



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

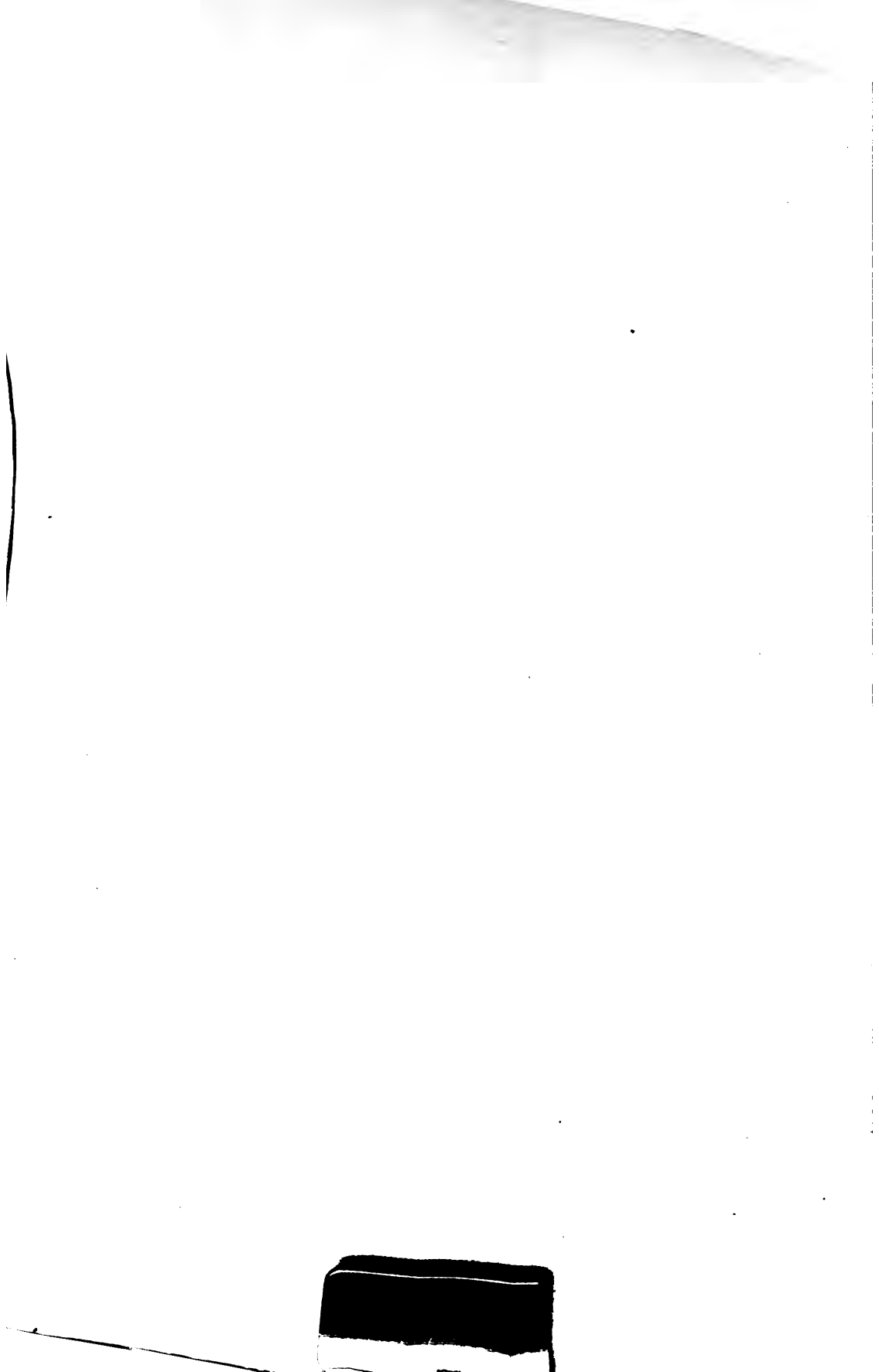
Nous vous demandons également de:

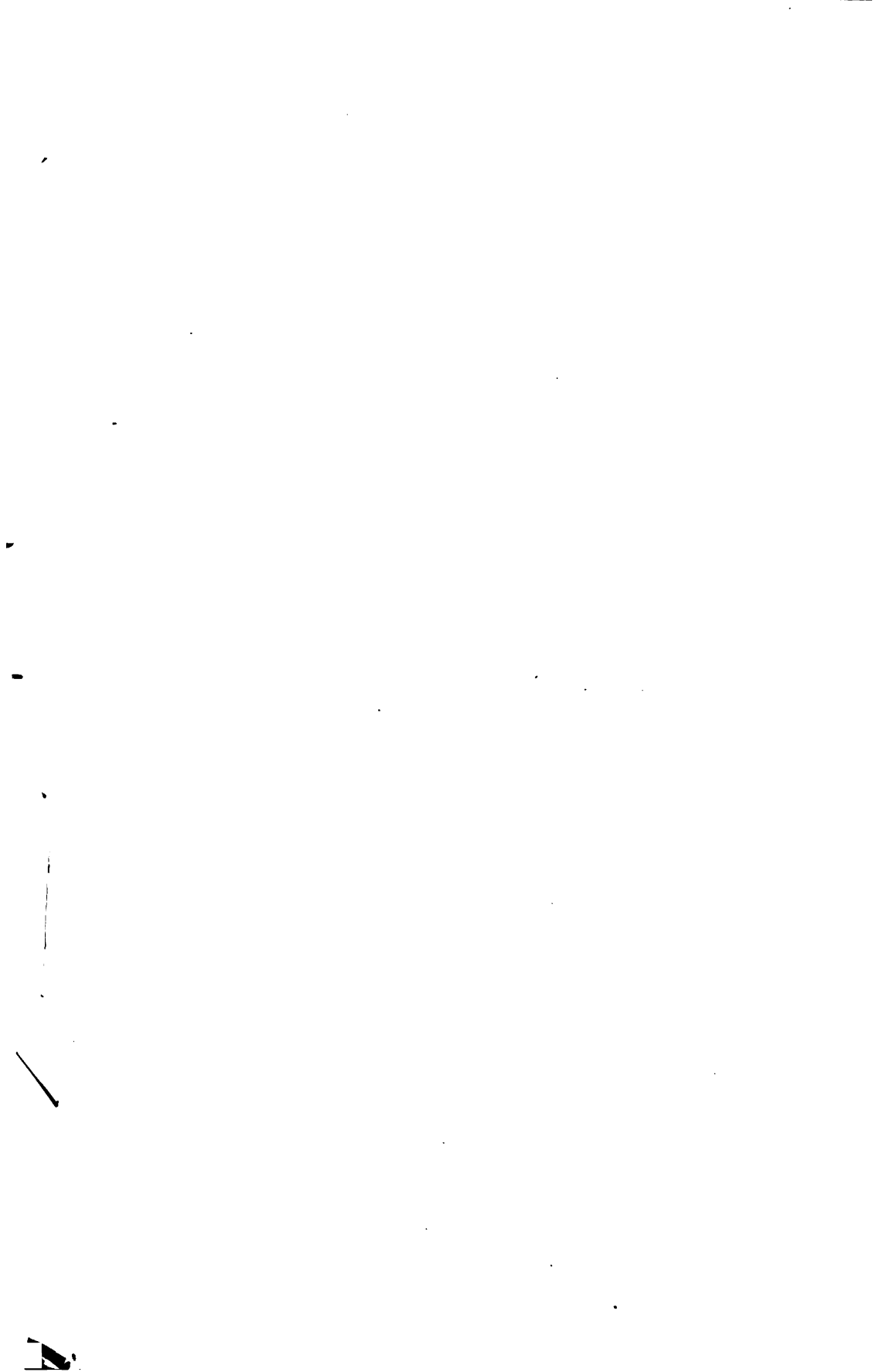
- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>



