé par la déformation d'une positive, celle-ci devra être sortie, puis redressée.

Après avoir fait disparaître la dérivation, il suffit, en général, pour ramener l'élément à l'état normal, de l'en-

lever du circuit pendant une décharge, afin de lui donner une charge supplémentaire. Si, contrairement aux prescriptions, on laisse l'élément fonctionner un certain temps avec un court-circuit intérieur, il peut survenir une sulfatation des plaques.

Celle-ci peut se produire, non seulement à la suite des courts-circuits intérieurs, mais aussi lorsque les prescriptions de charge et de décharge n'ont pas été régulièrement suivies, ou encore lorsque l'élément a été rempli d'acide trop concentré, ou trop impur, et est resté trop longtemps au repos, après une décharge, surtout si celle-ci a été complète.

On reconnaît la sulfatation à différents caractères : la matière active devient plus dure, la négative ne se laisse plus traverser par l'épingle, la positive n'est plus onctueuse. La couleur de la positive passe du brun foncé au brun clair ; la négative devient blanchâtre. Un élément sulfaté perd sa capacité et a une résistance intérieure supérieure à celle des éléments normaux, de sorte que sa différence de potentiel est plus basse en décharge, que normalement. La sulfatation se reconnaît aussi à la diminution de la concentration de l'acide, s'il n'y a pas d'autres causes accidentelles de cette diminution. Quand on a constaté celle-ci, il faut bien se garder de ramener l'acide à sa densité normale, ce qui aggraverait encore la sulfatation. Il faut, au contraire, remplacer l'acide par de l'eau, et charger à faible intensité. Pratiquement, on peut laisser l'élément en circuit, pendant la charge, et le couper pendant la décharge. Les plaques se désulfatent alors, et l'eau ne tarde pas à s'enrichir d'acide. Avec des plaques très sulfatées on peut, lorsque la densité atteint 15 à 20° Baumé, remplacer une deuxième fois le liquide par de l'acide très faible (2 à 3° B.). On reconnaît la fin de la désulfatation à l'aspect, à la couleur et à la tension de charge des plaques redeve-

nues normales ainsi qu'à la densité du liquide qui n'augmente plus. Quand les plaques sont complètement désulfatées, on ramène l'acide à sa concentration normale, et on remet l'élément en service. La désulfatation des négatives se fait dans certains cas en les chargeant dans un électrolyte constitué par une dissolution de sulfate alcalin, mais l'opération est très délicate, puisque, nous l'avons vu, les sulfates alcalins modifient notablement la solubilité du sulfate de plomb.

Outre ces cas accidentels, rares dans une exploitation soignée, il est des travaux d'entretien qu'il faut faire subir périodiquement à tous les éléments, notamment visiter et laver tous les éléments avant que le dépôt n'atteigne le bas des plaques, ce qui créerait des dérives intérieures. Après le démontage, on enlève le dépôt de matière active, on brosse les négatives sous un courant d'eau et on redresse, s'il y a lieu, les positives. Le remontage s'effectue en prenant les mêmes précautions que pour la mise en service. Si l'acide de l'élément n'est plus suffisamment pur, il convient de le remplacer.

Ces opérations sont effectuées sur toute la batterie à la fois, si le service de celle-ci peut être interrompu un temps suffisant, ou bien élément par élément, si la batterie doit rester en service. De bonnes batteries stationnaires bien montées peuvent n'avoir pas besoin d'un nettoyage avant le remplacement des positives.

Il peut arriver qu'après un certain temps de service, les éléments n'aient plus une capacité suffisante. On recherche alors à l'aide de l'électrode auxiliaire quelle électrode limite la capacité pour pouvoir procéder au remplacement de celle-ci. Pour les positives, on reconnaît à leur aspect le moment où elles doivent être remplacées. Au bout d'un certain temps de service (en général entre trois et cinq ans), les nervures actives des positives à grande surface comme des positives mixtes, sont telle-

ment attaquées que la capacité diminue. L'attaque peut même atteindre certains points du cadre ou des nervures de renforcement et provoquer des cassures. Il n'est pas toujours possible de reconnaître, d'après l'aspect des négatives, si leur capacité est encore suffisante ; il faut alors recourir aux indications de l'électrode auxiliaire. Si cette capacité est devenue insuffisante, les négatives doivent être remplacées ou régénérées.

Lors du remontage des éléments, il faut veiller à ce que dans un même élément n'existent que des plaques de même nature. Il ne faudrait pas, par exemple, monter celui-ci partie avec des positives neuves et partie avec des positives usagées.

Les accessoires des batteries stationnaires, suffisamment robustes, n'exigent, pour ainsi dire, aucun entretien.

Si accidentellement, une fuite se produisait à un bac, et si son remplacement immédiat ne pouvait avoir lieu, on pourrait boucher provisoirement la fuite, en appliquant à chaud de la gutta-percha, soit avec les doigts, soit avec un fer. La réparation définitive du bac se fait aisément à la soudure autogène si le bac est en plomb ou en bois plombé. Il est recommandable d'avoir toujours quelques bacs et accessoires (tubes, etc.) de réserve.

Il arrive parfois qu'une batterie ne doit être utilisée qu'une partie de l'année. On peut alors la conserver au repos, en la déchargeant complètement à régime lent et en vidant ensuite l'électrolyte, les plaques restant à l'air, à l'état déchargé. Dans certains cas, pour pouvoir remettre plus rapidement en service, on remplace simplement son acide par de l'acide faible (5° B. environ). On doit charger complètement la batterie dans cet acide faible avant de la laisser au repos.

Quand l'inutilisation doit durer plusieurs mois, il faut donner de temps en temps (par exemple une fois tous les deux mois) une charge complète à régime lent (moitié du

régime normal, ou au maximum au régime normal). Il suffit de remonter l'acide à sa concentration normale pour remettre en service. Si la batterie au repos doit être capable d'assurer un petit service à un moment quelconque, on se contente de baisser le plus possible la concentration de l'acide (15° B. par exemple). Indépendamment de la charge que l'on doit fournir après chaque débit, il convient, dans ce cas, de charger complètement la batterie à régime lent, une fois par mois par exemple.

Enfin, l'isolement d'une batterie en service doit être vérifié de temps en temps. La résistance d'isolement d'une batterie neuve, soigneusement montée, est en général assez élevée. Mais les renversements accidentels d'acide, ou simplement les projections dues aux bulles gazeuses ne tardent pas à faire baisser celle-ci. Dans les installations importantes, on mesure périodiquement la résistance d'isolement par rapport à la terre et on localise les défauts. Il suffit le plus souvent d'essuyer les bacs et les isolateurs pour faire remonter l'isolement.

Charge des batteries stationnaires. — La charge d'une batterie doit se faire à l'aide d'une dynamo à excitation shunt, car avec la dynamo-série, il y a toujours lieu de craindre une inversion de polarité, lorsque la vitesse de la machine ralentissant accidentellement, la tension de celle-ci devient inférieure à celle de la batterie. Cette inversion de polarité persiste, même lorsque la vitesse revient à sa valeur normale. On se trouve alors en présence d'une dynamo et d'une batterie en tension sur un circuit de résistance très faible, et on risque de brûler la dynamo.

Cet accident ne peut se produire avec la dynamo-shunt, car le courant conserve toujours le même sens, quel que soit le sens du courant dans l'induit. En supposant une diminution de la vitesse de la machine, telle que la tension de celle-ci devienne momentanément inférieure

à celle de la batterie, il y aura simplement pendant ce temps, décharge de la batterie. La charge reprendra dès que la vitesse de la dynamo lui procurera une tension supérieure à celle de la batterie. La décharge momentanée de la batterie peut d'ailleurs être évitée, en disposant un disjoncteur dans le circuit de charge, ce disjoncteur coupant automatiquement le circuit quand l'intensité du courant de charge s'annule. En faisant usage d'un conjoncteur-disjoncteur, le circuit de charge se referme automatiquement, dès que la tension de la dynamo devient supérieure à celle de la batterie.

La mise en charge d'une batterie se fait très simplement. On recherche d'abord les pôles respectifs de la batterie et de la dynamo à l'aide d'un indicateur de pôles (électromagnétique ou électrolytique). Deux fils de plomb, plongeant dans l'acide sulfurique, réalisent d'une manière simple un tel indicateur, le fil relié au pôle positif devenant brun. On fait aussi usage de papier-pôle (papier buvard imprégné d'une solution de sulfate de sodium ou de potassium additionnée de quelques gouttes d'une solution de phtaléine de phénol dans l'alcool). Le passage du courant donne au pôle négatif une coloration rouge violet. Il suffit d'humecter légèrement d'eau le papier pôle au moment de l'emploi.

A. Soulier a indiqué qu'un papier-pôle pratique peut être fourni par le papier au ferro-cyanure, impressionné. Ce papier bleu, légèrement mouillé puis mis en contact avec les deux pôles, donne au pôle négatif une tache blanche. En imprégnant ce papier de sulfate de potassium, on le rend plus sensible. Après détermination des pôles, on couple en opposition la batterie et la dynamo (positif contre positif). Avant de fermer le circuit, on s'assure que la tension de la dynamo est égale à celle de la batterie. En augmentant ensuite la tension de la dynamo, par réglage de son excitation, on amène le courant de

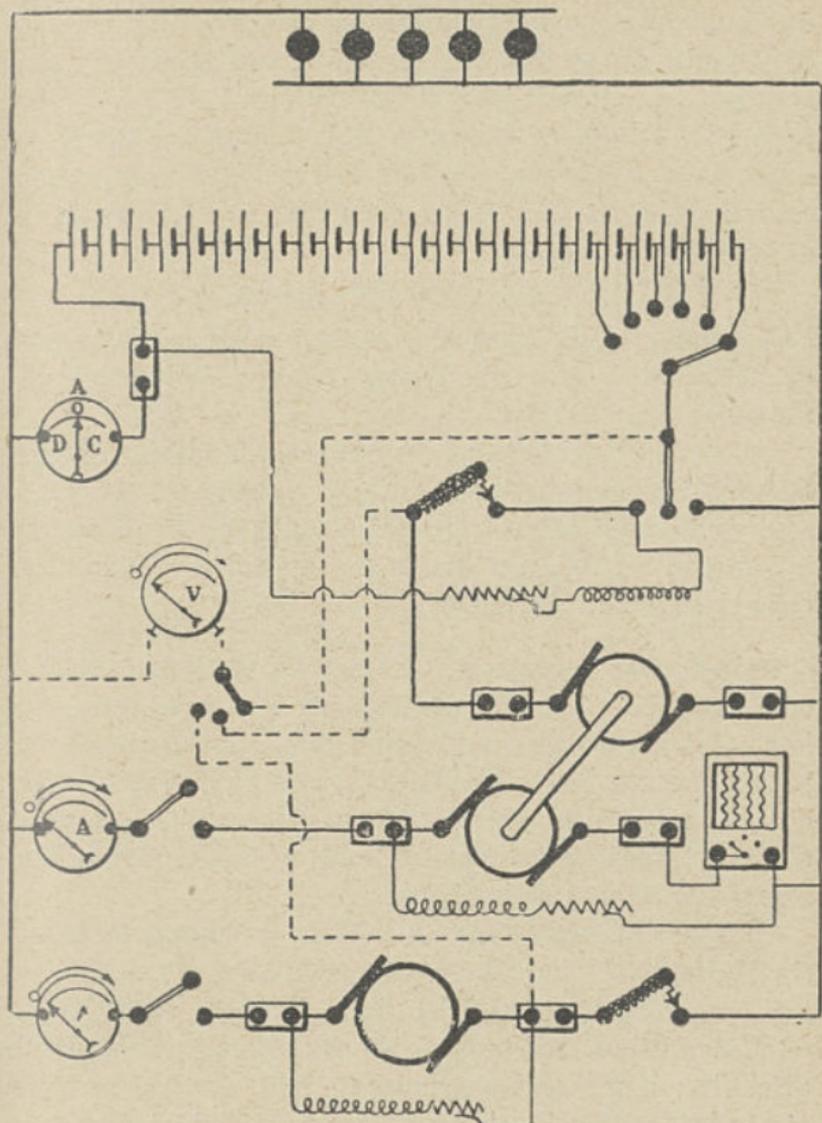


FIG. 52. — DIAGRAMME DE CHARGE DE BATTERIE TUDOR
AVEC SURVOLTEUR.

charge à l'intensité désirée. L'intensité normale de charge des batteries a été indiquée dans un précédent chapitre. La dynamo de charge doit être choisie en conséquence. Quant à sa tension, elle doit pouvoir atteindre $2,5 n$ à $2,6 n$ volts, n étant le nombre d'éléments de la batterie. Dans le cas d'une batterie devant donner 110 volts et comprenant comme nous l'avons vu 62 éléments, la dynamo devra donc pouvoir donner :

$$62 \cdot 2,6 = 161 \text{ volts.}$$

La dynamo ayant aussi à alimenter seule le réseau, son excitation doit être calculée de façon à permettre une variation entre 110 et 161 volts.

On construit facilement des dynamos fonctionnant parfaitement à ces deux tensions. Les étincelles au collecteur sont évitées en faisant travailler, dans les deux cas, les inducteurs au delà du coude de la courbe d'induction, celle-ci s'élevant lentement.

