

## TP – La chimie d'un accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par le français Gaston Planté. Cette technologie robuste représente aujourd'hui 99 % en tonnage des batteries utilisées dans l'automobile et constitue la principale utilisation du plomb. Ce dernier est également un élément toxique pour l'homme (provoquant le saturnisme) ainsi qu'un contaminant pour l'environnement dès les faibles doses. Aujourd'hui, des méthodes de recyclage de ces batteries usées permettent la récupération des matériaux constituant l'accumulateur et ainsi 55 % de la production mondiale de plomb est issu de matière recyclée. Plus récemment, une méthode alternative au recyclage des accumulateurs au plomb a émergé. Il s'agit de la régénération d'accumulateurs pour leur réutilisation sans démantèlement. Ces procédés sont connus sous le nom de « désulfatation » et visent l'augmentation de la durée d'usage de ces accumulateurs<sup>1</sup>. Nous nous proposons ici d'étudier la chimie d'un accumulateur au plomb ainsi qu'une méthode chimique de désulfatation.

### I. Fonctionnement de l'accumulateur au plomb – questions préliminaires

La demi-pile 1 contient une électrode de dioxyde de plomb solide  $\text{PbO}_2$  déposé sur une grille de plomb  $\text{Pb}$  plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration  $c$  égale à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ . La demi-pile 2 contient une électrode de plomb métallique au contact de la solution d'acide sulfurique précédente. Les 2 compartiments de l'accumulateur ne sont pas séparés.

#### Question 1 : Représentez schématiquement l'accumulateur

Lors de la décharge, le dioxyde de plomb de la demi-pile 1 se réduit en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et le plomb métallique de la demi-pile 2 s'oxyde en ions  $\text{Pb}^{2+}$  produisant ainsi de l'énergie électrique. Ces ions  $\text{Pb}^{2+}$  au contact de la solution d'acide sulfurique forment le sulfate de plomb très peu soluble qui se dépose sur les électrodes.

#### Question 2 : Ecrire l'équation bilan de la réaction de précipitation

Pendant la recharge, la concentration en ion  $\text{Pb}^{2+}$  diminue car celui-ci est consommé par le processus de charge pour reformer du Plomb ( $\text{Pb}$ ) sur l'anode et de l'oxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) sur la cathode. Ainsi, l'électrolyte n'est plus saturé en ions  $\text{Pb}^{2+}$ , et par la suite les cristaux de sulfate de plomb sont dissous. Une batterie parfaitement chargée ne présente donc plus de sulfate de plomb. **On dit qu'il y a sulfatation lorsqu'il devient impossible de dissoudre le sulfate de plomb par une charge normale des batteries.** Le phénomène de sulfatation est problématique. En effet, le sulfate de plomb se présente sous la forme de cristaux solides qui viennent s'agréger au niveau des électrodes. Ce phénomène se développe au cours des cycles de charge/décharge, et s'amplifie d'autant plus que la décharge est profonde. A terme, une couche isolante de sulfate de plomb apparaît et empêche les réactions chimiques de se produire. L'accumulateur voit sa capacité fortement diminuer, et à terme devient inutilisable.

Il est alors nécessaire de régénérer l'accumulateur afin de prolonger son utilisation. Nous allons ici étudier une méthode chimique de désulfatation.

---

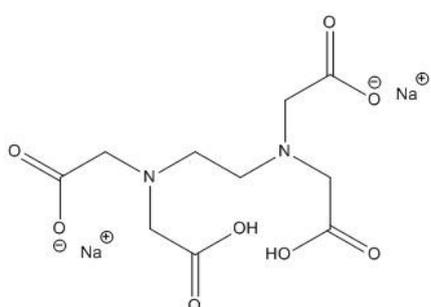
<sup>1</sup> ADEME (2011), État de l'art des technologies de désulfatation des accumulateurs au plomb, disponible à l'adresse <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=83345&p1=00&p2=00&ref=17597>

**Fiche de sécurité relative au plomb**

 GHS08 Danger pour la santé	 GHS07 Nocif / irritant	 GHS05 Corrosif	 GHS09 Dangereux pour l'environnement	 GHS03 Comburant
Toxicité aiguë par voie orale, par inhalation, Danger d'effets cumulatifs, Toxique pour la reproduction	Lésions oculaires graves		Dangereux pour l'environnement aquatique, toxicité chronique : très toxique	Comburant

**⚠ Le plomb étant très toxique par ingestion, bien se laver les mains en cas de contact avec la peau. Toutes les solutions contenant du plomb seront transvasées dans un bidon de récupération prévu à cet effet.**

**II. Dosage d'une solution de nitrate de Plomb par complexométrie**



Le sel disodique de l'acide éthylène diammine tétra-acétique (EDTA, symbolisé par  $Y^{2-}$ ,  $2 Na^+$ , figure 1) forme des complexes du type  $MY^{(2-n)-}$  avec de nombreux métaux ( $M^{n+}$ ). Cette réaction n'est pas une réaction ionique, une mole d'EDTA complexe une mole d'ion métallique quelle que soit sa charge.