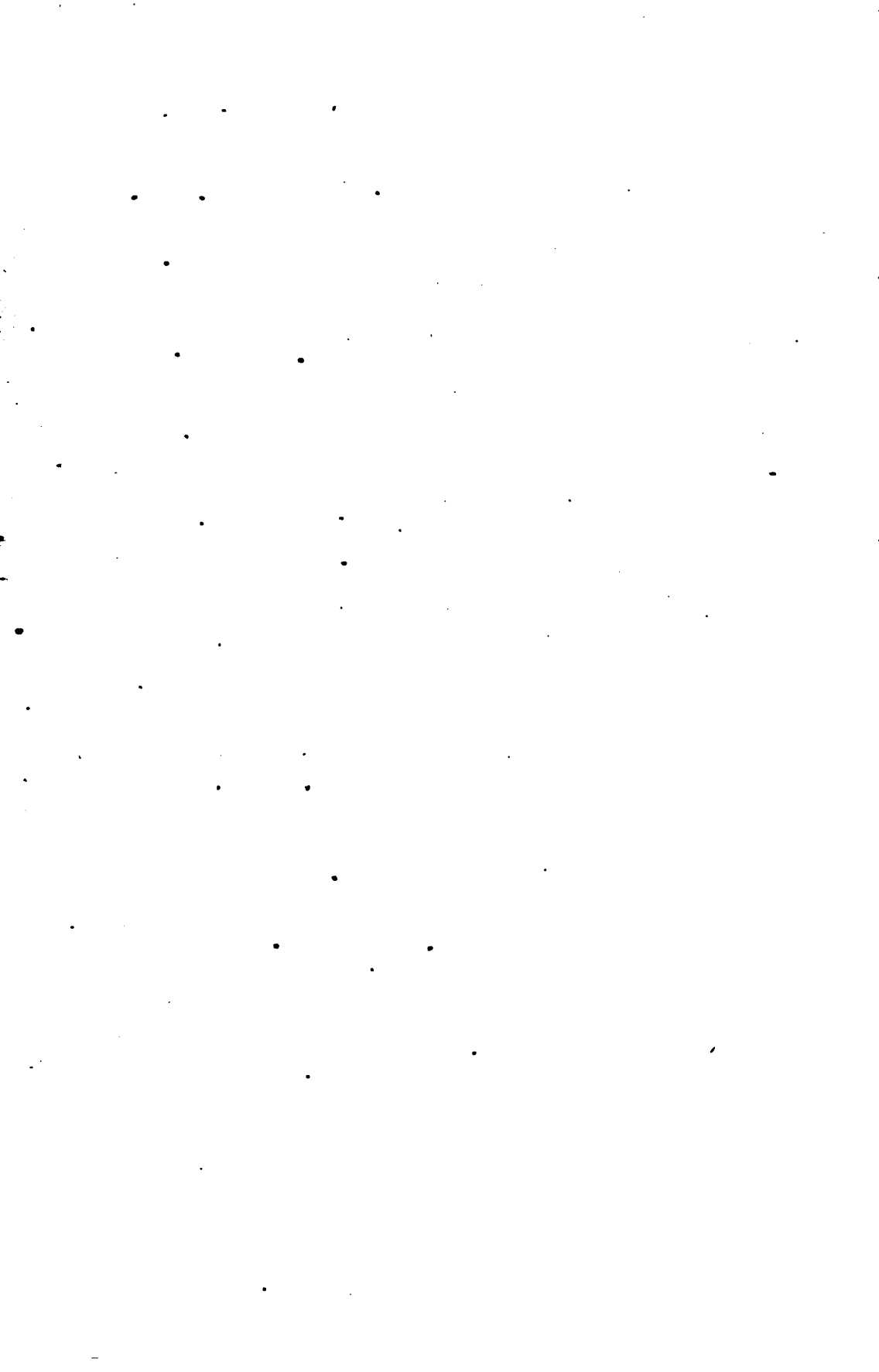






LES
ACCUMULATEURS ÉLECTRIQUES

THÉORIE ET TECHNIQUE
DESCRIPTIONS — APPLICATIONS



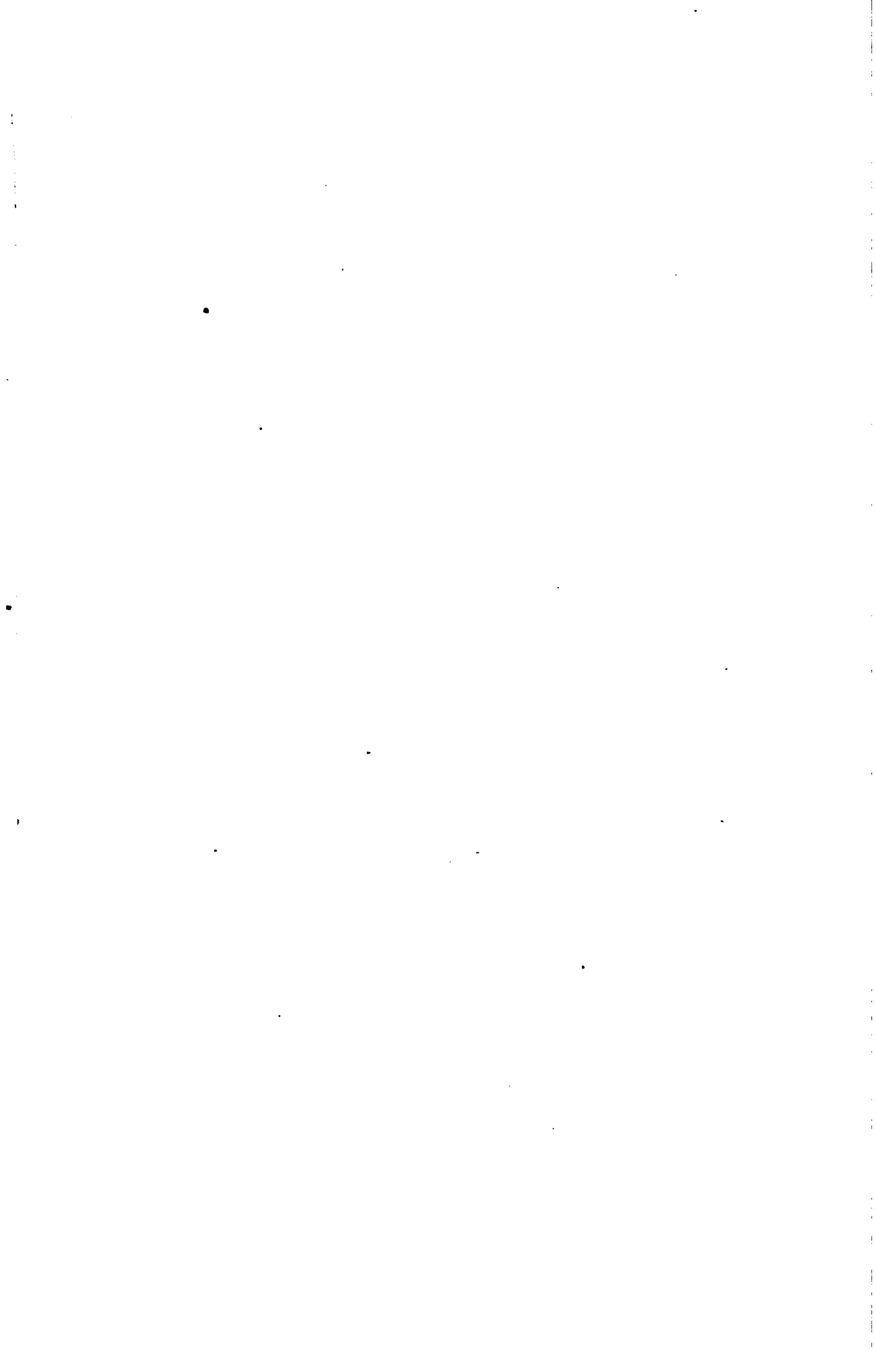
LES
ACCUMULATEURS
ÉLECTRIQUES

THÉORIE ET TECHNIQUE
DESCRIPTIONS — APPLICATIONS

PAR

L. JUMAU
INGÉNIEUR-ÉLECTRICIEN

PARIS (VI^e)
V^e CH. DUNOD, ÉDITEUR
49, Quai des Grands-Augustins, 49
—
1904



94360
MAY 2 1906

TNN
J95

6976329

PRÉFACE

Une des questions les plus intéressantes de l'Électricité est sans contredit celle des accumulateurs électriques.

Au point de vue théorique, il est peu de problèmes aussi passionnants que la recherche et l'étude des piles réversibles.

Considérés au point de vue pratique, les accumulateurs se classent actuellement parmi les auxiliaires les plus précieux de l'industrie électrique. Malgré leurs imperfections industrielles, leurs applications sont devenues très nombreuses et il n'est pas téméraire de prédire le plus bel avenir à un accumulateur supérieur à ceux actuellement existants.

Ces dernières années ont été très fertiles en travaux de toutes sortes sur cette question : études théoriques et expérimentales, procédés de fabrication, nouvelles utilisations.

Ne connaissant aucun ouvrage d'ensemble résumant toutes nos connaissances sur l'état actuel de cette question, nous avons pensé faire œuvre utile en essayant de combler cette lacune.

Dans cet essai, nous avons accordé la plus large place aux accumulateurs au plomb, qui sont encore les seuls employés d'une façon générale. Cependant, nous y étudions avec le plus possible de détails les autres accumulateurs proposés, ces derniers étant plus que jamais à l'ordre du jour à la suite de nouvelles recherches retentissantes.

Notre traité comprend trois parties :

- 1° Théorie et technique générale des accumulateurs ;
- 2° Descriptions des accumulateurs ;
- 3° Applications des accumulateurs.

Dans la première partie, après un résumé des notions indispensables d'électrolyse, nous étudions au point de vue général l'élément au plomb ainsi que les différents autres couples.

La deuxième partie se rapporte à la description des différentes plaques et des différents éléments, aux procédés de fabrication; on y trouve également une monographie des principaux accumulateurs fabriqués dans le monde entier.

Enfin, dans la troisième partie, nous analysons les différentes applications des accumulateurs en recherchant pour chacune de ces applications les qualités que l'on doit exiger des accumulateurs.

Nous espérons, qu'ainsi présenté, notre ouvrage pourra intéresser tous ceux qui étudient, qui fabriquent ou qui utilisent les accumulateurs électriques.

L. JUMAU.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE ET TECHNIQUE GÉNÉRALE DES ACCUMULATEURS

CHAPITRE I

Historique

Pages.
1

CHAPITRE II

Notions générales d'électrolyse

Définitions	7
Lois générales de l'électrolyse.....	8
1° Lois qualitatives.....	8
2° Actions secondaires.....	8
3° Lois quantitatives.....	9
Théorie physique de la pile.....	14
Constitution des électrolytes.....	18
Théorie de la dissociation électrolytique ou théorie d'Arrhénius.....	20
1° Pression osmotique.....	20
2° Tension de vapeur.....	20
3° Point de congélation.....	21
4° Propriétés des solutions étendues.....	21
5° Discussion de la théorie d'Arrhénius.....	22
Conductibilité des électrolytes.....	22
Variation de la conductibilité avec la température.....	26

CHAPITRE III

Théorie chimique de l'accumulateur au plomb

Généralités sur les accumulateurs.....	27
Constitution chimique des électrodes de l'accumulateur au plomb.....	28
Sur les produits suroxygénés de l'électrolyse de l'acide sulfurique.....	30
Occlusion des gaz hydrogène et oxygène dans les plaques.....	35
Travaux de Planté.....	36
Travaux de Faure.....	37
Travaux de Gladstone et Tribe. Théorie de la double sulfatation.....	38
Travaux divers confirmant ou infirmant la théorie de la double sulfatation.....	40
Hypothèse de Drzewiecki.....	46
Hypothèse de Fitz-Gérald.....	48
Travaux de J.-H. Gladstone et W. Hibbert.....	49

	Pages.
Travaux de G. Darrius	49
1° Constitution chimique de l'accumulateur avant décharge.....	50
a) Plaque positive.....	50
b) Electrolyte.....	51
c) Plaque négative.....	51
2° Constitution chimique de l'accumulateur après décharge.....	52
a) Plaque positive.....	52
b) Electrolyte.....	54
c) Plaque négative.....	54
3° Discussion des phénomènes de charge et de décharge.....	54
Discussion de la théorie de Darrius.....	58
Théorie de Elbs.....	59
Hypothèse de Cooper.....	62
Travaux de Mugdan	63
1° Détermination de la quantité de sulfate formé pendant la décharge.....	63
2° Détermination de la quantité d'acide sulfurique absorbé par les plaques après décharge.....	64
3° Sulfatation de l'oxyde de plomb.....	66
4° Démonstration de la présence unique des trois corps Pb, PbO ² et PbSO ⁴	67
Hypothèse de E.-J. Wade.....	68
Expériences de Pfaff.....	73
Conclusions générales sur les réactions chimiques de l'accumulateur.....	75

CHAPITRE IV

Étude thermodynamique de l'accumulateur au plomb

Les différentes théories et la loi de Thomson.....	78
Le coefficient de température de l'accumulateur au plomb.....	84
Discussion des différentes théories au point de vue thermodynamique.....	90

CHAPITRE V

L'accumulateur au plomb et la théorie des ions

Tension de dissolution.....	93
Formule de Nernst.....	95
Théorie de Le Blanc.....	97
Théorie de Liebenow.....	101
1° Détermination de la concentration des ions PbO ²	103
2° Détermination de la force électromotrice.....	105
La double sulfatation et la théorie des ions.....	106

CHAPITRE VI

Force électromotrice de l'accumulateur au plomb

Mesure des forces électromotrices et différences de potentiel.....	107
Electrodes supplémentaires.....	109
1° Différents types d'électrodes supplémentaires.....	109
2° Considérations théoriques sur l'emploi des électrodes supplémentaires.....	116
3° Considérations pratiques sur l'emploi des électrodes supplémentaires.....	118
Variation de la force électromotrice avec la concentration de l'acide.....	121
1° Déterminations expérimentales.....	121
2° Déterminations théoriques.....	127
Variation du potentiel de chaque électrode avec la concentration de l'acide.....	139
1° Déterminations expérimentales.....	139