Charge avec survolteur. — Dans les stations centrales, ou encore dans le cas d'installations déjà existantes, que l'on veut compléter par l'adjonction d'une batterie, on préfère assurer la charge des batteries par l'emploi d'une dynamo auxiliaire (survolteur) que l'on couple en tension avec la dynamo principale et dont on fait croître la tension dans le cours de la charge.

La figure 52 représente un tableau de charge de batterie Tudor avec survolteur. Ce survolteur est en général actionné par un moteur électrique, branché sur le réseau de distribution. La tension du survolteur doit pouvoir atteindre, dans l'exemple choisi ici : $261 - 110 = 51$ volts, et son intensité celle maxima de charge de la batterie.

Normalement, le survolteur fonctionne entre 51 volts (limite maxima) et $(62 \cdot 2,1) - 110 = 20$ volts (limite minima), la tension moyenne d'un élément au début de la charge étant de 2,1 volts.

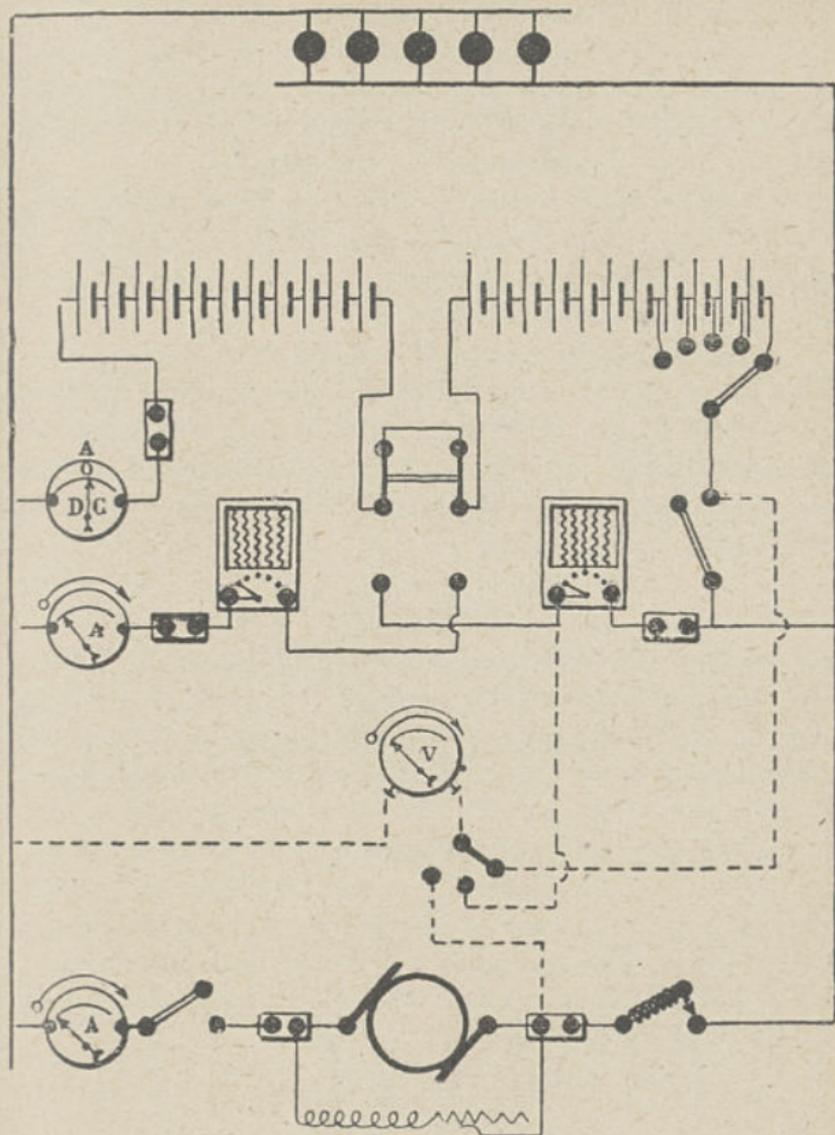


FIG. 53. — DIAGRAMME DE CHARGE D'UNE BATTERIE TUDOR EN DEUX PARTIES

Charge des batteries par parties. — Dans une petite installation, possédant une génératrice de tension juste suffisante pour alimenter le réseau, l'adjonction d'un survolteur n'est pas toujours acceptable, à cause de la dépense et de la surveillance qu'elle entraîne.

On préfère alors diviser la batterie en deux parties, travaillant en tension à la décharge, et en dérivation à la charge, chacune des deux demi-batteries ayant alors dans son circuit un ampèremètre et un rhéostat.

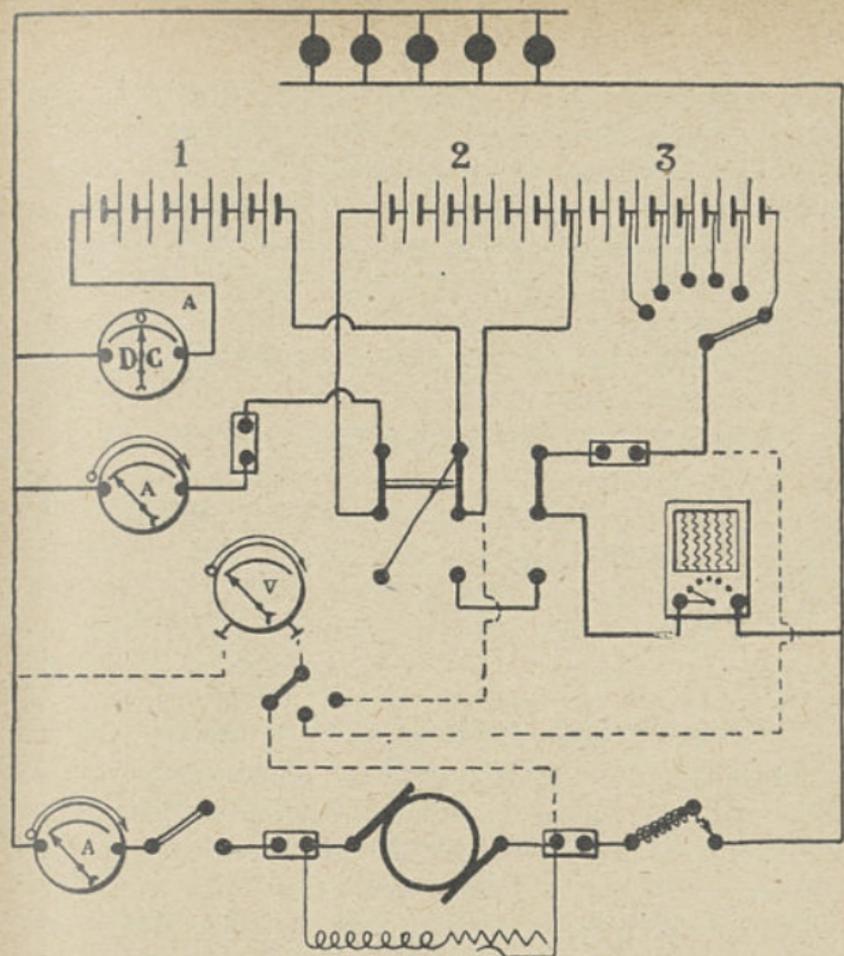
La figure 53 représente le schéma d'un tableau permettant la charge d'une batterie Tudor en deux parties. Ce procédé a pour lui la simplicité, mais il est déplorable au point de vue du rendement. Le rapport entre l'énergie gaspillée dans les rhéostats et l'énergie utilisée pour la charge est, en effet, égal à :

$$\frac{2(110 - 31 \cdot 2,3)}{62 \cdot 2,3} = 0,54$$

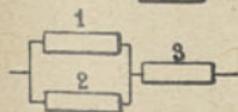
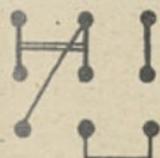
en prenant 2,3 volts comme tension moyenne de charge. On réduit beaucoup cette perte en groupant en tension, pour la charge, deux tiers des éléments de la batterie, les combinaisons pouvant être effectuées entre chaque tiers. Il n'y a plus alors qu'un circuit avec une résistance pour le réglage. Si nous supposons une batterie de 63 éléments, on la divise en 3 groupes *a*, *b* et *c* de 31 éléments. Pour la charge, on met en tension *a* et *b*, puis *a* et *c*, puis enfin *b* et *c* et on donne chaque fois la moitié de la charge normale. En calculant comme ci-dessus la proportion d'énergie gaspillée dans le rhéostat, on trouve :

$$\frac{1,5(110 - 42 \cdot 2,3)}{63 \cdot 2,3} = 0,14.$$

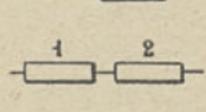
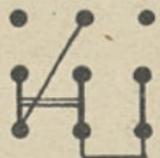
La figure 54 représente schématiquement un tableau de charge d'une batterie Tudor en trois parties. Il faut remarquer, en outre, que la puissance utilisée pour la charge est deux fois plus grande dans la charge en deux demi-batteries que dans la charge par deux tiers.



Position 1



Position 2



Position 3

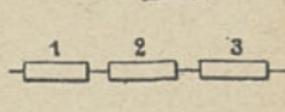
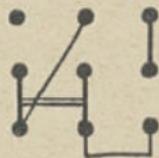


FIG. 54. — DIAGRAMME DE CHARGE D'UNE BATTERIE TUDOR EN TROIS PARTIES.

Batteries-tampons. — Une batterie-tampon est une batterie d'accumulateurs placée soit dans une station centrale (d'éclairage ou de tramways), soit en un point quelconque d'un réseau électrique à charge variable et qui, branchée en parallèle avec les machines génératrices, régularise le débit de celles-ci et la tension du réseau. Le rôle bienfaisant de la batterie est dû, dans ce cas, à sa caractéristique peu inclinée sur l'horizontale. Sur un réseau électrique assez étendu, et à charge variable (réseau de tramways par exemple), alimenté seulement par des

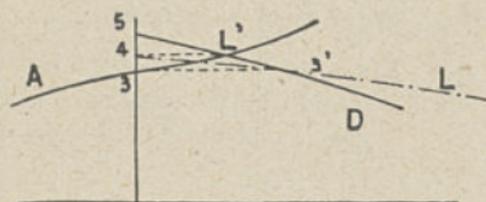


FIG. 55. — CARACTÉRISTIQUE
D'UN RÉSEAU AVEC BATTERIE-TAMPON.

machines, il pourra se produire en certains points des variations de tension inacceptables. La batterie-tampon placée en ces points réduira considérablement ces variations,

tantôt en débitant parallèlement avec les machines, tantôt, au contraire, en absorbant le courant de celles-ci pour sa charge. La tension sera moins variable, le débit des machines sera plus constant et il en résultera des avantages économiques incontestables. Traçons (figure 55) la caractéristique A de la batterie, et la caractéristique D de la dynamo ; on en déduit facilement la caractéristique L du circuit extérieur. Nous voyons que pour la différence de potentiel $e = \overline{03}$, la machine débite un courant d'intensité $i = \overline{3-3'}$, entièrement utilisé dans le circuit extérieur, la batterie étant en repos. $3'$ est donc un point de la caractéristique extérieure. Si la différence de potentiel vient à croître, la batterie charge. Ainsi au point $e = \overline{04}$, la machine débite un courant d'intensité $i = \overline{4-L'}$

qu'absorbe entièrement la batterie pour sa charge. Pour cette tension, il n'y a pas de courant dans le circuit extérieur et 4 est un autre point de la caractéristique extérieure L qu'on peut ainsi déterminer par points.

Inversement, on calculera aisément une batterie-tampon (caractéristique A) lorsqu'on connaîtra la caractéristique D de la dynamo, et qu'on se donnera d'après les variations admissibles de tension, la caractéristique L du réseau.

D'après ce graphique, on voit qu'une batterie-tampon ne peut être efficace qu'en présence d'une dynamo ayant une caractéristique tombante, c'est-à-dire d'une dynamo « shunt ». Plus la caractéristique de cette dynamo sera tombante, et plus la batterie agira efficacement. Comme nombre d'éléments, avec les concentrations d'acide ordinairement employées, on prend en pratique n , compris entre $\frac{e}{2}$ et $\frac{e}{2,05}$, e étant la tension normale du réseau.

Dans les réseaux de tramways, on profite souvent de la présence de la batterie-tampon pour lui faire assurer seule le petit service le matin et le soir, ce qui permet de faire tourner moins longtemps les machines. Le montage des batteries-tampons ne diffère pas de celui des batteries ordinaires, à poste fixe ; cependant comme en général les intensités sont très élevées, il faut calculer en conséquence la section des connexions.

La batterie-tampon permet de réaliser une économie sur l'installation des machines, celles-ci n'ayant à assurer que le débit moyen, au lieu du débit maximum quand il n'y a pas de batterie. Le prix d'achat de la batterie peut compenser en partie l'économie faite sur l'acquisition des chaudières, machines à vapeur et dynamos ; mais on réalise une économie de charbon qui a pu atteindre 30 % dans certains cas ; on bénéficie d'une diminution du temps de marche des machines, par suite de l'alimentation directe

du réseau par la batterie, pendant les heures de faible trafic. En outre, on réduit l'usure des machines dont la charge est plus uniforme. Enfin, la batterie pouvant assurer seule momentanément le service, lors d'un accident de machine, procure une plus grande sécurité d'exploitation.