Figure 1 : Structure de l'EDTA

**Question 3 :** Ecrire l'équation bilan de la complexation de  $Pb^{2+}$  par l'EDTA

**Question 4 :** Exprimez la relation entre la concentration de la solution d'EDTA, le volume équivalent, la concentration et le volume de la prise d'essai de nitrate de plomb. Sachant que la concentration de la solution de  $Pb^{2+}$  est d'environ  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , calculer le volume équivalent théorique attendu.

**Mode opératoire**

- Introduire une prise d'essai de 10,00 mL de la solution de nitrate de plomb à doser dans un erlenmeyer. Ajouter 3 à 4 spatules d'hexaméthylènetétramine.
- Ajouter 2 gouttes d'indicateur orangé de xylénol et titrer avec la solution d'EDTA jusqu'au virage du violet/rouge au jaune persistant (la couleur doit persister au moins une minute). Faire deux dosages précis.

**Question 5 :** En déduire les concentrations molaire et massique (exprimée en grammes de plomb par litre de solution) moyennes de la solution de  $Pb^{2+}$ .

### III. Précipitation d'une solution de nitrate de Plomb par l'acide sulfurique

**Question 6 :** Une prise d'essai de 10,00 mL de la solution de nitrate de plomb précédemment dosée est précipitée par addition d'acide sulfurique 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Calculer le volume d'acide sulfurique nécessaire à la précipitation de l'intégralité du plomb (la réaction sera considérée comme totale).

**Question 7 :** Calculer la masse théorique de sulfate de plomb récupérable.

#### Mode opératoire

- Préparer par dilution 50,00 mL d'une solution à 0,1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à partir d'une solution mère à 1 mol L<sup>-1</sup>.
- Introduire 10,00 mL de la solution de nitrate de plomb dans un erlenmeyer et y ajouter 10 mL d'eau permutée.
- Sous agitation manuelle, verser à l'aide d'une burette le volume nécessaire d'acide sulfurique 0,1 mol L<sup>-1</sup> dans l'erlenmeyer afin de précipiter tout le plomb.
- Filtrer le précipité sur filtre plissé avec un entonnoir. Le filtre sera préalablement taré. Sécher le précipité à l'étuve (minimum 30 minutes), puis mesurer sa masse après séchage.
- Calculer le rendement de récupération.

**Question 8 :** En réalité, cette réaction de précipitation n'est pas totale mais équilibrée. Ecrire la réaction d'équilibre de dissolution du sulfate de plomb dans l'eau.

**Question 9 :** Sa constante d'équilibre de solubilité s'écrit de la manière suivante :

$$K_S = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,58 \cdot 10^{-8}.$$

Sachant qu'à l'équilibre de solubilité dans l'eau pure  $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ , calculer la solubilité du sulfate de plomb en mol L<sup>-1</sup>, puis en g L<sup>-1</sup>.

**Question 10 :** Dans le cas de la récupération de plomb à partir de vieilles batteries, la valeur limite de concentration pour les rejets de plomb est de 3 mg m<sup>-3</sup>. D'après les résultats obtenus à la question 9, la norme de rejet est elle respectée dans votre cas ?

### IV. Désulfatation d'un accumulateur

#### Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai une demi spatule de sulfate de plomb synthétisé et ajouter de l'eau permutée (jusqu'au tiers du tube). Agitez et observez.
- Introduire environ 10 mL de la solution d'EDTA à 0,1 mol L<sup>-1</sup> dans le tube à essai. Agitez et observez.

**Question 11 :** Expliquez vos observations avant et après l'ajout d'EDTA et proposez un protocole succinct de régénération d'un accumulateur au plomb sulfaté.

### Données physico chimiques

Masses molaire de quelques éléments ( g.mol<sup>-1</sup>): Pb : 207,2 S : 32 O : 16 N : 14 H : 1