	Pages.
2° Déterminations théoriques de Dolezalek.....	142
3° Déterminations théoriques de Mugdan.....	144
a) Chaîne de concentration Pb, PbSO ₄ , H ² SO ₄ étendu H ² SO ₄ concentré, PbSO ₄ , Pb.	147
b) Chaîne de concentration PbO ₂ , PbSO ₄ , H ² SO ₄ étendu H ² SO ₄ concentré, PbSO ₄ , PbO ₂	147
c) Vérifications expérimentales.....	148
4° Résumé.....	150
Variation de la force électromotrice avec la pression extérieure.....	152
Variations de la force électromotrice pendant les différents états de l'accumulateur.....	154
1° Explications de Gladstone et Hibbert.....	154
a) Pendant la charge.....	156
b) — le repos.....	157
c) — la décharge.....	157
d) — le repos après décharge.....	158
e) Conclusions.....	158
2° Explications de Darrieus.....	161
3° Discussion des affirmations de Darrieus.....	165
4° Conclusions sur les causes de la variation de la force électromotrice pendant les différents états de charge et de décharge.....	166
Rétablissement de la force électromotrice après charge et après décharge..	167
Réversibilité.....	170

CHAPITRE VII

Résistance intérieure de l'accumulateur au plomb

Mesure de la résistance intérieure.....	173
1° Méthode G. Roux.....	174
2° Méthode de E. Wythe Smith.....	175
3° Méthode de C. Boccali.....	177
4° Méthode de Uppenborn.....	178
5° Méthode de Frölich.....	179
6° Méthode de Nernst et Haagn modifiée par Gahl.....	180
7° Méthode Brugger.....	181
Variations de la résistance intérieure.....	183
1° Influence de l'intensité.....	184
2° Influence des différents états de charge et de décharge.....	185
Répartition de la résistance intérieure.....	190
1° Electrolyte.....	190
2° Electrodes.....	193

CHAPITRE VIII

Différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur au plomb 201

Variations de la tension aux bornes pendant les divers états de charge et de décharge.....	202
Variations de la tension anodique et de la tension cathodique.....	205
Sur la tension de polarisation de l'acide sulfurique.....	213
Etude de la partie initiale de la courbe de décharge.....	216
Variation de la différence de potentiel avec l'intensité.....	220
Variation de l'intensité de courant lorsque la différence de potentiel est maintenue constante.....	229

CHAPITRE IX

	Pages.
Capacité de l'accumulateur au plomb	
Sur l'utilisation de la matière active.....	238
Variation de la capacité en fonction de l'intensité de décharge.....	241
Influence de l'épaisseur de la matière active sur la capacité.....	252
Influence de la porosité de la matière active sur la capacité.....	255
Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la capacité.....	259
Etude de quelques phénomènes dus à la diffusion.....	266
1° Influence des états antérieurs sur la capacité.....	266
2° Mesure des vitesses de diffusion.....	271
3° Augmentation de la capacité par une diffusion forcée.....	272
Sur les courants de concentration.....	273
Variation de la capacité avec la température.....	274
1° Expériences de C. Heim.....	275
2° Expériences de C. Liagre.....	280
3° Expériences sur des plaques genre Faure.....	283
4° Remarques relatives à l'influence de la température sur la capacité.....	294
Capacité respective des deux électrodes positive et négative.....	295
Influence du type de plaque sur la capacité.....	296

CHAPITRE X

Durée des plaques de l'accumulateur au plomb

Variation de la capacité des positives pendant leur fonctionnement.....	303
1° Plaques à grande surface.....	303
2° Plaques empâtées.....	304
3° Plaques mixtes.....	305
4° Expériences sur la variation de capacité des positives avec le nombre de décharges.....	306
Sur la durée des positives.....	308
1° Chute de la matière active.....	308
2° Influence de la forme du quadrillage sur la durée des plaques positives empâtées.....	314
3° Influence de la densité de courant sur la durée des positives.....	315
4° Influence de l'épaisseur de la matière active sur la durée des positives.....	317
5° Influence des impuretés de l'électrolyte sur la durée des positives.....	319
6° Rôle de la concentration de l'acide et de la température sur la durée des positives.....	321
7° Conclusions relatives à la durée des plaques positives.....	321
Variation de la capacité des négatives pendant leur fonctionnement.....	323
1° Causes de la diminution de capacité des négatives.....	325
2° Influence de différents facteurs sur la durée des négatives.....	326
3° Conclusions relatives à la durée des plaques négatives.....	328
Généralités sur la variation de capacité des éléments pendant leur fonctionnement.....	329

CHAPITRE XI

Actions locales de l'accumulateur au plomb

Actions chimiques.....	330
Actions électrochimiques.....	333
Actions locales dues aux impuretés.....	337

CHAPITRE XII

Rendement de l'accumulateur au plomb

	Pages.
Rendement en quantité.....	353
Rendement en énergie.....	357
Causes de la perte d'énergie.....	368

CHAPITRE XIII

Étude de la formation de l'accumulateur au plomb

Plaques empâtées.....	372
1° Actions chimiques pendant la formation.....	375
2° Variations de la tension pendant la formation.....	381
a) Plaques positives.....	381
b) Plaques négatives.....	386
3° Formation des plaques dont la matière active est à base d'un sel de plomb.....	390
4° Autres procédés de formation.....	391
5° Sur le dégagement gazeux pendant la formation.....	392
6° Formation des quadrillages dans les plaques empâtées.....	393
Plaques à grande surface.....	395
1° Formation Planté.....	396
2° Formation électrochimique.....	403
3° Formation après traitement chimique.....	413
4° Formation par dépôt électrolytique.....	415

CHAPITRE XIV

Étude des accumulateurs autres que le couple réversible
peroxyde de plomb, acide sulfurique, plomb

Accumulateur au plomb avec sulfates alcalins comme électrolyte.....	416
Accumulateurs à électrolyte acide sulfurique.....	418
1° Accumulateur peroxyde de plomb, acide sulfurique, zinc.....	418
2° — — — — — cadmium.....	420
3° — — — — — cuivre.....	421
4° — — — — — antimoine.....	423
5° — — — — — bismuth.....	425
6° — — — — — argent.....	425
7° — — — — — acide antimonique, acide sulfurique, plomb spongieux.....	427
Accumulateurs à deux liquides.....	429
Accumulateur peroxyde de plomb, acide sulfurique, soude, zinc.....	429
Accumulateurs à gaz.....	430
Accumulateurs à électrolyte alcalin.....	434
1° Accumulateur zinc, potasse, oxyde de cuivre.....	434
2° — — — — — oxyde de nickel.....	436
3° — — — — — thallium, soude, peroxyde de thallium.....	441
Accumulateurs à électrolyte invariable.....	442
1° Accumulateur cuivre, potasse, peroxyde d'argent.....	442
2° — — — — — oxyde ferreux, potasse, bioxyde de manganèse.....	443
3° — — — — — cadmium, soude, oxyde de cuivre.....	443
4° — — — — — fer, potasse, oxyde de nickel.....	445
5° Electrolyte à aluminat alcalin.....	453
6° Accumulateur cobalt, potasse, peroxyde de nickel.....	453
Accumulateurs aux halogènes.....	454
1° Pile réversible au chlorure de zinc.....	454
2° — — — — — au bromure de zinc.....	455
3° — — — — — au chlorure de brome.....	457

	Pages.
4° Accumulateur au chlorure d'iode.....	458
5° Accumulateurs sous pression.....	458
6° Accumulateur au chlorure de fer.....	458
7° — au chlorure d'argent.....	459
8° — amalgame de sodium, iodure de sodium, iodure mercurique.....	460
Sur la possibilité d'obtenir un accumulateur supérieur à l'accumulateur au plomb.....	461
Densités des solutions d'acide sulfurique. Tableau hors texte.....	468

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTIONS DES ACCUMULATEURS

471

CHAPITRE I

Procédés généraux de fabrication des plaques de l'accumulateur au plomb

Constitution des supports.....	472
Formes diverses des plaques à grande surface.....	473
Formes diverses des supports de plaques genre Faure.....	480
1° Quadrillages à âme.....	483
2° Plaques à grille.....	483
3° Plaques à cadre.....	486
4° Plaques diverses.....	486

CHAPITRE II

Construction des plaques de l'accumulateur au plomb

Coulée des plaques.....	492
Travail des plaques à basse température.....	495

- CHAPITRE III

Empâtage des supports de l'accumulateur au plomb

Constitution des pâtes ou poudres.....	506
1° Pâtes à base d'oxydes de plomb.....	507
2° Matières actives à base de plomb poreux.....	515
3° Matières actives à base de sels de plomb.....	516
Procédés d'application des matières actives.....	517
Empâtage à la main et empâtage mécanique.....	518

CHAPITRE IV

Montage des accumulateurs au plomb

Bacs.....	523
Montage des plaques.....	526
1° Accumulateurs cylindriques.....	529
2° Accumulateurs à électrodes bipolaires.....	529
Séparateurs, cloisons poreuses, enveloppes de plaques.....	531
Sur l'immobilisation de l'électrolyte.....	533
Fermeture des éléments.....	535
Connexions des plaques entre elles.....	537

CHAPITRE V

Monographie des accumulateurs au plomb

	Pages.
Accumulateurs T. E. M. de la Société anonyme pour le Travail électrique des métaux.....	540
1° Plaques.....	540
a) Plaques genre Faure.....	540
b) Plaques genre Planté.....	544
c) Plaques mixtes.....	544
2° Eléments.....	545
a) Eléments à poste fixe.....	545
b) Eléments de traction.....	546
c) Eléments transportables divers.....	548
Accumulateurs Tudor (Société française de l'Accumulateur Tudor).....	551
1° Plaques.....	551
2° Eléments.....	553
a) Eléments à poste fixe.....	553
b) Eléments de traction et éléments transportables.....	555
Accumulateurs Majert de la Compagnie française des Accumulateurs électriques « Union ».....	556
1° Plaques.....	556
a) Plaque positive.....	556
b) Plaque négative.....	560
c) Formation.....	561
2° Eléments.....	563
Accumulateurs Pollak de la Compagnie générale électrique de Nancy.....	565
1° Plaques.....	565
2° Eléments.....	566
a) Eléments à poste fixe.....	566
b) Eléments transportables.....	569
Accumulateurs Fulmen (Société nouvelle de l'Accumulateur Fulmen).....	571
Accumulateurs Blot.....	575
1° Plaques.....	575
2° Eléments.....	577
Accumulateurs Bøse. Accumulateurs Dinin.....	581
Accumulateurs Phénix (Société française des Accumulateurs Phénix et Société nouvelle des Accumulateurs Phénix).....	586
Accumulateurs Max.....	591
1° Plaques.....	591
2° Eléments.....	595
Accumulateurs Heinz.....	599
1° Plaques.....	599
2° Eléments.....	602
a) Eléments à grande capacité spécifique.....	602
b) Eléments à faible capacité spécifique.....	603
Accumulateurs Oméga.....	604
1° Plaques.....	604
a) Plaque positive.....	604
b) Plaque négative.....	606
2° Eléments.....	607
Accumulateur l'Étampé, de la Société anonyme d'Éclairage et d'Applications électriques d'Arras.....	609
1° Plaques.....	609
2° Eléments.....	611
Accumulateurs Tribelhorn.....	612
1° Accumulateurs type B.....	613
2° Accumulateurs types A, C, D, E.....	615
Accumulateurs Valls. Accumulateurs Chalmeton.....	618
Accumulateurs de Khotinsky. Accumulateurs Pulvis : Compagnie française	