Batteries-tampons avec survolteurs. — Nous avons vu que si la batterie-tampon rend beaucoup plus constants, et la tension, et le débit des génératrices, ce réglage n'est cependant pas parfait. Il est suffisant pour un réseau alimentant exclusivement des tramways ou des moteurs, mais dans le cas où le réseau doit assurer en outre un service d'éclairage, il faut faire usage d'un régulateur automatique, agissant sur le réducteur (système Thury), par exemple, dont l'action n'est pas instantanée, ou mieux encore d'un survolteur, disposé dans le circuit de la batterie-tampon, et dont le rôle est de compenser les petites variations de tension de celle-ci, de façon à rendre constante la tension du réseau. Avec le survolteur-série, le montage est celui de la figure 56 *a*. Le survolteur *S* et son excitation-série e_s sont placés dans le circuit de la batterie *B*. Quand la tension s'élève, un courant de charge passe dans la batterie, et provoque dans le survolteur une tension qui s'ajoute à celle de la génératrice *G*. Au contraire, si la tension s'abaisse, le survolteur, traversé par un courant de sens inverse, provoque la décharge de la batterie, sa tension s'ajoutant à celle-ci. Pour que la tension du réseau reste constante, il faut que la force électromotrice *E* du survolteur compense à chaque instant la perte due à la résistance intérieure *r* de la batterie et à celle *r'* du survolteur. Le calcul de ce survolteur se fait donc d'après la formule :

$$E = (r + r')i = ki.$$

On voit ainsi que le survolteur-série doit travailler

dans la partie droite au-dessous du coude de la caractéristique. Cette disposition ne peut être employée qu'avec une génératrice à caractéristique tombante. Le réglage n'est d'ailleurs pas encore parfait, parce que la force électromotrice et la résistance intérieure de la batterie ne sont pas rigoureusement constantes. Ainsi que l'a proposé P. Girault, il est possible de remédier aux variations lentes

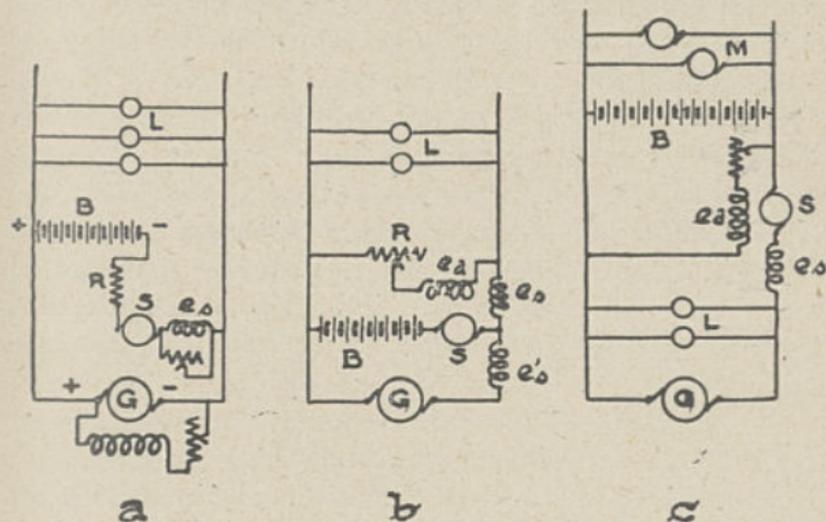


FIG. 56. — SCHÉMAS D'INSTALLATION DE BATTERIES-TAMPONS AVEC SURVOLTEURS.

de ces deux facteurs, en intercalant une résistance R , du même ordre de grandeur que celle de la batterie, de façon à rendre moins sensible les variations de celle-ci, ou mieux encore en prenant pour le survolteur une constante k , un peu plus élevée que celle calculée, et en shuntant alors l'enroulement-série, par une résistance que l'on règle suivant les variations de force électromotrice et de résistance intérieure de la batterie.

Dans les réseaux de tramways ou de moteurs sur lesquels la charge varie instantanément dans de grandes limites, on préfère le survolteur différentiel, suivant le

mode de montage (Entz) représenté en figure 56 *b*. L'excitation shunt e_d du survolteur S est opposée à ses excitations-séries e_s et e'_s . Pour l'intensité normale sur le réseau on doit avoir :

$$e_d = e_s + e'_s$$

et la force électromotrice du survolteur étant nulle, la batterie n'est traversée par aucun courant. L'excitation e_s variant proportionnellement à l'intensité du réseau, toute augmentation de celle-ci donne lieu à une décharge, et toute diminution à une charge de la batterie.

L'enroulement e'_s empêche l'équilibre de se détruire, lors d'une variation considérable de la force électromotrice de la batterie. En supposant celle-ci plus faible que la normale, la batterie ne décharge pas assez rapidement et la génératrice G tend à fournir un courant supérieur au courant normal, mais alors la bobine e'_s étant également traversée par ce courant plus élevé, la batterie décharge davantage.

Au contraire, si la force électromotrice de la batterie est supérieure à sa valeur normale, la batterie tend à se décharger trop rapidement ; mais alors la réduction du courant e'_s s'y oppose.

Le rhéostat R permet de faire varier l'excitation en dérivation e_d pour compenser les variations lentes de force électromotrice ou de résistance intérieure de la batterie. Dans les réseaux mixtes, d'éclairage et de moteurs, les « feeders » d'éclairage sont, de préférence, reliés au réseau entre le survolteur et la génératrice. Le survolteur différentiel peut être utilisé avec les génératrices compound, ainsi qu'avec les commutatrices.

Dans certains cas, quand la ligne est courte, et la perte de charge faible, il est souvent préférable (installations d'ascenseurs à départs et arrêts fréquents) de laisser baisser la force électromotrice, en cas d'intensité extérieure trop élevée. Les démarrages de moteurs, causes de cette

élévation d'intensité, prennent alors un courant plus faible. Dans ce cas, c'est le survolteur à intensité constante dont le montage est représenté en figure 56 *c* qui convient le mieux : G est la génératrice, S le survolteur, B la batterie, e_s l'excitation-série, pouvant être mise en court-circuit, e_a l'excitation en dérivation avec son rhéostat. Les circuits à tension constante L (éclairage) sont branchés aux bornes de la génératrice tandis que les moteurs M sont branchés sur la batterie. La tension appliquée aux moteurs dépasse celle de la charge fixe d'une quantité égale à la tension du survolteur qui n'a jamais à s'inverser. La force électromotrice produite par l'excitation shunt est de même sens que celle de la génératrice ; l'excitation-série lui est opposée. Si l'intensité tend à augmenter dans les moteurs, la génératrice tend à envoyer un courant plus élevé dans l'induit et dans l'excitation-série du survolteur qui diminue de tension. La tension baisse aux bornes de la batterie et celle-ci débite l'intensité supplémentaire demandée, celle de la génératrice restant constante. Le survolteur ne supportant ici que le courant soumis aux fluctuations, et non le courant total, comme dans le cas des survolteurs-série et différentiel, il présente une puissance moindre.

BATTERIES TRANSPORTABLES

Les plaques utilisées dans les éléments transportables sont, le plus souvent, des plaques à oxyde rapporté auxquelles on donne des épaisseurs d'autant plus faibles, que les capacités spécifiques désirées sont plus élevées. Cependant on ne descend guère au-dessous de 2 mm, les épaisseurs les plus employées étant de 3 à 5 mm. On laisse entre les plaques un intervalle à peu près égal à l'épaisseur même de ces plaques. On isole le plus souvent les plaques entre elles par des séparateurs en ébo-

nite, ou, quelquefois, en bois. Dans certains cas, on applique une feuille de bois sur les négatives, et on met un séparateur en ébonite par intervalle. Les bacs sont en ébonite, ou en matière moulée (gummité), et le montage des plaques se fait le plus souvent sur tasseaux. Les connexions entre éléments sont soudées ou boulonnées. Pour certaines applications qui ne nécessitent pas grande légèreté et faible encombrement, on peut monter les éléments transportables avec des positives à grande surface.

Les courbes de la figure 69 indiquent les énergies massiques et volumiques que peuvent donner les éléments transportables à plaques à oxyde rapporté. Les courbes A et A' se rapportent à des plaques relativement robustes (épaisseur de 4 mm environ) ; les courbes B et B' montrent ce que l'on peut obtenir avec des plaques très légères (environ 2 mm d'épaisseur).

Ainsi que nous l'avons dit, la durée des électrodes est très variable avec le mode de constitution des matières actives et les conditions de fonctionnement. La durée des plaques positives peut varier d'une valeur un peu inférieure à 100 décharges et charges complètes, pour les très faibles épaisseurs (environ 2 mm) à près de 400 décharges et charges complètes pour des épaisseurs suffisantes (de plus de 4 mm). A égalité d'épaisseur, des négatives bien construites peuvent durer deux fois plus longtemps sans diminution trop sensible de capacité.

Tout ce que nous avons dit pour les batteries à poste fixe, concernant la mise en route, les conditions d'exploitation et d'entretien, s'applique ici. La seule différence est que l'on choisit le plus souvent un électrolyte plus concentré (jusqu'à 30° B.) que dans les batteries stationnaires, à cause du volume d'électrolyte relativement faible et de la nécessité d'avoir le maximum de capacité. Nous examinerons plus spécialement les applications les plus développées : éclairage des trains, démarrage des

automobiles, sous-marins, applications diverses, et nous terminerons par l'étude de la traction par accumulateurs, dont le développement est si désirable en France.

Éclairage des trains. — Cette application très ancienne a pris un essor considérable depuis que les Compagnies de chemins de fer ont été mises dans l'obligation de supprimer l'éclairage au gaz reconnu trop dangereux. Le système le plus employé est l'éclairage autonome, chaque voiture portant sa dynamo actionnée par l'essieu, sa batterie d'accumulateurs et son dispositif de réglage. Celui-ci a été très perfectionné et comporte notamment un limiteur de charge, qui évite les surcharges nuisibles de la batterie, et dans certains cas même, un relais de désulfatation, qui empêche ce limiteur de fonctionner quand la batterie

laissée longtemps abandonnée est sulfatée et donne à la mise en charge une tension élevée correspondant à celle du fonctionnement du limiteur. Dans les batteries d'éclairage des trains, l'encombrement et le poids n'étant en général pas trop limités, on fait usage de plaques robustes, les plaques positives étant soit du type à grande surface, soit d'un type lourd à oxyde rapporté. On se contente, en effet, des capacités de 4 à 5 ampères-heure par kilogramme d'élément au régime de 10 heures.

Un élément pour éclairage des trains est représenté en figure 57. Il est du type TTAG Tudor et comprend un bac

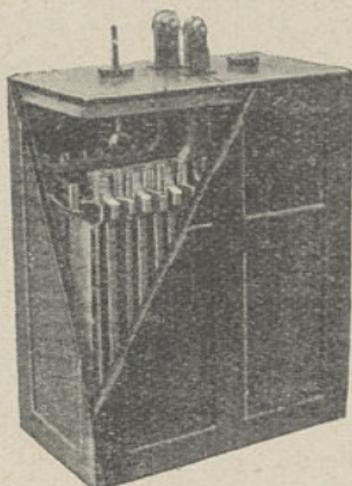


FIG. 57. — ÉLÉMENT
TTAG TUDOR
POUR L'ÉCLAIRAGE DES TRAINS.

en gummite de la Compagnie générale d'Électricité, des plaques positives à grande surface et des négatives à oxyde rapporté, suspendues par leur partie supérieure.

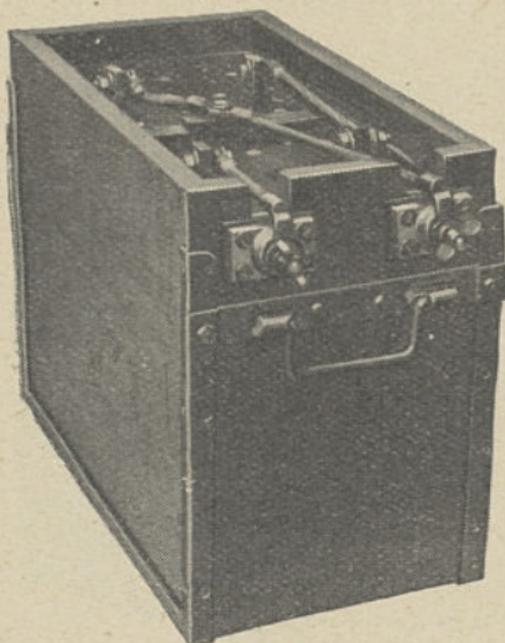


FIG. 58. — CAISSE DE DEUX ÉLÉMENTS
D'ÉCLAIRAGE DES TRAINS.

Le couvercle en gummite est emboîté de façon à éviter toute projection d'acide tout en permettant un démontage facile. Il porte outre un bouchon spécial ne laissant passer que les gaz, un flotteur en ébonite gradué pour permettre la vérification du niveau de l'électrolyte. Des tubes de verre séparent les plaques. Les éléments sont reliés entre eux par des câblots isolés

sous caoutchouc et munis à leur extrémité de cosses en cuivre plombé électrolytiquement qu'on vient boulonner sur les tiges polaires. Les caractéristiques de l'élément TTAG5 sont les suivantes :

Capacité à la décharge en 10 heures ...	150 ampères-heure.
— — — 5 — ...	125 —
— — — 3 — ...	112,5 —
Poids total de l'élément	37 kg
Encombrement de l'élément	{ Longueur 210 mm. Largeur 176 mm. Hauteur 447 mm.

La figure 58 représente une caisse de deux éléments

d'éclairage de trains. Pour cette application spéciale, si l'accumulateur au plomb reste le plus employé, l'accumulateur fer-nickel a cependant trouvé quelques applications. Pourtant, il présente au point de vue technique quelques inconvénients sur le premier. La figure 39 montre notamment que la tension de l'élément fer-nickel varie d'environ 30 % entre le début et la fin de la décharge au lieu de 15 % pour l'accumulateur au plomb, ce qui rend l'intensité lumineuse des lampes plus variable.

D'autre part, le faible rendement de l'accumulateur fer-nickel joint à son prix élevé ne le place pas plus favorablement au point de vue économique. A égalité d'énergie, il coûte près de deux fois plus cher que l'accumulateur robuste au plomb, au cours du plomb de 300 francs. Et cet inconvénient n'est pas racheté par une durée plus grande des électrodes, puisque la garantie de cinq années ordinairement donnée correspond sensiblement à la durée des plaques positives de l'accumulateur au plomb dont les négatives atteignent aisément dix années.

Démarrage des voitures automobiles. — Depuis plusieurs années, cette application a pris une grande extension et on ne construit plus guère maintenant de voitures actionnées par un moteur à explosion sans démarrage électrique. On sait que l'équipement électrique comporte un moteur électrique de lancement, actionné au moment du démarrage par le courant d'une batterie d'accumulateurs, et une dynamo qui, pendant la marche, assure la recharge de la batterie et, la nuit, l'éclairage de la voiture. La batterie est utilisée en outre pour l'éclairage pendant les arrêts de la voiture.

Dans certains cas, une même machine électrique sert de moteur pendant le démarrage et de dynamo pendant la marche. Les batteries de démarrage sont montées le plus souvent à trois ou six éléments, les deux tensions géné-

ralement admises étant 6 et 12 volts. Le poids, et surtout l'encombrement, sont assez limités ; aussi choisit-on des plaques à oxyde rapporté. Comme les intensités demandées au démarrage sont très élevées, on prend des plaques minces d'épaisseur comprise en général entre 2 et 3 mm. La figure 59 donne tous les détails de montage d'une batterie Tudor de démarrage du type DCC4, d'une capacité de 48 ampères-heure au régime de décharge en 10 heures, et d'une tension de 6 volts. Le poids total de cette batterie

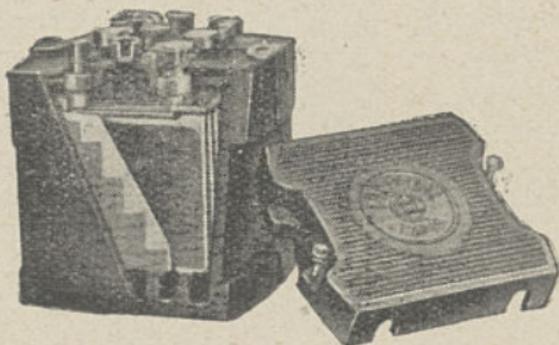


FIG. 59. — BATTERIE DE DÉMARRAGE ACCUBLOC TUDOR.

est de 15 kg. Elle est capable de débiter 100 ampères pendant dix minutes, et d'assurer ainsi un très grand nombre de démarrages, puisque ceux-ci ne durent en général que de une à trois secondes. La caisse et les bacs sont remplacés ici par un bloc unique en ébonite ou en gummite d'épaisseur suffisante et divisé par des cloisons de même matière en autant de compartiments qu'il y a d'éléments dans la batterie. On fait aussi usage de bacs en ébonite dans une caisse en bois ou dans une caisse métallique.

Dans cette application, la durée des plaques n'a pas une importance primordiale ; elle passe après les questions de montage et de présentation. Les accessoires, et en particulier, les bacs et les caisses, doivent être suffisam-

ment robustes et le montage très soigné pour éviter les incidents si désagréables que sont les fuites des bacs ou les suintements d'acide. Cette durée des plaques peut dépasser deux ans pour les positives et quatre ans pour les négatives, lorsque la batterie est convenablement traitée. C'est dire que les frais résultant de l'entretien de la batterie sont tout à fait négligeables puisqu'ils ne se traduisent que par quelques millimes au kilomètre.

Si l'accumulateur fer-nickel n'a pas pu trouver un débouché dans les batteries de démarrage, c'est que sa résistance intérieure, plus élevée que celle de l'accumulateur au plomb, ne le rend pas apte aux débits à gros régime, sa tension baissant très rapidement à ces débits. De telle sorte que pour obtenir, avec une batterie fer-nickel, les mêmes résultats au régime de démarrage qu'avec une batterie au plomb, on est amené à prendre une batterie plus lourde, plus encombrante et beaucoup plus coûteuse.

Navigation sous-marine. — Dans un sous-marin en plongée, le seul générateur d'énergie utilisé est la batterie d'accumulateurs. Si l'on songe qu'un sous-marin d'un type courant marche en plongée à une puissance maximum qui peut dépasser 1 500 kilowatts et a besoin d'une énergie totale de près de 4 000 kilowatts-heures à puissance réduite (150 à 200 kilowatts), on se rend compte de l'importance des batteries employées, dont le poids arrive à dépasser 150 tonnes. Le poids admissible est en général suffisant pour permettre d'utiliser des plaques à oxyde rapporté assez épaisses (4 à 5 mm.). L'encombrement est plutôt plus limité que le poids.

Les plaques sont montées dans des bacs en ébonite massive ou en gummite. Elles reposent le plus souvent sur des tasseaux, mais sont parfois suspendues par leurs crochets supérieurs appuyant sur deux rebords intérieurs du bac ; dans d'autres cas encore, les positives seules sont

ainsi suspendues et les négatives reposent sur le fond du bac par des pieds qu'elles portent à leur partie inférieure et qui sont entourés d'une gaine en ébonite pour éviter la réduction en plomb spongieux de la matière positive tombée au fond du bac. Entre les plaques, on dispose des séparateurs perforés en ébonite. Ces séparateurs peuvent être plans et à nervures verticales ou encore ondulés. On entoure souvent les deux faces des négatives d'une feuille mince de bois préalablement traité, dans le but d'éviter des dérivations par matière active qui, retenue par les séparateurs, formerait pont entre une positive et une négative voisines.

Afin d'assurer une étanchéité suffisante, le bac est fermé par un couvercle de même matière, le joint étant le plus souvent constitué par une couche d'un mastic fusible inattaquable dans lequel on a noyé un fil de plomb. En échauffant celui-ci par le passage d'un courant, on fond le mastic et on peut procéder aisément au démontage du couvercle. L'étanchéité des joints des bornes traversant le couvercle est obtenue à l'aide de rondelles de caoutchouc serrées par des rondelles de plomb et des écrous. Étant donné la grosseur des éléments et l'intensité élevée qui peut être demandée, on dispose au moins deux bornes (parfois jusqu'à 6 et 8) sur chacune des deux barrettes auxquelles sont soudées les positives d'une part et les négatives de l'autre.

Pratiquement, les éléments de sous-marins donnent une capacité d'environ 11 à 12 ampères-heures par kilogramme de poids total pour un régime de décharge en 10 heures et un peu plus de la moitié à la décharge en une heure. A la décharge en 10 heures, l'énergie massique ressort à environ 23 watts-heures par kilogramme et l'énergie volumique à environ 85 watts-heures par décimètre cube d'élément.

Applications diverses. — Parmi celles-ci, les batterie de télégraphie et de téléphonie sans fil méritent une mention spéciale par suite du développement pris ces dernières années par cette application. Pour le chauffage des filaments des lampes à trois électrodes, on emploie en général des batteries de 4 volts. Le montage des éléments ne diffère de celui des éléments de démarrage que par l'adoption de connexions plus légères, les intensités étant faibles. Les capacités auxquelles on arrive sont de 9 à 10 ampères-heures par kilogramme d'élément, au régime de décharge en dix heures.

La figure 60 représente une petite batterie Tudor « Radiobloc 2PDA3 » destinée au chauffage des filaments de lampes de T. S. F.

Elle comprend deux éléments montés dans un bac double en matière moulée d'une dimension en plan de 140 × 132 mm. et en hauteur de 170 mm. Sa capacité est de 40 ampères-heures en dix heures et de 60 ampères-heures à régime lent.

Les batteries de tension employées en T. S. F. ordinairement de 40 ou de 80 volts, n'ont besoin que d'une capacité relativement faible puisque les intensités n'atteignent en général que quelques milliampères par lampe. Aussi les



FIG. 60. — BATTERIE RADIOLBLOC
TUDOR 2 PDA 3.

capacités ne dépassent-elles guère 2 à 3 ampères-heures et sont-elles dans certains modèles d'une fraction d'ampère-heure.

Ces faibles capacités jointes à la tension relativement élevée obligent à prendre de grandes précautions pour l'isolement.

Une application importante des petits accumulateurs

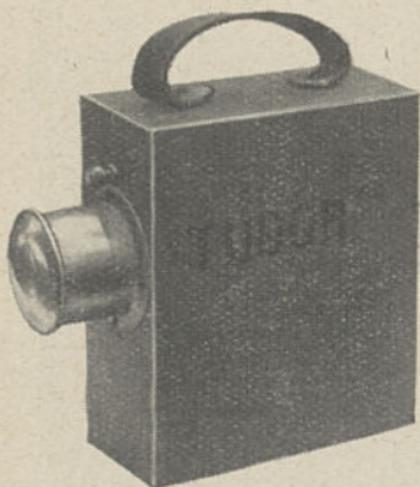


FIG. 61. — LANTERNE PORTATIVE
TUDOR.



FIG. 62. — ÉLÉMENT
TUDOR TCAV.

est celle des lampes de mines. L'emploi de la lampe électrique se généralise de plus en plus dans les mines. En général la lampe comprend un seul élément cylindrique, d'une capacité d'environ 10 ampères-heures à la décharge en 10 heures. Les deux électrodes, positive et négative, sont en général cylindriques et concentriques.

Signalons encore l'application des petits éléments aux fanaux et lanternes électriques. Une lanterne du type Tudor est représentée en figure 61. La boîte en bois, munie d'une poignée, de la lampe avec réflecteur et d'un interrupteur, renferme deux éléments qui peuvent assurer

un éclairage de 3 bougies pendant 18 heures environ. La lanterne complète pèse 3,75 kg. et a comme encombrement total 155×79 mm. en plan et 190 mm. en hauteur.

Pour certaines applications où l'on n'est pas limité par le poids, on a intérêt à employer des éléments à plaques robustes comme celles des éléments stationnaires. C'est

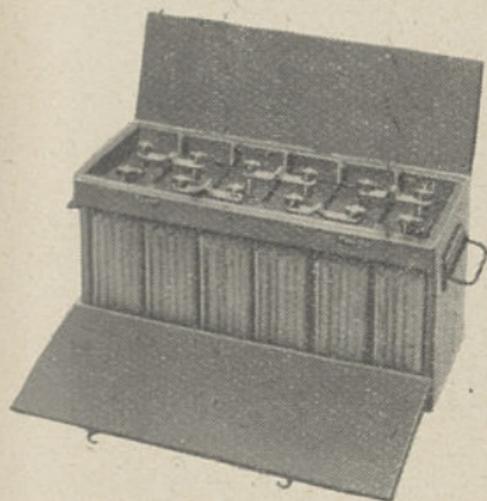


FIG. 63. — BATTERIE TUDOR
DE SIX ÉLÉMENTS TCVA.



FIG. 64. — ACCUPILE
TUDOR.

ainsi que pour les standards téléphoniques, la télégraphie, les petits éclairages domestiques, les batteries de secours, etc., on peut employer l'élément Tudor TCAV représenté en figure 62. Les positives à grande surface sont suspendues sur les négatives. Celles-ci du type à oxyde rapporté reposent sur le fond du bac en verre. L'élément fermé hermétiquement possède un bouchon perforé pour le dégagement des gaz. Le type TCAV3 donne 33 ampères-heures en 10 heures, et 60 ampères-heures au régime lent. Il pèse 6,5 kg. et a comme dimensions

95 × 130 mm. en surface et 192 mm. ou 215 mm. (suivant les bornes) en hauteur. La figure 63 se rapporte à une batterie de six éléments de ce type montés dans une caisse en bois à volet rabattable pour permettre de vérifier le niveau de l'électrolyte dans les éléments.