	Pages,
pour la Pulvérisation des métaux, Compagnie générale d'Électricité.....	622
Accumulateurs B. G. S. (Société des Voitures électriques et Accumulateurs, système B. G. S.).....	625
Accumulateurs Julien (Société Puissance et Lumière, Société l'Électrique de Bruxelles).....	626
Accumulateurs Aigle (Compagnie française de l'Accumulateur Aigle).....	628
Accumulateurs Mouterde.....	629
Accumulateurs de la Société Gramme.....	631
1° Plaques.....	631
2° Éléments.....	632
Accumulateurs Peyrusson.....	632
Accumulateurs Phœbus (A. Kaindler, constructeur).....	633
Accumulateurs Peigne (Société électrique du Nord).....	635
Accumulateurs Barbier.....	636
Accumulateurs Fredet.....	637
1° Accumulateurs avec enveloppe en toile de plomb ou d'alliage de plomb....	637
2° Accumulateurs à cloisons poreuses.....	639
Accumulateurs L.-F. Lacroix.....	640
Accumulateur Louis Renaud.....	642
Accumulateur W.-B. Bary.....	643
Accumulateur Saturne.....	644
Accumulateur de Dion, Bouton et C ^o	646
Accumulateur Cheval-Lindemann.....	648
Accumulateur Bainville.....	650
Accumulateur Lagarde.....	651
Accumulateur de la Société des Soudières électrolytiques.....	653
Accumulateurs de l'« Accumulatoren-Fabrik Aktien-Gesellschaft ».....	654
1° Plaques.....	654
2° Éléments.....	657
Accumulateurs Gottfried Hagen (Kölnner Accumulatoren-Werke Gottfried Hagen).....	659
Accumulateurs Gülcher (Gülcher Accumulatoren Fabrik).....	663
1° Plaques.....	663
2° Éléments.....	666
Accumulateurs Schulz (Accumulatoren-Werke E. Schulz).....	670
Accumulateurs D ^r Moll et Palmer.....	671
Accumulateurs de « Berliner Accumulatoren- und Elektrizitäts-Gesellschaft ».....	672
1° Accumulateurs Lehmann.....	672
2° Accumulateurs Hammacher.....	674
Accumulateurs Pflüger (Pflüger Accumulatoren-Werke A.-G.).....	675
1° Plaques.....	675
2° Éléments.....	676
Accumulateurs Watt (Watt Akkulatoren-Werke A.-G.).....	678
Accumulateurs Behrend (Behrend Accumulatoren-Werke G. m. b. H.).....	680
Accumulateurs Wüste et Rupprecht.....	682
Accumulateurs Titan.....	683
Accumulateurs de la « Chloride Electrical Storage Syndicate Limited ».....	684
1° Plaques.....	685
2° Éléments.....	688
Accumulateurs E. P. S. (Electrical Power Storage Co.).....	690
1° Plaques.....	690
2° Éléments.....	692
Accumulateurs Hart (Hart Accumulator Company Limited).....	696
Accumulateurs W. Pope and Son.....	700
Accumulateurs Hathaway.....	702
Accumulateurs de la « National Battery Co », accumulateur Sperry.....	703
1° Plaques.....	703
2° Éléments.....	705

	Pages.
Accumulateurs Gould.....	707
1° Plaques.....	707
2° Éléments.....	711
Accumulateurs Reuterdahl (The Reuterdahl Electric Company).....	714
Accumulateurs de « The Electric Storage Battery Co ».....	715
Accumulateurs de « The Porter Battery Co ».....	716
Accumulateurs Smith (Smith Storage Battery Co).....	717
Accumulateurs Pescetto (Societa italiana di Elettricita gia Cruto).....	717
1° Plaques.....	717
2° Éléments.....	718

CHAPITRE VI

Monographie des accumulateurs autres que l'élément au plomb

Accumulateurs Commelin-Desmazures-Bailhache et accumulateurs Waddel-Entz.....	725
Accumulateur à gaz Commelin et Viau.....	728
Accumulateur Commelin et Viau, au peroxyde de plomb-cadmium.....	729
Accumulateurs Edison.....	731
1° Accumulateur cadmium-oxyde de cuivre.....	731
2° Accumulateur fer-peroxyde de nickel.....	732
3° Accumulateur zinc-peroxyde de nickel.....	734

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS DES ACCUMULATEURS

737

CHAPITRE I

Batteries à poste fixe ou batteries stationnaires

Différents modes d'emploi des batteries à poste fixe.....	739
a) Batteries d'accumulateurs employées comme système de distribution.....	739
b) Batteries d'accumulateurs dans les stations centrales.....	740
c) Batteries d'accumulateurs dans les installations privées.....	742
d) Autres emplois des batteries à poste fixe.....	743
Calcul d'une batterie à poste fixe.....	743
a) Grandeur des éléments.....	743
b) Nombre des éléments.....	747
c) Considérations pratiques sur le choix des batteries stationnaires.....	748
Installation et montage des batteries à poste fixe.....	751
Prescriptions générales de mise en service des batteries.....	758
Prescriptions générales d'exploitation des batteries.....	759
Prescriptions générales d'entretien des batteries.....	761
a) Courts-circuits.....	762
b) Sulfatation des plaques.....	763
c) Travaux périodiques d'entretien.....	764
d) Remplacement des plaques.....	765
e) Entretien des accessoires.....	765
f) Précautions à prendre lorsque les batteries doivent rester longtemps inutilisées.....	765
g) Résistance d'isolement des batteries.....	766

**

CHAPITRE II

Installations avec batteries à poste fixe

	Pages.
Tableaux de distribution et diagrammes d'installation.....	769
Sur la charge des batteries.....	771
a) Choix des machines dynamo-électriques.....	771
b) Survolteur de charge.....	774
c) Charge des batteries par parties.....	775
Appareils spéciaux nécessités par la présence d'une batterie.....	778
a) Disjoncteurs automatiques.....	778
b) Conjoncteurs-disjoncteurs automatiques.....	783
c) Réducteurs.....	790
d) Commande à distance des réducteurs.....	783
e) Réducteurs automatiques.....	798

CHAPITRE III

Batteries - tampon

Batteries - tampon.....	806
Calcul d'une batterie-tampon.....	807
Résultats pratiques sur la régularisation de la tension ainsi que de la charge des dynamos.....	813
Sur les avantages économiques résultant de la présence d'une batterie-tampon.....	816
Utilisation des batteries-tampon en présence de génératrices compound.....	821
Sur la charge des batteries-tampon.....	822
Sur l'emploi des batteries-tampon avec survolteurs.....	822
a) Survolteur à excitation shunt.....	823
b) Survolteur à excitation série.....	825
c) Survolteur à excitation compound.....	827
d) Survolteur différentiel.....	831
e) Survolteur à intensité constante.....	836
f) Survolteur à vitesse variable.....	843
Sur l'emploi des batteries-tampon avec les commutatrices.....	843

CHAPITRE IV

Batteries transportables. — Batteries de tramways

La traction par accumulateurs comparée aux autres systèmes.....	847
Calcul d'une batterie de tramway.....	849
Sur le montage des batteries de tramways.....	852
Sur l'entretien des batteries de tramways.....	857
Différents modes d'utilisation des batteries de tramways.....	858
a) Batteries à charge lente.....	858
b) Batteries à charge rapide.....	860
c) Considérations relatives à l'utilisation des batteries à charge rapide.....	864
Sur la récupération.....	869

CHAPITRE V

Chemins de fer à traction par accumulateurs

871

CHAPITRE VI

Batteries d'automobiles

	Pages.
Calcul des batteries d'automobiles.....	879
Parcours total qu'une accumobile peut fournir sans recharge.....	881
Sur le montage des batteries d'automobiles.....	886
Sur la charge des batteries d'automobiles.....	889
Sur l'entretien des batteries d'automobiles.....	893

CHAPITRE VII

Navigation par accumulateurs

Calcul d'une batterie pour bateau.....	897
Navigation de plaisance.....	898
Navigation industrielle.....	899
Navigation sous-marine.....	900

CHAPITRE VIII

Sur l'aérostation par accumulateurs

903

CHAPITRE IX

Éclairage électrique des véhicules à l'aide d'accumulateurs

Avantages de l'éclairage des trains par accumulateurs.....	904
Différents systèmes d'éclairage des trains.....	906
a) Emploi des batteries d'accumulateurs seules.....	906
b) Emploi des batteries d'accumulateurs avec dynamos.....	913

CHAPITRE X

Inflammation électrique, par accumulateurs, des moteurs à explosion	919
---	-----

CHAPITRE XI

Applications diverses des petits accumulateurs	924
--	-----



LES

ACCUMULATEURS ÉLECTRIQUES

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE ET TECHNIQUE GÉNÉRALE DES ACCUMULATEURS

CHAPITRE I

HISTORIQUE

On appelle accumulateur électrique une pile qui possède la propriété d'être réversible, c'est-à-dire de pouvoir, après son épuisement, être régénérée dans son état initial par le simple passage d'un courant de sens inverse au courant de décharge. Cette condition exige évidemment que les réactions chimiques soient les mêmes, mais de sens inverse pendant les deux opérations : décharge et charge. La dénomination d'accumulateur est imparfaite, puisqu'elle ne rend pas compte de la fonction de double transformation de cet appareil : transformation d'énergie chimique en énergie électrique pendant la décharge et d'énergie électrique en énergie chimique pendant la charge. Nous préférons celle de pile ou couple réversible, beaucoup plus correcte.

La réversibilité des piles a été observée pour la première fois par Gautherot, physicien français, en 1801. Comme on le voit, cette découverte a suivi de très près celle de la pile elle-même (Volta, 1800). Gautherot reconnut qu'on pouvait obtenir un courant électrique, mais de courte durée, en reliant les fils de platine ou d'argent qui avaient servi à la décomposition de l'eau salée par la pile.

La même année, Erman remarqua que c'est l'électrode reliée au pôle positif de la pile qui devient positive.

En 1801 également, Ritter réussit à décomposer l'eau au moyen d'électrodes polarisées. Continuant ses recherches, en 1802, il construisit la première pile secondaire avec des disques de cuivre séparés

1. *Mémoire des Sociétés savantes et littéraires de la République française*. 1801.

par des rondelles de drap imbibées d'une solution d'eau salée ou de sel ammoniac. Cette pile, inactive par elle-même, donne un courant secondaire lorsqu'elle a été soumise à l'action d'une pile de Volta renfermant un plus grand nombre de couples qu'elle. On reproduisit avec cette pile réversible tous les phénomènes de la pile primaire : décomposition de l'eau, échauffement de fils métalliques, production d'étincelles, actions physiologiques, etc.