Signalons enfin les Accupiles Tudor dont l'emploi est indiqué dans toutes les applications ne nécessitant qu'un courant faible et une utilisation de plusieurs mois sans recharge. La figure 64 représente un tel élément qui, laissé au repos un an après sa charge, possède encore plus de 60 p. 100 de sa capacité sans être rechargé.

Batteries de traction. — Les applications des accumulateurs à la traction comptent parmi les plus anciennes et nombreuses ont été les exploitations de tramways à accumulateurs. Si le trolley, plus économique, les a fait presque complètement disparaître dans les villes, il n'en reste pas moins qu'ils peuvent devenir plus avantageux dans certains cas particuliers tels que l'exploitation de lignes assez longues et à faible trafic ainsi que l'utilisation d'un courant de nuit moins cher que celui de jour. Et ce que nous disons des tramways peut s'appliquer aussi dans certains cas, aux chemins de fer. On utilise également avec avantage les batteries d'accumulateurs sur les locomotives de mines et les locomotives de manœuvre. Dans ces applications de traction sur rails, canots électriques, éclairage de navires, on peut faire usage de plaques robustes et presque aussi lourdes que celles des batteries stationnaires, parce qu'en général, on n'est pas limité par le poids.

Les figures 65 et 66 représentent un groupe positif et un élément type TJA et TJB Tudor, éléments qui conviennent très bien dans ces cas. Les bacs sont en ébonite. Les plaques suspendues par leur partie supérieure, sont à grande surface pour les positives et à oxyde rapporté pour les négatives ; elles sont écartées par des sépa-

rateurs en bois spécialement traité. Les connexions entre éléments sont des lamelles de cuivre plombé électrolyti-

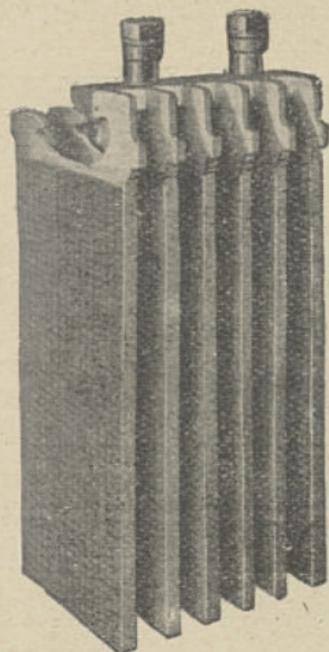


FIG. 65. — GROUPE POSITIF
TJA TUDOR.

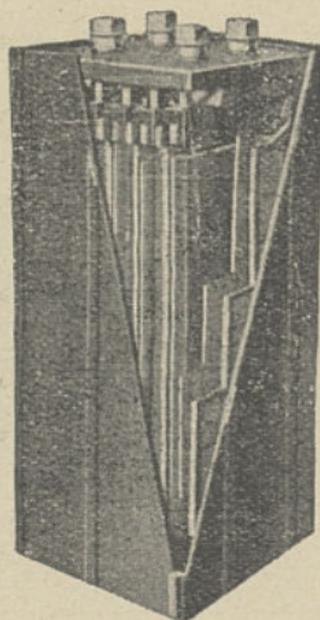


FIG. 66. — ÉLÉMENT TJB
TUDOR.

quement. L'élément TJA4 par exemple a les caractéristiques suivantes :

Capacité à la décharge en 10 heures ...	290 ampères-heure.
— — — 5 — ...	240 —
— — — 3 — ...	216 —
— — — 2 — ...	184 —
— — — 1 — ...	148 —

Poids total 48 kg.

Encombrement { Longueur 147 mm.
Largeur 210 mm.
Hauteur 539 mm.

La figure 67 représente une locomotive de manœuvre à voie normale. La batterie Tudor est renfermée dans deux

caissons dont les deux couvercles peuvent être soulevés ou basculés de façon à rendre faciles l'accès et la visite des éléments. En comparant pour ce genre d'applications les

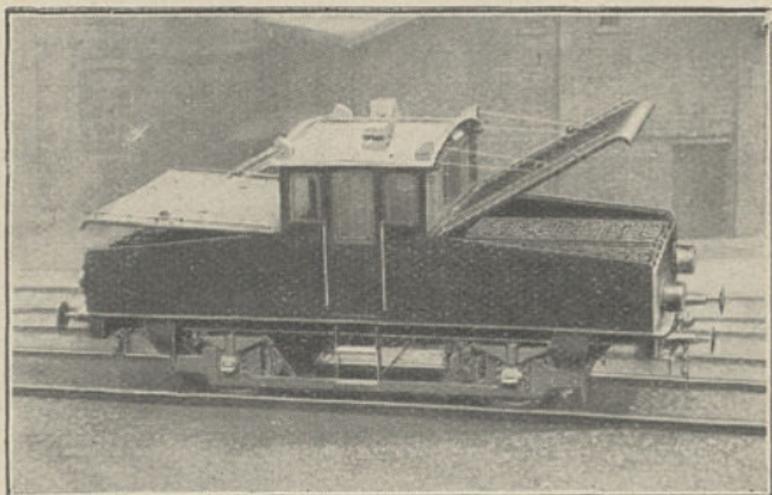


FIG. 67. — LOCOMOTIVE A ACCUMULATEURS (voie normale).

trois types de locomotives à vapeur, à essence et à accumulateurs, on trouve que cette dernière est la plus favorable. En supposant une exploitation dont les caractéristiques sont les suivantes :

Trafic journalier moyen	1 200 tonnes-kilomètre brutes.
Poids à remorquer	100 tonnes.
Vitesse en palier en charge ..	9 kilomètres à l'heure.
Distance totale à parcourir ..	20 km.
Rampe maxima	12 millimètres par mètre.
Durée des manœuvres	3 heures.
Durée totale du service	8 heures.
Coefficient de traction	8 kilogrammes par tonne.

On trouve pour le prix des locomotives :

Locomotive à vapeur	70 000 francs.
— à essence	80 000 —
— { à accumulateurs (sans la	
batterie)	80 000 —
— { batterie au plomb (plomb	
à 200 fr.).....	36 000 —

La comparaison des frais annuels d'exploitation est donnée dans le tableau de la page 178.

Dans l'exemple ci-dessus, la batterie de 80 éléments donne une tension moyenne de décharge de 150 volts et une capacité de 378 ampères-heure au régime de 3 heures. Elle pèse 7 500 kg. (y compris les caisses de groupement) et peut se charger sous 220 volts.

On utilise aussi comme locomotives à accumulateurs des locomotives avec treuil, des locomotives avec grue et des locomotives-plates-formes.

Dans les mines, la locomotive à accumulateurs rend également les plus grands services. Elle est plus économique que tous les autres systèmes, sauf la locomotive électrique à trolley. Ainsi dans une exploitation de mine, pour assurer un service de 1 200 tonnes-kilomètre utiles par jour, on peut compter pour le prix de revient de la tonne-kilomètre utile les prix suivants dans les différents cas, en supposant un coefficient de traction de 15 kg par tonne.

Traction animale. {	cheval attelé seul..	1,035 franc par tonne-km. utile.	
	chevaux attelés par deux.....	0,786	—
Locomotive à air comprimé ..		0,593	—
— à essence		0,512	—
— électrique à accumulateurs.		0,369	—
— — à trolley		0,349	—

Malgré le léger avantage économique de la locomotive à trolley, la locomotive à accumulateurs s'impose dans les mines grisouteuses. Dans les mines non grisouteuses,

	Locomotive à vapeur	Locomotive à essence	Locomotive à accumulateurs
Intérêt et amortissement.....	0,0924 . 70 000 = 6 468 f	0,1359 . 80 000 = 10 872 f	0,08718 . 80 000 = 6 974 f
Intérêt du prix de la batterie.....			= 2 160 f
Entretien de la batterie: Plaques.....			= 4 320 f
Eau, acide, divers..			= 1 080 f
Entretien de la partie mécanique.....	0,075 . 70 000 = 5 250 f	0,125 . 80 000 = 10 000 f	2 400 f
Graissage et nettoyage (huile à 240 f., graisse à 200 f. les 100 kg.)..	1 677 f	2 514 f	397 f
Salaire du conducteur (ou chauffeur, ou mécanicien).....	10 500 f	7 500 f	6 000 f
Charbon à 110 f. la tonne	22 000 f		
Eau à 0,25 f. le m ³	375 f		
Essence à 146 f. l'hl....		33 580 f	
Energie électrique à 0,2 f. le kw-heure ...			5 800 f
Total des dépenses annuelles.....	<u>46 270 f</u>	<u>64 466 f</u>	<u>29 431 f</u>
soit par tonne-kilomètre	0,12 f	0,179 f	0,081 f

la locomotive à trolley peut être employée dans les galeries principales à trafic intense ; mais la locomotive à accumulateurs est indispensable dans les galeries secondaires.

La figure 68 représente une telle locomotive. La batterie renfermée dans une caisse repose sur des rouleaux placés au-dessus du châssis.

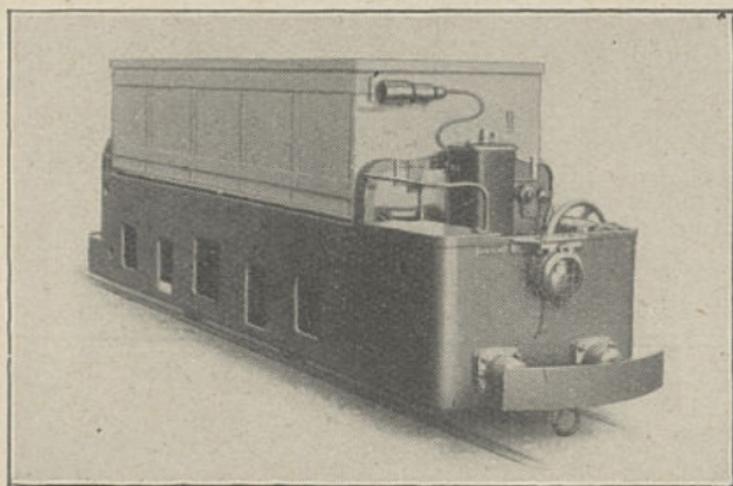


FIG. 68. — LOCOMOTIVE DE MINES, A ACCUMULATEURS.

La question se présente différemment pour la traction des automobiles : camions, autobus, tracteurs divers pour lesquels on ne peut admettre qu'un poids et un encombrement limités pour la batterie alors que celle-ci doit assurer un parcours minimum déterminé dans des conditions de consommation forcément supérieures à celles de la traction sur rails. L'accumulateur léger devient donc ici une nécessité, et l'accumulateur fer-nickel trouve alors son emploi à côté de l'accumulateur en plomb. Pour comparer ces deux types d'éléments, nous avons tracé en figure 69, les courbes de variation de l'énergie massique ou volu-

mique en fonction du temps de décharge en heures. Nous avons déjà parlé des courbes AA' et BB' relatives à des accumulateurs au plomb, plus ou moins légers. L'accumulateur au fer-nickel (type Edison) donne les résultats

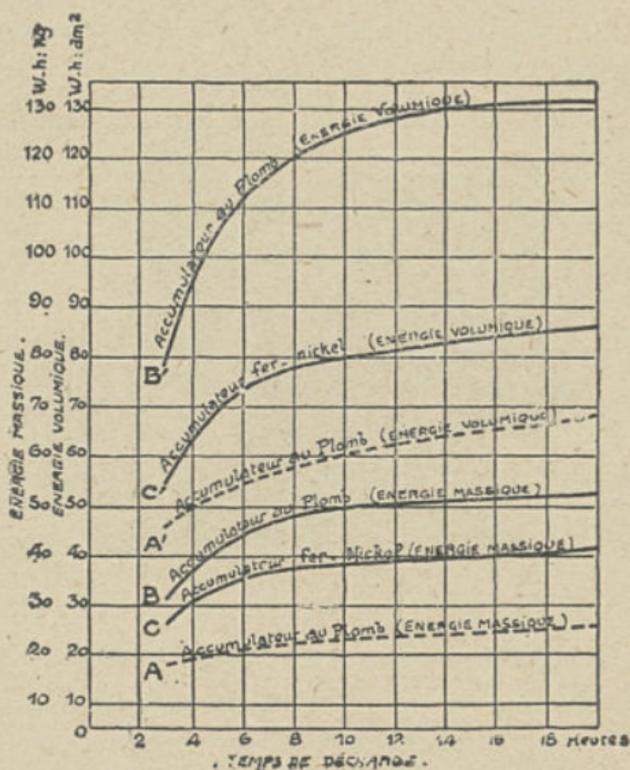


FIG. 69. — COURBE DES ÉNERGIES SPÉCIFIQUES (accu-mulateurs au plomb et accumulateurs fer-nickel).

des courbes C et C'. On voit d'abord que l'accumulateur au plomb permet de réaliser la batterie de traction la plus légère et la moins encombrante. Supposons un véhicule renfermant un poids de batterie égal aux 35 centièmes de son poids total, et consommant 80 watts-heures par tonne-kilomètre. La courbe de l'accumulateur fer-nickel nous montre qu'à la décharge en 8 heures, l'énergie massique

étant de 37,5 watts-heure par kilogramme, nous disposerons par tonne de véhicule d'une énergie de

$$37,5 \cdot 350 = 13125 \text{ watts-heure}$$

correspondant par conséquent à $13125 : 80 = 164 \text{ km}$ de parcours total, à la vitesse moyenne de $164 : 8 = 20 \text{ km.}$ à l'heure.

Un calcul semblable nous montre qu'avec l'accumulateur léger au plomb le parcours total sans recharge, à cette même vitesse moyenne de 20 km. par heure, peut varier de 83 à 219 km. suivant l'emploi de plaques plus ou moins légères. Encore ces derniers chiffres sont-ils augmentés de 32 à 25 % avec un véhicule ne consommant que 65 watts-heure par tonne-km. (résultat obtenu aux récents concours organisés par l'Union des syndicats d'électricité). Ces résultats prouvent que dans leur état actuel, les accumulateurs au plomb, comme l'accumulateur fer-nickel, permettent de résoudre le problème de la traction électrique des voitures de ville, camions, camionnettes et tracteurs divers (chariots d'usine, de gare, etc.).

Les parcours maxima nécessaires, sans recharge, se tiennent en général entre 50 km. pour les gros camions (de charge utile de 5 t. et au-dessus) et 80 km. pour les voitures de ville et camionnettes (charge utile 500 kg. et au-dessous). En rechargeant partiellement les batteries dans la journée, on augmente encore le parcours possible, et à égalité de parcours, on améliore le rendement et la durée des plaques. Un point important est d'assurer la charge convenable des batteries. Lorsqu'on recharge de nuit, il est très intéressant de pouvoir rendre cette charge automatique. On a quelquefois proposé d'utiliser un interrupteur coupant automatiquement le courant de charge lorsque la batterie atteint sa tension finale. Mais, comme le montre la courbe de la figure 27, la fin de la charge présentant un palier et la tension finale étant fonction de nombreux facteurs, le procédé ne présente aucune sécurité.

Cet inconvénient est évité avec l'interrupteur automatique Tudor qui entre en action lorsque la tension atteint 2,4 volts par élément, c'est-à-dire dans la région où la tension s'élève brusquement. Comme il a été constaté qu'à partir de cette tension de 2,4 volts, il faut sensiblement la même quantité d'électricité pour parfaire la charge, quelle

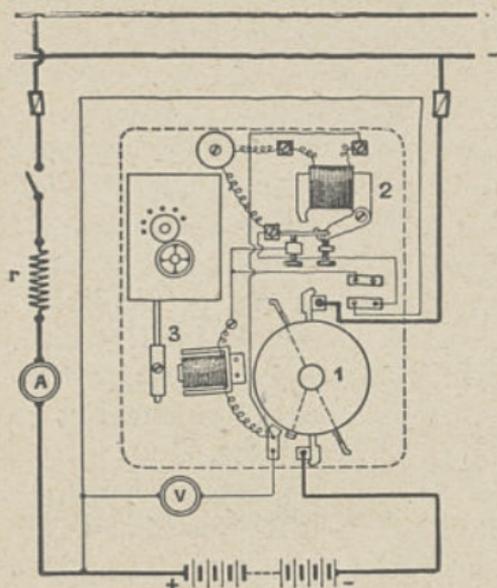


FIG. 70. — INTERRUPTEUR AUTOMATIQUE DE CHARGE TUDOR.

qu'ait été la décharge précédente, il suffit donc de faire usage d'un relais qui, à ce point, actionne un mécanisme déclanchant un interrupteur au bout d'un temps déterminé par l'expérience.

La figure 70 représente le dispositif. Avant la fermeture du circuit de charge, l'horloge doit être remontée. Dès que le courant de charge circule dans l'appareil, l'électro-aimant 3 qui est placé latéralement au pendule de l'horloge, reçoit du courant et retient alors ce pendule. Quand la tension atteint 2,4 volts par élément, l'armature du relais 2 est attirée, ce qui a pour conséquence d'interrompre le courant dans l'électro-aimant 3 et de libérer le pendule de l'horloge. Après l'écoulement du temps pour lequel l'horloge est réglée, celle-ci déclanche automatiquement l'interrupteur 1 et la charge est terminée.

La figure 71 représente un accumulateur Tudor type TF

pour électromobiles. Les plaques légères à oxyde rapporté sont montées dans des bacs en ébonite. Les connexions d'élément à élément sont des lamelles flexibles en cuivre plombé électrolytiquement.

Un élément du type TF à 7 positives a, en service, une capacité de :

220	ampères-heure	au régime de décharge	en 10 heures.	
196	—	—	—	5 —
175	—	—	—	3 —

Son poids total est de 15,4 kg et son encombrement de 119 × 151 mm. en plan et de 321 mm. en hauteur.

Les courbes de la figure 72 indiquent les variations de capacité, de tension et de densité fin décharge pour cet élément déchargeant à différentes intensités.

Par suite de sa tension plus variable et de sa résistance intérieure plus élevée, l'accumulateur fer-nickel présente sur l'accumulateur au plomb certains inconvénients techniques, tels que vitesse plus variable au cours de la décharge, et aussi vitesse diminuant plus rapidement en fonction du pourcentage des rampes. Au point de vue économique, l'accumulateur fer-nickel est également en état d'infériorité sur l'accumulateur au plomb.

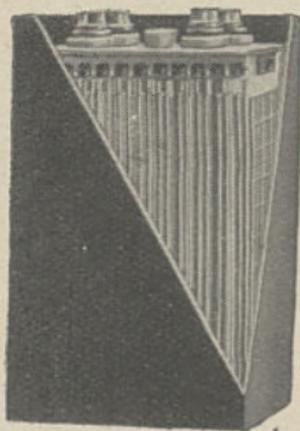


FIG. 71.— ACCUMULATEUR
TF TUDOR
POUR ÉLECTROMOBILES.

Au cours du plomb de 300 fr. les 100 kg., les éléments de traction montés avec des plaques de 3 à 4 mm d'épaisseur coûtent entre 0,60 et 0,70 franc l'ampère-heure au régime de décharge en 10 heures. Le prix moyen de 0,65 l'ampère-heure en 10 heures correspond environ à 0,74

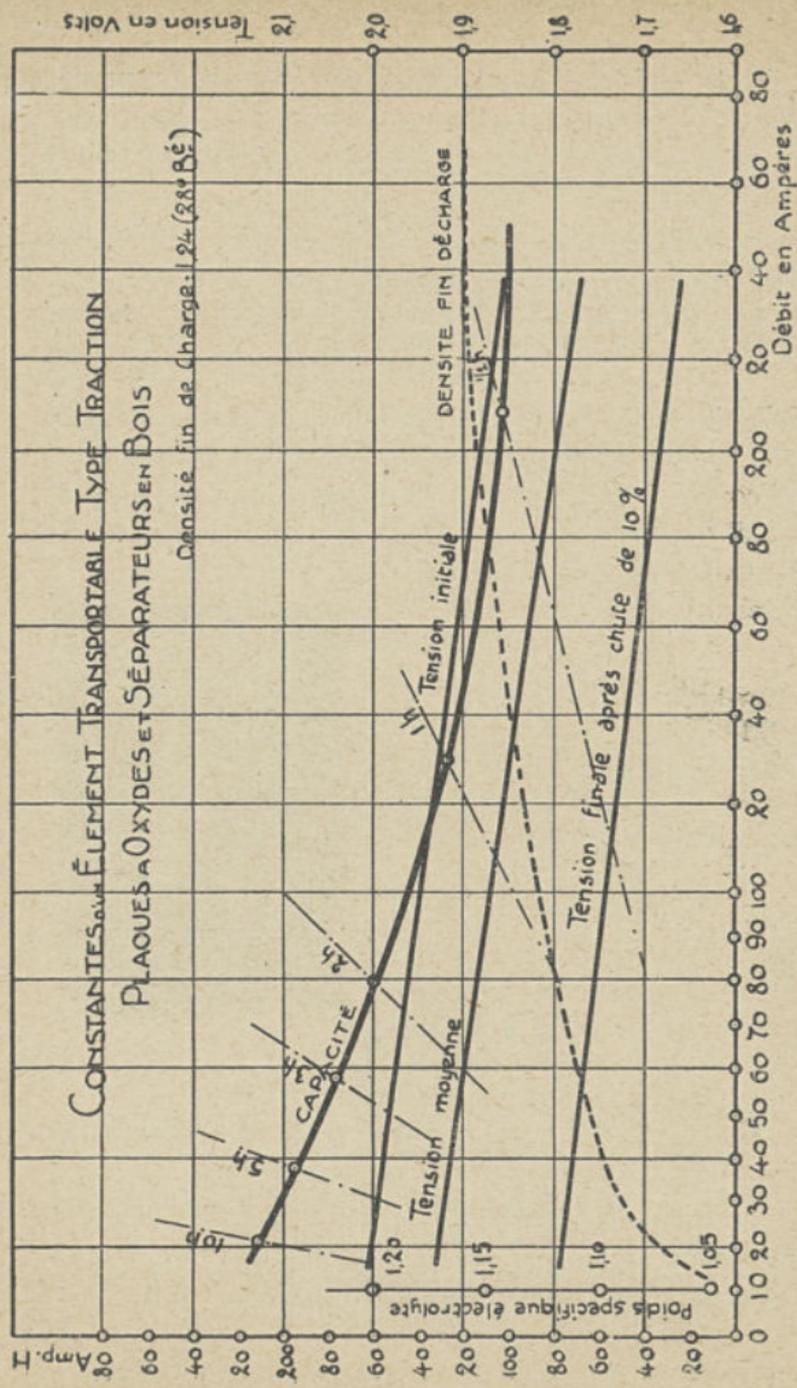


FIG. 72. — COURBES CARACTÉRISTIQUES D'UN ACCUMULATEUR TF, TUDOR.

l'ampère-heure à la décharge en 5 heures soit, à $\frac{0,74}{1,95} = 0,38$ franc le watt-heure à ce même régime de 5 heures.

Avec l'accumulateur fer-nickel, le watt-heure coûte environ 1 fr. Cette question de prix handicape très sérieusement ce type d'accumulateurs.

Pour un camion consommant 80 watts-heures par tonne-kilomètre et ayant une batterie capable de fournir un parcours de 80 km, on voit donc qu'une batterie au plomb coûterait environ $0,38 \times 80 \times 80 = 2\,432$ fr. par tonne de poids total de véhicule et que la batterie fer-nickel coûterait environ $1 \times 80 \times 80 = 6\,400$ fr. par tonne de camion.

Même en supposant que dans ce dernier cas, il n'y ait aucune dépense d'entretien, ce qui n'est pas, car il faut de temps en temps changer l'électrolyte, remettre souvent de l'eau distillée, et en admettant une durée garantie de 5 ans, on arrive à une dépense annuelle d'intérêt (à 6 %) et d'amortissement de $6\,400 \times 0,237 = 1\,517$ fr. par tonne. Si l'on compte pour le camion un parcours moyen de 60 km. par jour pendant 300 jours, soit annuellement 18 000 km. on arrive ainsi à une dépense de 0,084 franc par tonne-kilomètre.

Or, cette dépense seule est déjà sensiblement supérieure aux dépenses totales d'entretien que nécessite le remplacement des plaques de l'accumulateur au plomb.

Le rendement inférieur de l'accumulateur fer-nickel se traduit, d'autre part, par une dépense supplémentaire d'environ 2 centimes par tonne-kilomètre. On comprend cependant que dans certains cas, un particulier mettant au second plan les considérations économiques porte son choix sur une batterie qui évite le souci du remplacement des plaques. Cet avantage de l'accumulateur fer-nickel, on a réussi à l'obtenir depuis quelques années avec une

variante de l'accumulateur au plomb, l'accumulateur Ironclad dont nous allons dire quelques mots pour terminer.

L'ACCUMULATEUR IRONCLAD

Grâce à une construction particulière de l'accumulateur au plomb, on est parvenu à obtenir une électrode positive qui a une durée comparable à celle des accumulateurs fer-nickel.

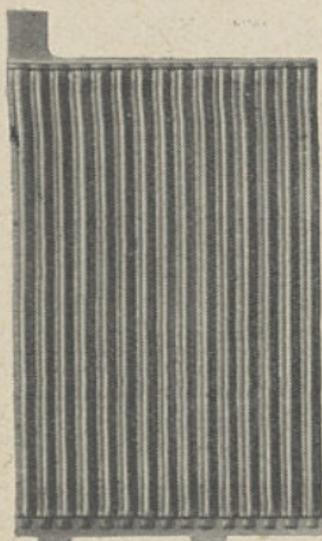


FIG. 73. — PLAQUE POSITIVE TUDOR-IRONCLAD.

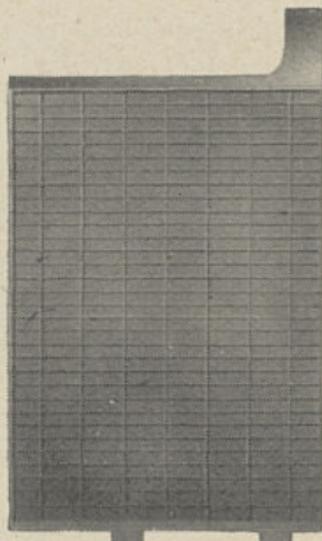


FIG. 74. — PLAQUE NÉGATIVE TUDOR-IRONCLAD.