En 1803, Ritter ¹ trouva que le cuivre n'est pas le métal qui convient le mieux ; il employa également le laiton, le fer, le bismuth, mais obtint de meilleurs résultats avec l'or, l'argent, le platine, et principalement aussi avec les carbures de fer et le bioxyde de manganèse. En revanche, il n'obtint aucun effet avec le plomb, l'étain et le zinc.

Les piles secondaires de Ritter offrant les inconvénients des piles à colonne ou à couronne de tasses, Izarn, en 1805, présenta quelques modifications dans son *Manuel du Galvanisme*.

En 1826, Nobili peroxyda une plaque de plomb à l'aide du courant fourni par une pile primaire.

La première explication du courant secondaire fut donnée par Volta, Marianini et Becquerel. Ils démontrèrent que le courant primaire décomposait le sel en dépôts acides et basiques sur les disques métalliques. Or, en 1829, Becquerel montra nettement qu'on pouvait former une pile à l'aide de deux électrodes identiques, dont l'une est plongée dans une solution acide et l'autre dans une solution basique.

Vers la même époque, de La Rive ayant obtenu un courant secondaire d'un voltamètre dont le liquide n'était pas une solution saline, mais bien une solution acide, l'explication de Becquerel ne pouvait être admise ici. On attribua alors le courant secondaire à un effet purement physique, à une polarisation particulière des électrodes sous l'action du courant primaire, d'où le nom de courant de polarisation donné au courant secondaire.

Quelques années plus tard, Matteucci obtint un courant à l'aide de lames de platine préalablement plongées dans les gaz oxygène et hydrogène.

En 1842, Grove construisit sa célèbre pile à gaz et montra que, si le courant primaire décompose l'eau d'un voltamètre à électrodes de platine en ses deux éléments, oxygène et hydrogène, le courant secon-

¹ *Exposé des travaux de Ritter*, par Oersted (*Journal de Physique*, 1803, t. LVII, p. 345).

daire, dont le sens est inversé, donne lieu à une recombinaison de ces deux gaz. En 1850, Sinstedten trouva que l'électrolyse de l'acide sulfurique avec des électrodes en plomb donnait sur celles-ci du peroxyde de plomb à l'anode et du plomb spongieux à la cathode.

Parmi les physiciens qui s'occupèrent alors des phénomènes de polarisation voltaïque, on peut citer Faraday, Wheatstone, Schœnbein, Siemens, Poggendorff, Buff, von Beetz, Svanberg, Lenz, Saweljen, Edmond Becquerel, du Moncel, Gaugain, etc.

C'est en 1859 que Planté¹ entreprit ses recherches, qui aboutirent à la découverte de l'accumulateur au plomb.

Planté étudia les courants secondaires obtenus par différents métaux dans différents électrolytes et principalement dans l'eau acidulée sulfurique, et il en conclut que les causes qui contribuent au développement du courant secondaire, et qui sont multiples, sont presque exclusivement des actions chimiques.

Ayant examiné successivement les voltamètres à eau acidulée sulfurique et à fils de cuivre, d'argent, d'étain, de plomb, d'aluminium, de fer, de zinc, d'or et de platine, il remarqua que le voltamètre à fils de plomb donnait une force électromotrice secondaire et une durée de courant de beaucoup supérieures à tous les autres. Il construisit alors le premier accumulateur vraiment digne de ce nom en enroulant ensemble en spirale deux lames de plomb maintenues à distance par une toile grossière. A chacune d'elles était soudée une petite tige en plomb pour la prise de courant.

Les éléments, tels que les construisait Planté au début, étaient rapidement mis hors de service par les courts-circuits intérieurs; la toile isolante s'altérait en effet, dans l'acide sulfurique, et les deux électrodes arrivaient à se toucher.

En 1868², Planté perfectionna son élément et adopta des électrodes planes disposées parallèlement, chaque plaque portant un prolongement externe servant à relier ensemble les électrodes de même nom. Le vase était en gutta-percha et présentait des rainures verticales destinées à maintenir l'écartement des plaques; au milieu, des baguettes isolantes servaient de séparateurs.

En 1872, Planté revint à la forme cylindrique, mais en remplaçant la toile grossière par des bandes en caoutchouc.

L'élément avait ainsi l'avantage d'une construction économique et

1. *Recherches sur la polarisation voltaïque* (*Comptes Rendus*, t. XLIX, p. 402, 1859; — *Bibliothèque universelle de Genève*, t. VII, p. 292; 1860).

2. *Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1868.

d'un montage dans un récipient de verre, ce qui permettait de suivre la marche des phénomènes. L'appareil comportait un couvercle d'ébonite que traversaient les prises de courant (fig. 1).



Fig. 1. — Accumulateur cylindrique de Planté.

La méthode de formation de Planté, que nous étudierons plus loin, était très longue et très coûteuse; aussi les efforts des inventeurs se dirigèrent-ils dans cette voie.

Camille Faure réussit le premier (1880) à obtenir rapidement des capacités voltaïques considérables.

Il eut l'idée¹ d'appliquer directement sur les électrodes une pâte de sulfate ou d'oxydes de plomb. La construction était simple : les deux lames de plomb du couple étaient individuellement recouvertes de minium ou d'un autre oxyde insoluble de plomb, puis entourées d'un cloisonnement en feutre qui était maintenu par des rivets en plomb. Comme dans l'élément Planté, les électrodes étaient enroulées en spirale.

Pour la formation, une seule charge d'environ cent cinquante heures suffisait. Les résultats obtenus par Faure eurent un retentissement considérable².

En janvier 1882, une Commission du jury de l'Exposition d'Électricité de Paris fit, sur les accumulateurs Faure, une série d'expériences dont les résultats ont été communiqués à l'Académie des Sciences³.

La batterie sur laquelle furent faites ces expériences comprenait 35 couples ronds pesant chacun 43^{kg},7, dont 30 kilogrammes d'électrodes.

1. Brevet français n° 139.258, du 20 octobre 1880, pour perfectionnements aux batteries galvaniques et applications de ces batteries aux machines locomotives électriques. — Brevet français n° 141.057, du 9 février 1881, pour perfectionnements dans les dispositions et la construction des couples-batteries galvaniques secondaires.

2. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 18 avril 1881 : *Note sur la pile secondaire de M. C. Faure*, par Emile Reynier; — Société d'encouragement, séance du 22 avril 1881 : *Conférence et expériences sur la pile Faure*, par Emile Reynier.

3. Note de MM. Allard, Joubert, Potier et Tresca, séance du 6 mars 1882. Voir aussi *l'Accumulateur voltaïque de Reynier*, p. 90.

Celles-ci étaient recouvertes de minium, à raison d'environ 10 kilogrammes par mètre carré. Les éléments, chargés en tension pendant 22^h,45 avec un courant de 11 à 6,36 ampères, ont reçu 694.300 coulombs, sous une différence de potentiel moyenne de 91 volts. La décharge, qui a duré 10^h,39 avec une intensité moyenne de 16,2 ampères et une différence de potentiel de 61,5 volts, a restitué 619.600 coulombs, ce qui correspond à 3,9 ampères-heures par kilogramme de poids total.

Les résultats obtenus montrèrent que l'accumulateur pouvait devenir un appareil industriel, à condition d'y apporter certains perfectionnements.

L'élément, tel que le construisait Faure, laissait voir, en effet, assez rapidement ses défauts : courte durée des feutres, désagrégation de la matière qui foisonnait et était mal retenue sur le support.

Les succès obtenus par Faure stimulèrent d'ailleurs de nombreux inventeurs. Planté lui-même reprit l'étude de ses accumulateurs et trouva de nouveaux moyens d'accélérer la formation, ainsi qu'il l'expose dans une note présentée le 28 août 1882 à l'Académie des Sciences et dont on trouvera les parties les plus importantes dans le chapitre *Formation* (Voir p. 397).

Dans la suite, de nombreux perfectionnements furent apportés aux découvertes de Planté et de Faure, qui servirent de point de départ aux deux types principaux de l'accumulateur au plomb.

Au point de vue de la légèreté des accumulateurs, qui joue un si grand rôle dans les applications à la traction, nous nous contenterons de mentionner ici qu'en 1881 le meilleur accumulateur, le type Faure, pouvait donner, ainsi qu'on l'a vu, une capacité massique de 3,9 ampères-heures par kilogramme de poids total au régime de 0,33 ampères par kilogramme de poids total, ce qui correspond à l'énergie massique de 7,5 watts-heures par kilogramme, à la puissance massique de 0,65 watt par kilogramme d'élément.

En 1883, le type Faure-Sellon-Volckmar donnait 12 watts-heures par kilogramme et 8,5 watts-heures par kilogramme, aux régimes respectifs de 0,6 et 2 watts par kilogramme d'élément.

Ces valeurs augmentèrent de plus en plus et, en 1897, le type Fulmen permettait d'obtenir :

30 watts-heures :	kg d'élément,	au régime de	1,5 watt :	kg d'élément.
25	—	—	5,0	—
20	—	—	10,0	—

En 1900, ces chiffres étaient encore dépassés. C'est ainsi que les éléments T. E. M. ultra-légers de la Société pour le travail électrique des métaux donnaient¹ :

30	watts-heures :	kg d'élément,	au régime de	4,0	watts :	kg d'élément.
28	—	—	—	5,0	—	—
25	—	—	—	6,5	—	—

Enfin on sait construire actuellement des accumulateurs capables de donner environ 40 watts-heures par kilogramme d'élément, au régime de 40 heures².

Si on envisage, d'autre part, les applications à poste fixe pour lesquelles la durée prime la légèreté, on constate qu'actuellement on construit couramment des éléments capables de donner 10 à 15 watts-heures par kilogramme et dont les plaques sont susceptibles d'effectuer plus de 1.000 décharges avant usure.

De tels éléments peuvent être également capables de fournir, pendant des temps relativement courts, des puissances spécifiques très élevées, supérieures parfois à 30 watts par kilogramme d'élément.

Ces quelques renseignements suffisent à expliquer pourquoi l'accumulateur au plomb a pu prendre une place aussi importante dans les applications de l'industrie électrique. On ne peut contester que les nécessités de celle-ci rendent désirable la découverte d'un couple réversible plus parfait que l'accumulateur au plomb; mais il n'en est pas moins vrai que ce dernier, dans son état actuel, rend des services suffisamment nombreux pour justifier l'acharnement des savants et des industriels à le mieux connaître et à le perfectionner. Quoique d'autres piles réversibles soient connues, ayant même sur certains points des qualités supérieures à l'accumulateur au plomb, il s'est toujours présenté pour elles des inconvénients assez graves pour en empêcher complètement l'application industrielle. Pour ces raisons, nous étudierons d'abord d'une façon complète l'accumulateur au plomb, après quoi seulement nous examinerons comparativement les propriétés des autres couples réversibles connus.

Les théories nouvelles de l'accumulateur exigeant une connaissance assez approfondie de la constitution des électrolytes, il nous a paru indispensable de résumer d'abord ici les principales notions d'électrolyse.

1. Exposition universelle de Paris 1900 (*L'Éclairage électrique*, t. XXIV, p. 250, 18 août 1900).

2. On verra dans la suite qu'il paraît impossible de dépasser 60 à 70 watts-heures par kilogramme d'élément, pour les accumulateurs au plomb; encore faut-il des conditions exceptionnelles.

CHAPITRE II

NOTIONS GÉNÉRALES D'ÉLECTROLYSE

Définitions. — Un courant électrique traversant certains composés chimiques donne lieu à une décomposition de ceux-ci. Ce phénomène est désigné sous le nom d'*électrolyse*.

Ces composés diffèrent essentiellement des conducteurs ordinaires (métaux et alliages, charbon, etc.), sur lesquels le courant n'exerce aucune action décomposante; on les appelle *électrolytes*. Ils comprennent les corps composés à l'état de fusion ou de dissolution, et dont la fonction est acide, basique ou saline. Les composés organiques, tels que hydrocarbures, alcools, aldéhydes, éthers, etc., sont mauvais conducteurs et ne donnent pas lieu à une décomposition électrolytique. Il en est de même pour l'eau chimiquement pure.

Il y a entre ces deux classes de conducteurs des différences essentielles : les conducteurs métalliques suivent la loi d'Ohm ; si on appelle R leur résistance, et I l'intensité qui les traverse, la différence de potentiel aux bornes de la résistance est :

$$E = RI,$$

et l'énergie dépensée W , qui se traduit par un dégagement de chaleur, est, pendant le temps T ,

$$W = RI^2T,$$

d'après la loi de Joule. Pour les électrolytes, si on appelle e la force contre-électromotrice correspondant aux réactions électrolytiques, on a, dans le cas où l'intensité n'est pas excessivement faible :

$$E = e + RI \quad \text{et} \quad W = EIT = eIT + RI^2T.$$

De plus, la résistance des premiers croît lorsque la température s'élève; elle décroît au contraire pour les électrolytes.

On appelle *électrodes* les conducteurs qui amènent le courant à l'électrolyte.

On admet que le courant entre par l'*anode* ou électrode positive et sort par la *cathode* ou électrode négative.

Les *ions* sont les produits de décomposition des électrolytes : les *anions*, ou éléments électro-négatifs, sont ceux qui se portent à l'anode, et les *cathions*, ou éléments électro-positifs, ceux qui se rendent à la cathode.

Lois générales de l'électrolyse. — 1° *Lois qualitatives.* — Les dissolutions acides, basiques ou salines, ainsi que les sels fondus, sont seuls électrolysables et seuls conducteurs, alors que les autres liquides sont non électrolysables et non conducteurs. On admet actuellement que, si ces derniers ne sont pas conducteurs, c'est précisément parce qu'ils ne sont pas électrolysables.

Dans toute électrolyse, on constate que les produits de la décomposition n'apparaissent qu'aux surfaces de contact des électrodes avec l'électrolyte. Dans les composés binaires à l'état de fusion, l'électrolyse est simple, et on trouve toujours que le métal forme le cation et le métalloïde l'anion.

L'électrolyse des sels ternaires à l'état de fusion est déjà moins simple : si nous prenons, par exemple, le sulfate de potassium SO_4K_2 , l'ion K^+ se rend à la cathode; l'anion est donc formé du groupe SO_4^- , et, comme ce groupe n'existe pas à l'état de liberté, il se décompose en anhydride sulfurique SO_3 et oxygène O , qui se dégage à l'anode.

Dans cet exemple, pour recueillir K^+ à la cathode, il faut évidemment protéger celui-ci contre l'action oxydante de l'air; sans cette précaution, l'électrolyse se compliquerait d'une action chimique secondaire; il en serait de même si les électrodes étaient attaquables.

Dans l'électrolyse des sels en dissolution, nous trouvons la même loi générale : le métal se rendant à la cathode et tout le reste à l'anode. Mais les actions secondaires se compliquent ici de la présence du dissolvant.

2° *Actions secondaires.* — Ces actions secondaires ont des causes très multiples et dépendent non seulement des actions chimiques, mais aussi des phénomènes purement physiques, tels que la densité du courant, la température, la diffusion, l'agitation du liquide, l'action de la pesanteur, etc.

Dans l'étude des actions secondaires, il y a à considérer l'action des ions sur les électrodes, sur l'électrolyte et aussi l'action des ions entre eux.

Si l'électrode est attaquable par l'ion correspondant, il y a combinaison chimique et le composé résultant, s'il est soluble, comme dans le cas d'une anode en cuivre en présence du radical SO_4 , est à son tour électrolysé. Dans certains cas, le composé formé est insoluble; c'est, par exemple, ce qui se forme dans l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique avec une anode en plomb; celle-ci se transforme en peroxyde PbO_2 insoluble.

A la cathode, l'ion métallique peut également entrer en combinaison : c'est ce qui a lieu, par exemple, avec une cathode en mercure et les ions K, Na, etc., ou encore avec une cathode capable de former un hydrure avec l'ion H.

Les ions peuvent réagir sur l'électrolyte; c'est ainsi que les sels ferreux se transforment en sels ferriques à l'anode. A la cathode, au contraire, se produisent des phénomènes de réduction, ou bien le métal décomposé peut être attaqué par l'électrolyte, comme dans l'électrolyse des métaux alcalins ou des métaux attaquables en solution acide.

Enfin, il peut se produire des recombinaisons variables entre les ions. C'est ainsi que, dans l'électrolyse d'une solution d'un chlorure alcalin, le chlore se rend à l'anode et se dissout; à la cathode, le métal s'oxyde et donne l'alcali par une première action secondaire. Ces deux corps dissous se diffusent et entrent en combinaison pour former soit un hypochlorite, soit un chlorate selon les conditions de concentration et de température.

La densité du courant a aussi une grande influence : avec des densités de courant élevées, on peut libérer rapidement une grande quantité d'ions et soustraire ainsi une partie de ceux-ci aux actions secondaires.

3° Lois quantitatives. — Lorsqu'on soumet un composé à l'action électrolytique, la masse de substance décomposée dépend de l'intensité du courant, du temps et de la nature du composé.

Entre ces différents facteurs, Faraday a établi les lois suivantes :

1° La masse M du corps décomposé, et par suite des ions séparés, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte;

2° Lorsque plusieurs électrolytes sont traversés par la même

quantité d'électricité, les masses des divers ions mis en liberté sont entre elles comme les équivalents chimiques de ces ions.

Connaissant la composition chimique du corps considéré et la façon dont il se scinde en ses deux ions, de la masse M on déduira aisément la masse de ces derniers.

La première loi peut se traduire par

$$M = zQ,$$

Q , la quantité d'électricité, étant égale à $\int I dt$, en appelant I l'intensité du courant, et t le temps.

Le coefficient z est ce qu'on appelle l'*équivalent électro-chimique* : c'est le rapport de la masse de l'électrolyte décomposé ou de l'ion libéré à la quantité d'électricité nécessaire à la décomposition ; on l'exprime le plus souvent en milligrammes par coulomb. Le tableau 1 donne la valeur de celui-ci pour les différents corps.

Il a été établi en partant de la valeur 0,0011183, adoptée pour l'équivalent électrochimique de l'argent¹.

La deuxième loi de Faraday peut paraître en contradiction avec la théorie atomique ; il n'en est rien cependant, si on introduit la notion de valence.

On appellera alors équivalent chimique d'un corps le quotient de son poids atomique par sa valence.

Ainsi, par exemple, une même quantité d'électricité mettra en liberté dans des solutions d'azotate d'argent, de sulfate de cuivre et de chlorure d'antimoine, des masses de métaux qui seront entre elles dans le rapport :

$$108 \text{ Ag, } \frac{63,3}{2} \text{ Cu } \text{ et } \frac{120}{3} \text{ Sb,}$$

108, 63,3 et 120 étant les poids atomiques respectifs de l'argent, du cuivre et de l'antimoine, qui sont respectivement mono, bi et tri-valents.

La loi peut alors s'exprimer, ainsi que l'a proposé M. Chassy, de la façon suivante :

Lorsqu'on électrolyse une substance quelconque, il se dégage toujours 1 équivalent d'hydrogène, ou la quantité correspondante du radical électro-positif.

1. Toutes les autres valeurs ont été calculées d'après les poids atomiques les plus probables, celui de l'argent étant pris égal à 107,66.

Les corps ayant plusieurs valences ont également plusieurs équivalents chimiques et électrochimiques, alors qu'ils n'ont qu'un seul poids atomique. La même quantité d'électricité rompt toujours le même nombre de valences dans les différents composés.

C'est ainsi que la même quantité d'électricité libère 200 grammes de mercure d'un sel mercurieux, et 100 grammes seulement d'un sel mercurique.

Sachant qu'il faut 96.271 coulombs pour libérer 1 gramme d'hydrogène, ou que 1 ampère-heure dégage 0^m,03739 d'hydrogène, on déduira facilement, d'après le rapport des équivalents électrochimiques, la masse en grammes qui sera libérée par 1 ampère-heure pour les différents corps. On trouvera également ces nombres dans le tableau 1.

Les lois de Faraday ne tiennent aucun compte de la force électromotrice nécessaire à l'électrolyse d'un composé chimique. M. Berthelot a montré que la force électromotrice nécessaire à l'électrolyse d'un composé déterminé est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée par la décomposition de la molécule électrolytique du corps considéré, et que, inversement, la force électromotrice produite par une pile est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée par l'action chimique.

Il résulte évidemment de cette loi que, dans l'électrolyse d'un mélange de plusieurs corps, c'est celui dont la chaleur de formation est la plus faible qui se décompose le premier.

La cuve électrolytique et la pile sont régies par les mêmes lois; seul le sens de la force électromotrice diffère. Les lois de l'action électrochimique au point de vue de la conservation de l'énergie étant les mêmes, il suffira de les étudier dans un de ces deux cas.

Si on appelle Q la quantité d'électricité nécessaire pour décomposer une masse M d'un corps, et E la force électromotrice, la dépense d'énergie électrique sera exprimée par QE .