Comme le montre la figure 73, la positive comprend une série de tubes en ébonite possédant sur deux génératrices opposées (voir la figure 75), deux nervures verticales qui assurent l'écartement en s'appuyant sur les séparateurs en bois appliqués sur les négatives. Entre ces génératrices, les tubes présentent des fentes extrêmement fines et rapprochées. Ces tubes sont remplis de

la matière active et d'un conducteur central, tous les conducteurs étant soudés à une barrette supérieure et à une

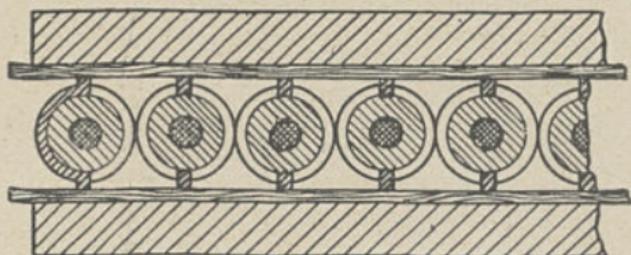


FIG. 75. — COUPE DE PLAQUES TUDOR-IRONCLAD.

barrette inférieure. La négative (figure 74) ne présente pas d'autre particularité que d'avoir la partie supérieure de son cadre entourée d'un ruban de caoutchouc vulcanisé pour éviter la réduction de la matière active qui s'y dépose. La figure 76 montre un élément monté avec parties coupées.

Une batterie Ironclad donne à égalité de poids et d'encombrement, une énergie comparable à celle des accumulateurs au plomb (courbes AA' de la figure 69). Elle coûte à égalité d'énergie, plus cher qu'une batterie au plomb, mais bien moins cher qu'une batterie fer-nickel. Comme elle a, d'autre part, une durée d'électrodes comparable à celle des accumulateurs fer-nickel, on comprend le développement pris actuellement par la batterie Ironclad particulièrement aux États-Unis et en Angleterre.

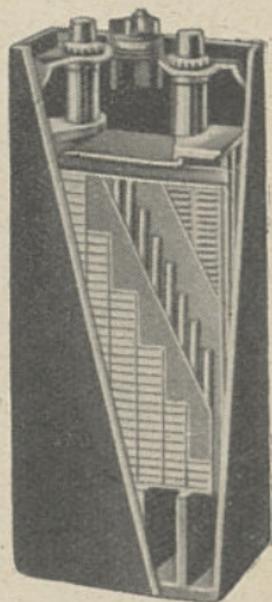


FIG. 76. — ÉLÉMENT TUDOR-IRONCLAD.

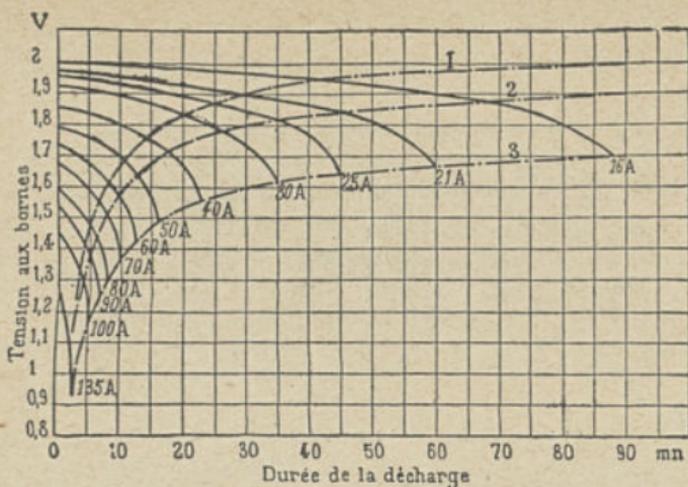


FIG. 77.

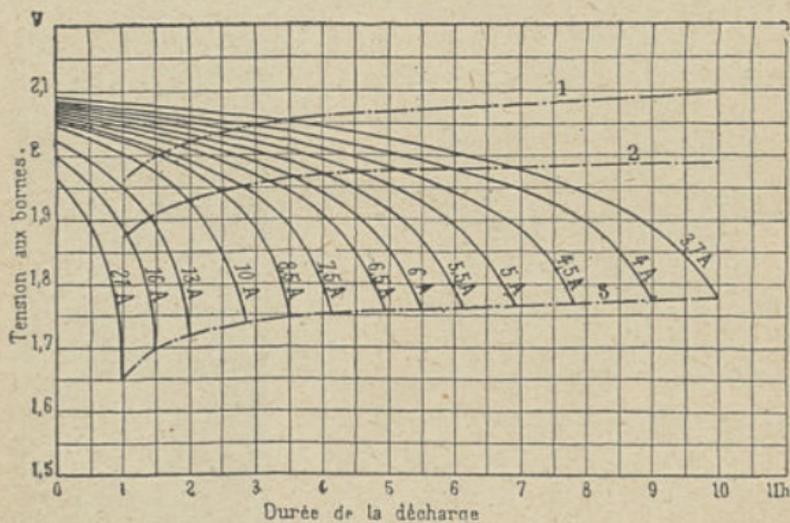


FIG. 78.

Les figures 77 et 78 représentent l'allure des courbes de décharge à différents courants de décharge, ceux-ci étant rapportés à une positive Tudor-Ironclad du type IA. Les tensions initiale, moyenne et finale sont respectivement indiquées par les courbes 1, 2 et 3.

La figure 79 donne, pour cette même plaque (positive Tudor-Ironclad du type IA) la variation de la capacité en fonction de la durée de la décharge.

Dans la figure 80 (p. 190) on a représenté les principales courbes caractéristiques relatives à la charge complète, en

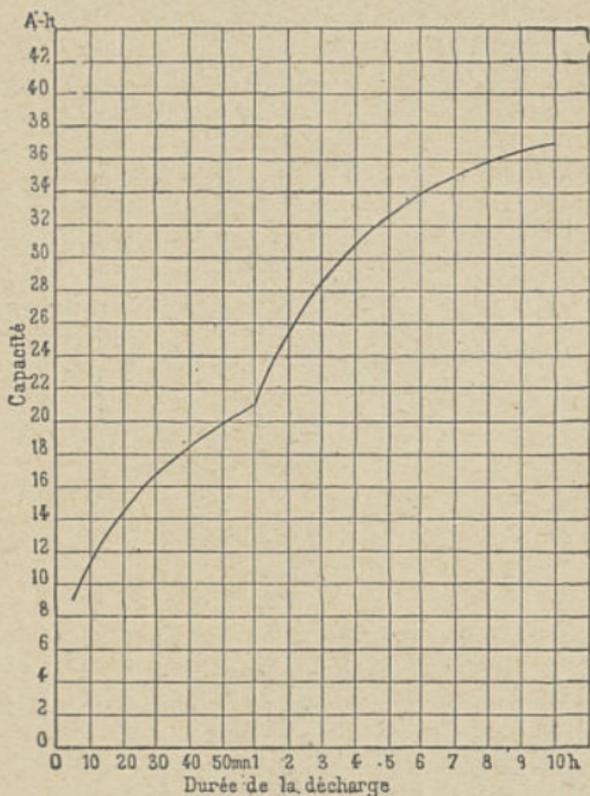


FIG. 79.

5,75 heures, d'un élément IAE4 ayant débité toute sa capacité (135 amp.-heure au régime de 5 heures) et chargé sous tension constante de 2,53 volts avec résistance additionnelle de 0,00535 ohm. La courbe 1 se rapporte à la quantité d'électricité, 2 à la température, 3 à la tension, 4 à la densité de l'électrolyte et 5 à l'intensité de courant.

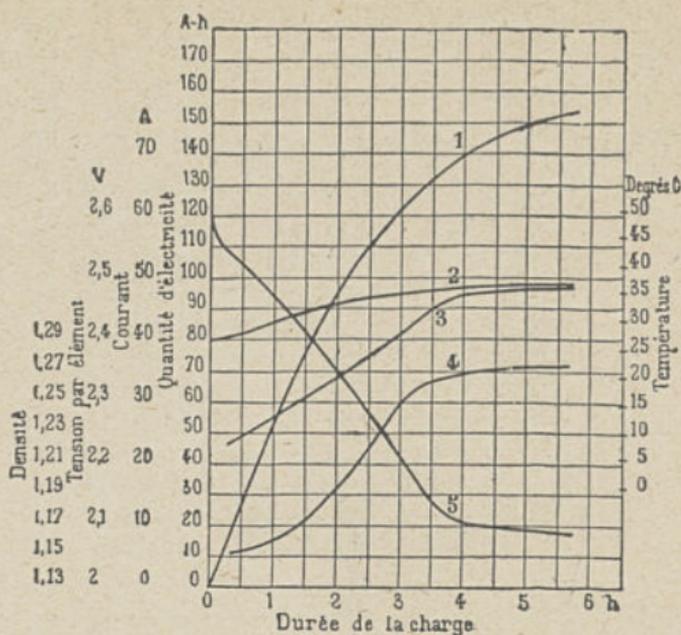


FIG. 80.

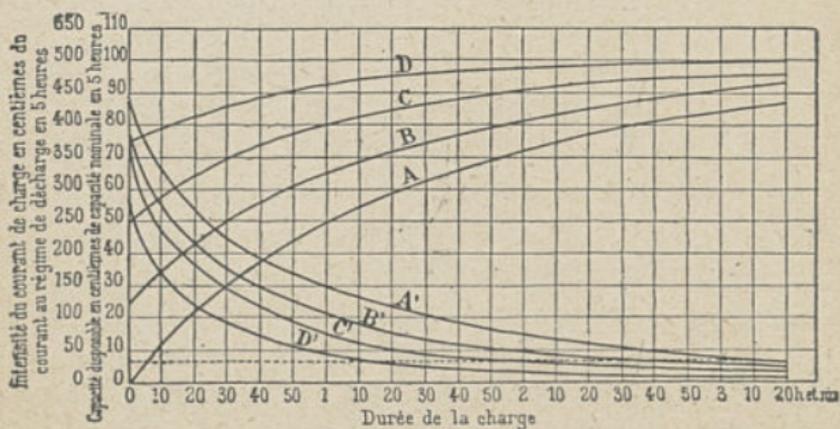
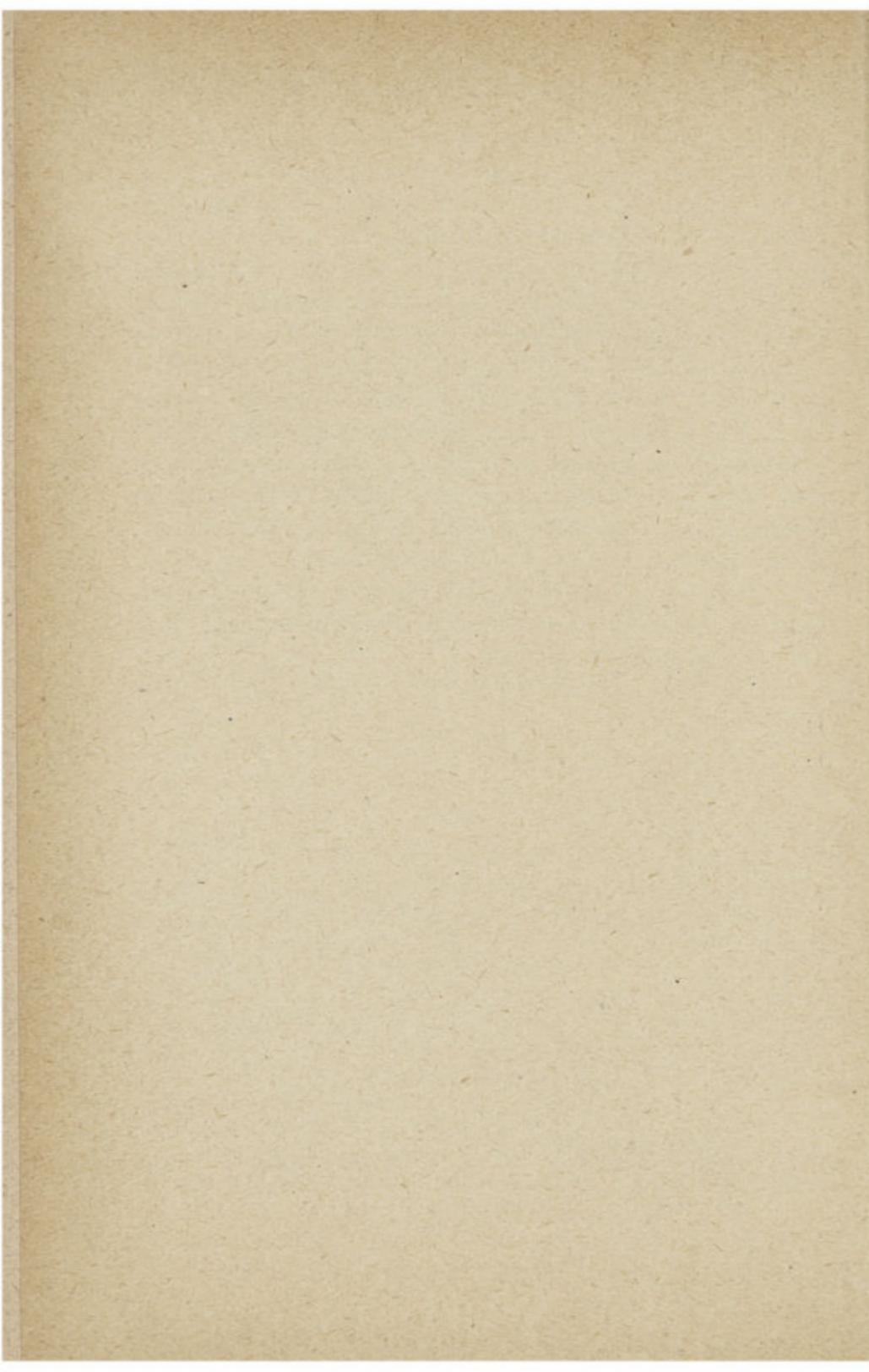


FIG. 81.