D'autre part, z étant l'équivalent électrochimique du corps considéré, on a :

$$M = Qz;$$

W étant la quantité de chaleur que produirait la combinaison des deux corps séparés, on a évidemment :

$$0,425 \cdot 9,81 W = QE = E \frac{M}{z}, \quad \text{d'où} \quad E = 4,169z \frac{W}{M},$$

TABLEAU 1

ÉLÉMENTS	SYMBOLES	VALENCES	POIDS ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS	ÉQUIVALENTS ELECTRO-CHEMIQUES en grammes par coulomb	NOMBRE DE COULOMBS nécessaire pour libérer 1 gramme	MASSE ENGAGÉE par septième-heure en grammes
Aluminium.....	Al	3	27,04	9,013	9,362 10 ⁻³	10681	0,3370
Antimoine.....	Sb	3	119,6	39,866	41,410 10 ⁻³	2414,8	1,4908
Argent.....	Ag	1	107,66	107,66	111,830 10 ⁻³	894,2	4,02598
Arsenic.....	As	3	74,9	24,966	25,933 10 ⁻³	3856,1	0,9336
Azote.....	Az	3	14,01	4,67	4,831 10 ⁻³	20614	0,1746
Baryum.....	Ba	2	136,9	68,45	71,101 10 ⁻³	1406,4	2,5596
Bismuth.....	Bi	3	207,3	69,1	71,776 10 ⁻³	1393,2	2,5839
Bore.....	Bo	3	10,9	3,633	3,774 10 ⁻³	26497	0,1359
Brome.....	Br	1	79,75	79,75	82,839 10 ⁻³	1207,1	2,9822
Cadmium.....	Cd	2	111,7	55,85	58,043 10 ⁻³	1722,8	2,0895
Calcium.....	Ca	2	39,91	19,955	20,728 10 ⁻³	4824,3	0,7462
Carbone.....	C	4	11,97	2,9925	3,108 10 ⁻³	32175	0,11180
Chlore.....	Cl	1	35,37	35,37	36,74 10 ⁻³	2721,8	1,3226
Chrome.....	Cr	2	52,4	26,2	27,215 10 ⁻³	3674,4	0,9797
		3		17,466	18,142 10 ⁻³	5312,1	0,6531
		2		29,3	30,435 10 ⁻³	3285,6	1,0957
Cobalt.....	Co	3	58,6	19,533	20,290 10 ⁻³	4928,5	0,7304
		1		63,18	65,63 10 ⁻³	1523,6	2,363
Cuivre.....	Cu	2	63,18	31,59	32,81 10 ⁻³	3047,8	1,181
Étain.....	Sn	2	118,8	59,4	61,70 10 ⁻³	4620,7	2,221
		2		27,94	29,024 10 ⁻³	3445,4	1,0447
Fer.....	Fe	3	55,88	18,626	19,347 10 ⁻³	5173,9	0,6966

Fluor.....				19,840	10 ⁻³	5040,3	0,716
Gilciumium.....	Fl	1	19,1	4,716	10 ⁻³	21204	0,1098
Hydrogène.....	H	2	9,06	1,03873	10 ⁻³	96271	0,037394
Iode.....	I	1	1	131,444	10 ⁻³	760,7	4,7319
Lithium.....	Li	1	126,54	7,01	10 ⁻³	13734	0,2621
Magnésium.....	Mg	1	7,01	12,15	10 ⁻³	7923,9	0,4543
Manganèse.....	Mn	2	24,30	27,4	10 ⁻³	3513,4	1,0246
		2	54,8	18,267	10 ⁻³	5270,8	0,6831
		3	199,8	199,8	10 ⁻³	481,8	7,4714
Mercurc.....	Hg	1	199,8	99,9	10 ⁻³	963,6	3,7357
Nickel.....	Ni	2	58,6	29,3	10 ⁻³	3285	1,096
		3	196,7	19,533	10 ⁻³	4927	0,730
Or.....	Au	3	196,7	65,567	10 ⁻³	1468	2,452
Oxygène.....	O	3	15,96	7,98	10 ⁻³	12064	0,2984
Palladium.....	Pd	2	106,2	53,1	10 ⁻³	1813,0	1,9857
Phosphore.....	P	2	30,96	10,32	10 ⁻³	9328,3	0,3659
Platine.....	Pt	3	194,3	48,575	10 ⁻³	1981,9	1,8164
Plomb.....	Pb	4	206,4	103,2	10 ⁻³	932,8	3,859
Potassium.....	K	2	39,03	39,03	10 ⁻³	2466,5	1,4595
Sélénium.....	Se	1	78,0	39,5	10 ⁻³	2437,2	1,4771
Silicium.....	Si	2	28,3	7,075	10 ⁻³	13607	0,2646
Sodium.....	Na	4	23,0	23,0	10 ⁻³	4185,8	0,8600
Soufre.....	S	1	31,98	15,99	10 ⁻³	6020,8	0,5979
Strontium.....	Sr	2	87,3	43,65	10 ⁻³	2205,5	1,6322
Tellure.....	Te	2	125	62,5	10 ⁻³	1540,3	2,3372
Thallium.....	Tl	2	203,7	101,85	10 ⁻³	945,2	3,8086
Titane.....	Ti	2	48,1	48,1	10 ⁻³	2001,4	1,7987
Zinc.....	Zn	1	65,4	32,55	10 ⁻³	2957,7	1,217
		2					

TABLEAU 1

ÉLÉMENTS	SYMBOLES	VALENCES	POIDS atomiques	ÉQUIVALENTS	ÉQUIVALENTS électro-chimiques en grammes par coulomb	NOMBRE DE COULOMBS nécessaire pour libérer 1 gramme	MASSE ÉRGAÉE par ampère-heure en grammes
Aluminium.....	Al	3	27,04	9,013	9,362 10 ⁻³	10681	0,3370
Antimoine.....	Sb	3	119,6	39,866	41,410 10 ⁻³	2414,8	1,4908
Argent.....	Ag	1	107,66	107,66	111,830 10 ⁻³	894,2	4,02388
Arsenic.....	As	3	74,9	24,966	25,933 10 ⁻³	3856,1	0,9336
Azote.....	Az	3	14,01	4,67	4,851 10 ⁻³	20614	0,1746
Baryum.....	Ba	2	136,9	68,45	71,101 10 ⁻³	1406,4	2,5356
Bismuth.....	Bi	3	207,3	69,1	71,776 10 ⁻³	1393,2	2,5839
Bore.....	Bo	3	10,9	3,633	3,774 10 ⁻³	26497	0,1359
Brome.....	Br	1	79,75	79,75	82,839 10 ⁻³	1207,1	2,9822
Cadmium.....	Cd	2	111,7	55,85	58,043 10 ⁻³	1722,8	2,0895
Calcium.....	Ca	2	39,94	19,955	20,728 10 ⁻³	4824,3	0,7462
Carbone.....	C	4	11,97	2,9925	3,108 10 ⁻³	32175	0,11189
Chlore.....	Cl	1	35,37	35,37	36,74 10 ⁻³	2721,8	1,3226
Chrome.....	Cr	2	52,4	26,2	27,215 10 ⁻³	3674,4	0,9797
		3		17,466	18,142 10 ⁻³	5512,1	0,6531
Cobalt.....	Co	2	58,6	29,3	30,435 10 ⁻³	3285,6	1,0957
		3		49,533	20,290 10 ⁻³	4928,5	0,7304
Cuivre.....	Cu	1	63,18	63,18	65,63 10 ⁻³	1523,6	2,363
		2		31,59	32,81 10 ⁻³	3047,8	1,181
Étain.....	Sn	2	118,8	59,4	61,70 10 ⁻³	1620,7	2,221
		2		27,94	29,024 10 ⁻³	3445,4	1,0447
Fer.....	Fe	3	55,88	18,626	19,347 10 ⁻³	5173,9	0,6966

Fluor.....	Fl	1	19,1	19,1	19,840	10 ⁻⁵	8040,3	0,716
Glucinium.....	Gl	2	9,06	4,54	4,716	10 ⁻⁵	21204	0,1698
Hydrogène.....	H	1	1	1	1,03873	10 ⁻⁵	96271	0,037394
Iode.....	I	1	126,54	126,54	131,441	10 ⁻⁵	760,7	4,7319
Lithium.....	Li	1	7,01	7,01	7,281	10 ⁻⁵	13734	0,2621
Magnésium.....	Mg	2	24,30	12,15	12,620	10 ⁻⁵	7923,9	0,4543
Manganèse.....	Mn	2	54,8	27,4	28,462	10 ⁻⁵	3513,4	1,0246
		3		18,267	18,974	10 ⁻⁵	5270,8	0,6831
		1	199,8	199,8	207,538	10 ⁻⁵	481,8	7,4714
		2		99,9	103,769	10 ⁻⁵	963,6	3,7357
		2		29,3	30,43	10 ⁻⁵	3285	1,096
		3	58,6	19,533	20,29	10 ⁻⁵	4927	0,730
		3	196,7	65,567	68,11	10 ⁻⁵	1468	2,452
		2	15,96	7,98	8,289	10 ⁻⁵	12064	0,2984
		2	106,2	53,1	55,157	10 ⁻⁵	1813,0	1,9857
		3	30,96	10,32	10,72	10 ⁻⁵	9328,3	0,3859
		4	194,3	48,575	50,455	10 ⁻⁵	1981,9	1,8164
		2	206,4	103,2	107,20	10 ⁻⁵	932,8	3,859
		1	39,03	39,03	40,542	10 ⁻⁵	2466,5	1,4595
		2	78,0	39,5	41,03	10 ⁻⁵	2437,2	1,4771
		4	28,3	7,075	7,349	10 ⁻⁵	13607	0,2646
		1	23,0	23,0	23,89	10 ⁻⁵	4185,8	0,8600
		2	31,98	15,99	16,609	10 ⁻⁵	6020,8	0,5979
		2	87,3	43,65	45,340	10 ⁻⁵	2205,5	1,6322
		2	125	62,5	64,921	10 ⁻⁵	1540,3	2,3372
		2	203,7	101,85	105,795	10 ⁻⁵	945,2	3,8086
		1	48,1	48,1	49,963	10 ⁻⁵	2001,4	1,7987
		2	65,1	32,55	33,81	10 ⁻⁵	2857,7	1,217

E étant exprimé en volts, z en grammes par coulomb, M en grammes et W en calories (g-d).

Si on rapporte les chaleurs de formation aux poids atomiques et qu'on appelle a le nombre de valences, il vient alors :

$$E = \frac{4,169}{96271} \frac{W}{a} = \frac{W}{23091a}.$$

En appliquant à l'électrolyse de l'eau, on trouve que

$$H^2 + O = H^2O + 68.360 \text{ calories,} \quad \text{d'où} \quad E = \frac{68360}{2 \cdot 23091} = 1,5 \text{ volt.}$$

Il faut donc au moins 1,5 volt pour électrolyser l'eau. Cependant on a constaté qu'un élément Daniell, dont la force électromotrice est 1,08 volt, pouvait électrolyser l'eau avec une intensité faible, mais pendant un temps très long. Cette anomalie avait fait supposer que les électrolytes pouvaient conduire à la façon des métaux et suivre la loi d'Ohm pour les faibles intensités.

Helmholtz (1873) a démontré que l'électrolyse n'avait pas lieu si on avait pris la précaution de débarrasser préalablement le liquide ainsi que les lames de platine de toutes traces d'oxygène et d'hydrogène. Ces traces suffisent en effet pour empêcher la polarisation des électrodes. L'élément Daniell ne donnait alors de courant que pendant un temps très court, jusqu'à la polarisation des électrodes. A partir de ce moment, pour opérer l'électrolyse, il fallait alors dépasser 1,5 volt.

Théorie physique de la pile. — La loi précédente, appelée loi de Thomson, a été appliquée à un grand nombre de cas, et on a reconnu que bien peu donnaient une valeur de la force électromotrice comparable à celle trouvée par expérience. Parmi les causes qui peuvent expliquer ces divergences, on peut signaler d'abord l'incertitude des chaleurs de formation des différents corps, les nombres donnés étant souvent très variables avec les différents auteurs. Les réactions dont la cuve électrolytique est le siège sont de plus, très souvent, beaucoup plus complexes que les réactions théoriques supposées.