L'aptitude des éléments Ironclad à la recharge partielle rapide, ce qu'on appelle le biberonnage, est montrée par la figure 81. Les courbes A'B'C'D' expriment la variation de l'intensité du courant de charge, en centièmes de l'intensité du courant de décharge en 5 heures, pour un élément chargé sous tension constante de 2,30 volts, après avoir débité 100 pour 100 de sa capacité en 5 heures (courbe A'), 75 pour 100 (courbe B'), 50 pour 100 (courbe C') et 25 pour 100 (courbe D'). Les courbes A, B, C, D se rapportent aux capacités disponibles correspondantes exprimées en pour 100 de la capacité en 5 heures. On voit, par exemple, qu'un élément complètement déchargé peut, après une seule heure de biberonnage, avoir récupéré 50 pour 100 de sa capacité.

Toutes ces courbes font bien ressortir les qualités que possède l'accumulateur Ironclad particulièrement dans les applications à la traction



BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- Gaston PLANTÉ : *Recherches sur l'électricité*. La lumière électrique, 1883.
- E. REYNIER : *Piles électriques et accumulateurs*. Paris, Librairie centrale des Sciences, 1884.
- A. NIAUDET : *Traité élémentaire de la pile électrique*. Paris, Librairie polytechnique Baudry et Cie, 1885.
- C. FABRY : *Piles électriques*. Paris, Gauthier-Villars, Masson et Cie, 1896.
- J. A. MONTPELLIER : *Les accumulateurs électriques*. Paris, A. Grelot, 1896.
- F. LOPPÉ : *Les accumulateurs électriques*. Paris, Gauthier-Villars, Masson et Cie, 3^e édition, 1910.
- CACHEUX : *Manuel pratique des accumulateurs électriques*. Paris, Bernard Tignol, 1901.
- F. DOLESÁLEK : *La théorie de l'accumulateur au plomb*, traduit par C. LIAGRE. Paris, Librairie polytechnique C. Béranger, 1902.
- L. JUMAU : *Les accumulateurs électriques*. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1904.
- LAMAR LYNDON : *L'accumulateur électrique et ses applications industrielles*, traduit par G. DE VAUBLANC. Paris, Librairie polytechnique C. Béranger, 1905.
- M. HENNETON : *Contribution à l'étude théorique des accumulateurs électriques*. Bulletin de la Société industrielle du Nord de la France, 1905.
- A. BERTHIER : *Les piles sèches et leurs applications*. Paris, Librairie générale scientifique et industrielle H. Desforges, 1905.

- A. BERTHIER : *Les piles à gaz et les accumulateurs légers*. Paris, Librairie générale scientifique et industrielle H. Desforges, 1905.
- L. JUMAU : *État actuel de l'industrie des accumulateurs*. Bulletin de la Société française de Physique, 1905.
- F. GRÜNWARD : *Manuel de la fabrication des accumulateurs*, traduit par P. GRÉGOIRE. Paris, Librairie générale scientifique et industrielle H. Desforges, 1906.
- J.-A. MONTPELLIER : *Les accumulateurs et les piles électriques*. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1906.
- L. JUMAU : *Les accumulateurs électriques*. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 2^e édition, 1907.
- G. ROSSET : *L'accumulateur au plomb ordinaire et allotropique*. Paris, Librairie polytechnique C. Béranger, 1908.
- F. LOPPÉ : *Emploi des accumulateurs*. Paris, L. Geisler, 1909.
- G. PAILLARD : *Les accumulateurs électriques*, L. Gesler, 1911.
- P. GADOT : *Notions sur les accumulateurs électriques*. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1913.
- L. JUMAU : *Étude résumée des accumulateurs électriques*. Paris, Dunod, 1919.
- L. MICHEL : *Les piles électriques*. Paris, Gauthier-Villars, 1923.
- A. SOULIER : *Les accumulateurs électriques*. Paris, Garnier frères, 1923.
- L. JUMAU : *Étude résumée des accumulateurs électriques*. Paris, Dunod, 2^e édition, 1924.
- C. FÉRY, C. CHENEVAU et G. PAILLARD : *Piles primaires et accumulateurs*. Encyclopédie d'électricité industrielle, 1925.
-

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE.....

PREMIÈRE PARTIE

Piles hydroélectriques

CHAPITRE PREMIER

Théorie et technique des piles 3

Historique, 3.

Principe d'une pile hydroélectrique 4

Théorie des piles 6

Etude thermodynamique, 6. — Les piles et la théorie des ions, 9. — Couplage des piles, 15. — Puissance et rendement des piles, 16. — Mesure de la force électromotrice et de la résistance intérieure d'une pile, 18. — Conditions de réalisation d'une bonne pile (*force électromotrice, capacité massique, coefficient d'utilisation des matières actives, actions locales, prix de revient de l'énergie électrique fournie par les piles*), 18.

CHAPITRE II

Description et applications des piles 27

Description des principales piles 27

Piles sans dépolarisant, 27. — Piles à dépolarisant solide (*Pile de Lalande et Chaperon, pile Leclanché*), 29. — Piles à dépolarisant liquide (*Pile au bichro-*

mate, Pile Daniell, Pile Callaud), 37. — Piles diverses, 41. — Piles étalons, 46.

Applications des piles	48
------------------------------	----

DEUXIÈME PARTIE

Accumulateurs électriques

CHAPITRE PREMIER

Théorie de l'accumulateur au plomb	53
---	-----------

Historique, 53. — Etude chimique, 53. — Etude thermodynamique, 54. — Théorie des ions appliquée à l'accumulateur, 55.

CHAPITRE II

Étude technique de l'accumulateur au plomb	56
---	-----------

Force électromotrice	56
----------------------------	----

Résistance intérieure	59
-----------------------------	----

Différence de potentiel ou tension aux bornes	60
--	----

Capacité	65
----------------	----

Influence de l'intensité de décharge, 66. — Influence de la matière active, de sa porosité et de son état moléculaire, 67. — Influence de la concentration de l'acide sulfurique, 70. — Phénomènes de diffusion et courants de concentration, 73. — Influence de la température, 73.

Durée des plaques	74
-------------------------	----

Plaques positives, 74. — Plaques négatives, 78.

Rendement	81
-----------------	----

Actions locales, 81. — Rendement en quantité, 84. — Rendement en énergie, 85. — Causes de la perte d'énergie, 86.

CHAPITRE III

Accumulateurs divers 88

Accumulateurs à électrolyte d'acide sulfurique, 88. — Accumulateurs à gaz, 90. — Accumulateurs à électrolyte alcalin, 91. — Accumulateurs à électrolyte invariable, 94. — Accumulateurs aux halogènes, 95. — Considérations générales sur les accumulateurs, 98.

CHAPITRE IV

Description des accumulateurs au plomb 101**Description des plaques** 101

Formes principales des plaques à grande surface et des plaques mixtes, 101. — Formes principales des plaques à oxyde rapporté, 102.

Fabrication des plaques 104

Coulée, 104. — Travail mécanique des plaques, 106. — Empâtage, 107. — Formation des plaques à oxyde rapporté, 108. — Formation des plaques à grande surface, 109.

Montage des accumulateurs 111

Bacs, 111. — Montage des plaques, 114. — Séparateurs, 116. — Eléments à électrolyte immobilisé, 117. — Fermeture des éléments, 118. — Connexion des plaques entre elles, 119.

CHAPITRE V

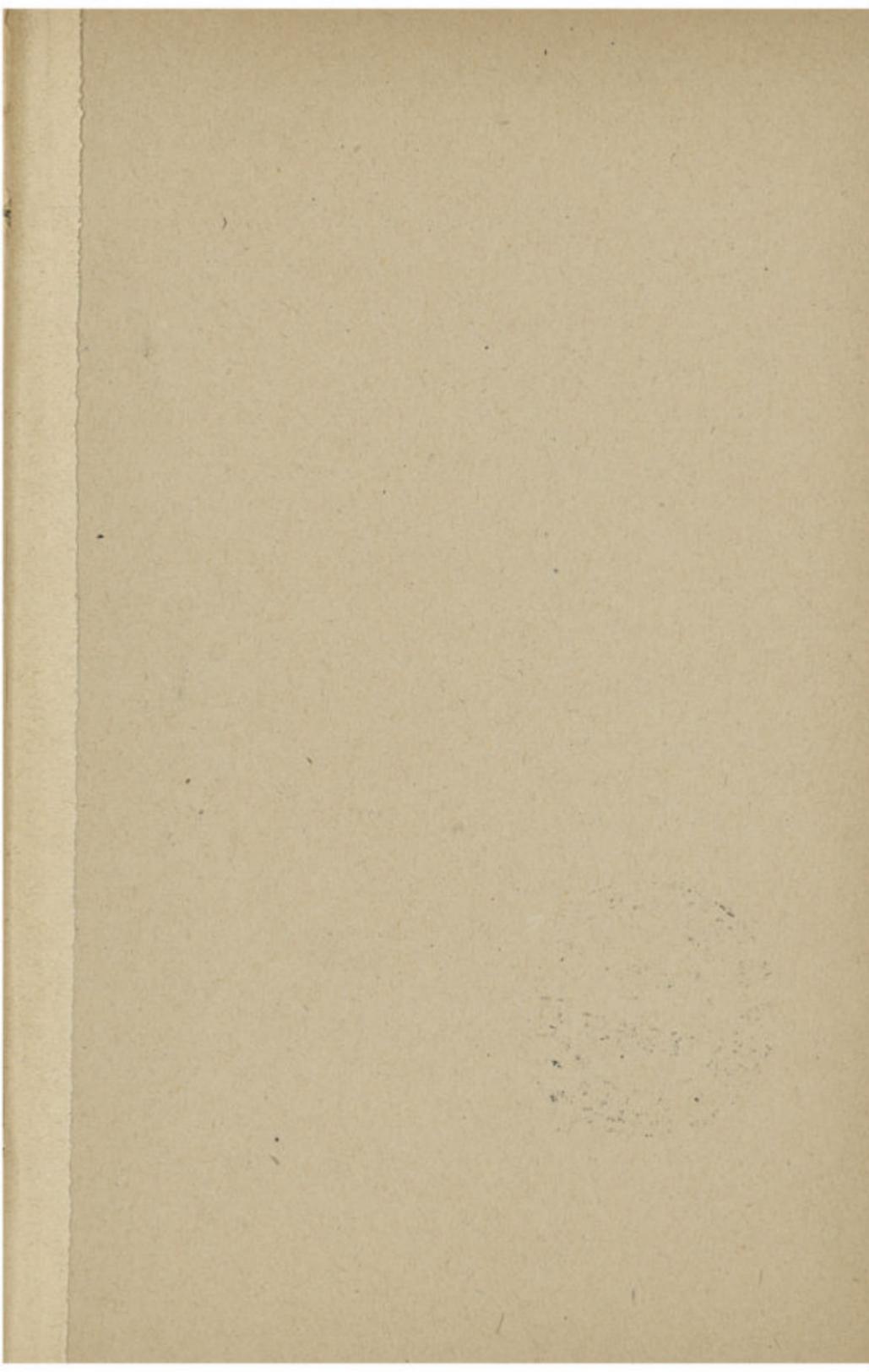
L'accumulateur fer-nickel 122

Théorie, 122. — Description de l'accumulateur Edison, 124.

CHAPITRE VI

Les accumulateurs dans leurs applications	129
Batteries stationnaires	130
Emploi des batteries dans les stations centrales, 131. — Batteries dans les installations particulières, 133. — Emploi divers des batteries, 134. — Calcul d'une batterie stationnaire, 135. — Choix des élé- ments stationnaires, 136. — Installation d'une bat- terie, 140. — Mise en service et exploitation d'une batterie, 143. — Entretien d'une batterie, 146. — Charge des batteries stationnaires, 151. — Charge avec survolteurs, 154. — Charge des batteries par parties, 156. — Batteries-tampons, 158. — Batte- ries-tampons avec survolteurs, 160.	
Batteries transportables	163
Eclairage des trains, 165. — Démarrage des voitures automobiles, 167. — Navigation sous-marine, 169. — Batteries de traction, 174.	
L'accumulateur Ironclad	186
BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE	193





Гр. № 11 164999