En réalité, il y a plus encore, et la loi de Thomson n'est pas rigoureuse. Il n'y a pas, ainsi que le formulait également Becquerel, en 1853, égalité absolue entre l'énergie électrique et l'énergie chimique.

Ce qui est certain d'après le principe de la conservation de l'énergie, c'est que la quantité totale de chaleur dégagée dans une pile et son circuit métallique extérieur est égale à la chaleur des réactions chimiques. Cette loi a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement et reconnue exacte par Favre.

Il devait donc y avoir, ainsi que l'admirent Raoult (1864) et Hirn (1876), une partie de l'énergie chimique non transformable en énergie électrique. La partie transformable fut appelée par eux la chaleur voltaïque. Hirn supposait que celle-ci était constituée par l'affinité chimique, mais qu'il y avait en plus à considérer dans une pile la cohésion physique dont l'énergie restait confinée dans la pile à l'état de chaleur.

En 1878, Braun admit que, si l'énergie électrique pouvait être entièrement transformée en travail ou en chaleur et le travail en chaleur ou en énergie électrique, en revanche la chaleur ne pouvait, en général, se transformer intégralement ni en énergie électrique, ni en énergie mécanique. Braun concluait en disant que la quantité de chaleur due à la réaction chimique permettait seulement de calculer la limite supérieure de la force électromotrice. Cependant certains couples montrèrent une énergie électrique supérieure à l'énergie chimique; tels sont les couples

argent — sulfate d'argent — sulfate de zinc — zinc
 argent — iodure d'argent — iode — charbon
 cadmium — iodure de cadmium — iode — charbon

ce qui venait infirmer la théorie de Braun.

C'est à H. von Helmholtz (1882)¹ que l'on doit la théorie complète des phénomènes électrochimiques. Il établit la théorie de la pile en se basant sur les lois de la thermodynamique; considérant la pile comme un système réversible dont l'énergie est fonction de la température et de la quantité d'électricité, il trouva que la valeur de la force électromotrice pouvait s'exprimer par la somme de deux termes dont le premier n'était autre que l'expression de la loi de Thomson, et le second $T \frac{dE}{dT}$, T étant la température absolue.

La formule de Thomson, ainsi rectifiée, devient²:

$$E = \frac{W}{23091a} + T \frac{dE}{dT}$$

1. *Journal de Physique*, 1884.

2. Pour la démonstration de cette formule, consulter la *Théorie des ions et l'Electrolyse*, par A. Hollard, p. 104.

Il en résulte que les couples dont l'énergie chimique est supérieure à l'énergie électrique ont une force électromotrice qui décroît quand la température s'élève, et leur température s'élève pendant le fonctionnement du couple, tandis qu'au contraire ceux dans lesquels l'énergie électrique est supérieure à l'énergie chimique ont une force électromotrice qui croît avec la température, et leur température s'abaisse pendant le fonctionnement du couple ; l'excès de l'énergie électrique sur l'énergie chimique est emprunté au milieu ambiant. Dans les cas où il y a égalité entre les deux énergies, la température est sans action sur la force électromotrice.

S. Czapski ¹, en 1884, fit des expériences pour vérifier l'exactitude de la loi d'Helmholtz. Appelant B la différence entre l'énergie électrique et l'énergie chimique, et

$$A = T \frac{dE}{dT} Q.$$

Q étant la quantité d'électricité, on devait avoir évidemment, d'après la formule d'Helmholtz, $A = B$. Czapski trouva :

$A = - 3,39B > - 9,76$	pour le couple	Zn ZnCl ² — AgCl diss. Ag.
		(Densité du ZnCl ² = 1,25)
$A = - 2,77B < + 1,22$	—	Zn ZnCl ² — AgCl diss. Ag.
		(Densité du ZnCl ² = 1,73)
$A = + 4,85B = + 15,6$	—	Fe FeCl ² — Hg ² Cl ² Hg à $t = 20^{\circ}\text{C}$.
$A = + 12,13B = + 15,29$	—	— — — — — $t = 40^{\circ}\text{C}$.
$A = + 18,25B = + 15,49$	—	— — — — — $t = 0^{\circ}\text{C}$.

Czapski conclut de ces recherches qu'elles étaient favorables à la théorie d'Helmholtz, sans cependant en fournir une démonstration expérimentale suffisante. Bouty et Jahn ² obtinrent des résultats beaucoup plus concordants.

L'équation générale d'Helmholtz donne lieu à différentes interprétations du phénomène. Gibbs admet que l'énergie chimique se compose de deux parties : l'énergie libre, qui peut se transformer en énergie électrique, et l'énergie liée, qui ne peut se transformer qu'en chaleur, la première étant positive dans la pile, la seconde pouvant être positive, négative ou nulle.

1. *Journal de Physique*, 1885.

2. *La Théorie des ions et l'Electrolyse*, p. 108, Hollard.

Chroustchoff et Sitnikoff¹ ont demandé à l'effet Peltier² l'explication de cette action secondaire.

La chaleur due à l'effet Peltier peut être représentée par le terme $T \frac{dE}{dT}$, dans lequel E indique la force thermoélectromotrice de la combinaison considérée.

Cette expression serait identique à celle d'Helmholtz, à condition de rapporter la variation avec la température à la partie thermoélectrique de la force électromotrice. *A priori*, cette identification ne peut être faite. Chroustchoff et Sitnikoff s'adressèrent alors à l'expérience.

Ils déterminèrent très exactement les valeurs de $\frac{dE}{dT}$ des forces thermoélectromotrices aux différents contacts des métaux et liquides qui constituent la pile.

D'autre part, ils mesurèrent la force électromotrice de certains couples, et ils comparèrent le chiffre obtenu à la valeur calculée en partant de la loi de Thomson et en y ajoutant le terme dû à l'effet Peltier. Voici quelques chiffres obtenus par eux :

1° Couple : Cu | SO⁴Cu diss. — ZnSO⁴ diss. | PbSO⁴ | Pb
E mesurée = 0,61 volt à 20° C.

La loi de Thomson donne :

$$E = 0,383 \text{ volt,}$$

en adoptant :

$$\text{Cu, S, O}^4 \text{ diss.} = 198,4 \text{ calories}$$

et

$$\text{Pb, S, O}^4 = 216,2 \text{ calories.}$$

$$\frac{dE}{dT} = 0,00066 \text{ volt par degré (entre 0 et 50° C.)}$$

pour le système Cu | CuSO⁴ diss. | Cu

et

$$\frac{dE}{dT} = - 0,00011 \text{ volt par degré (entre 0 et 50° C.)}$$

pour le système Pb | SO⁴Pb | SO⁴Zn diss. | SO⁴Pb | Pb.

D'où on tire d'après l'équation d'Helmholtz :

$$E = 0,608 \text{ volt.}$$

1. Académie des Sciences (7 mai 1889).

2. Rappelons ici que l'effet Peltier consiste dans l'échauffement ou le refroidissement que l'on constate à la surface de séparation de deux conducteurs différents lors du passage d'un courant.

2° Couple : $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 - \text{SO}_4\text{Zn diss.} \mid \text{Zn}$
 E mesurée = 0,50 volt à 20° C.

Loi de Thomson :

$$E = 0,697 \text{ volt}$$

avec

$\text{Zn, S, O}_4 \text{ diss.} = 248,5 \text{ calories.}$

$$\frac{dE}{dT} = 0,00076 \text{ volt par degré pour } \text{Zn} \mid \text{SO}_4\text{Zn diss.} \mid \text{Zn};$$

$$\frac{dE}{dT} = -0,00011 \text{ volt par degré pour } \text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{ZnSO}_4 \text{ diss.} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{Pb.}$$

D'où, d'après l'équation d'Helmholtz :

$$E = 0,506 \text{ volt.}$$

3° Couple : $\text{Hg} \mid \text{Hg}^2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl diss.} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$
 E mesurée = - 0,06 volt à 20° C.

Loi de Thomson :

$$E = + 0,09.$$

$$\frac{dE}{dT} = 0,00068 \text{ volt par degré pour } \text{Hg} \mid \text{Hg}^2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl diss.} \mid \text{Hg}^2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg};$$

$$\frac{dE}{dT} = 0,00016 \text{ volt par degré pour } \text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl diss.} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag.}$$

D'où, d'après l'équation d'Helmholtz :

$$E = - 0,062 \text{ volt.}$$

L'effet Peltier donnant toujours une valeur de même signe et de même ordre de grandeur que la différence entre les forces électromotrices, trouvée et calculée d'après la loi de Thomson, Chroustchoff et Sitnikoff conclurent que l'effet Peltier est la principale cause de la complication de la loi de Thomson, son intervention expliquant comment toute l'énergie chimique n'est pas convertie en énergie électrique.

D'après les idées actuellement admises, il faut donc considérer la force électromotrice d'une pile comme étant la résultante des forces électromotrices produites par les actions chimiques et thermiques ou, comme nous le verrons dans la suite, par les actions osmotiques et thermiques.

Constitution des électrolytes. — La première interprétation du phénomène d'électrolyse est due à Grotthus. Grotthus admit que les

molécules d'un sel électrolysé se décomposent et se recomposent de proche en proche, et il expliqua ainsi que les phénomènes de décomposition n'apparaissent qu'aux électrodes.

D'après cette hypothèse, les molécules n'auraient aucune orientation avant l'application d'une force électromotrice. Dès l'application de celle-ci, toutes les molécules s'orienteraient de la même manière, les deux parties chargées d'électricités contraires étant tournées respectivement du côté du pôle qui doit les attirer.

La force électromotrice étant suffisante, l'attraction des pôles sur les éléments voisins deviendrait plus grande que la force d'affinité, et les éléments constituants seraient mis en liberté à ces pôles, pen-

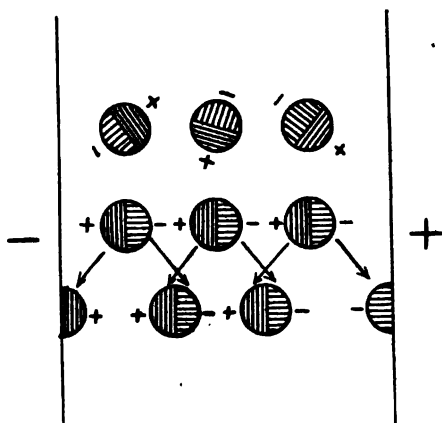


FIG. 2. — Hypothèse de Grotthus.

dant que, dans tout l'électrolyte, il se produirait des échanges entre les molécules voisines : l'élément électro-négatif d'une molécule se recombinaut avec l'élément électro-positif de la molécule voisine et ainsi de suite. La figure 2 rend compte du phénomène ainsi expliqué.

Mais cette hypothèse est en contradiction avec les idées établies depuis sur la constitution des liquides ; de plus, elle n'explique pas certains phénomènes d'électrolyse, tels que le transport des ions à l'état combiné.

Les travaux de Clausius (1846) ont rendu inadmissible la théorie de Grotthus. D'après Clausius, les molécules liquides font un échange continu de leurs atomes, un atome quelconque pouvant se combiner successivement avec d'autres atomes de charge électrique inverse. Lorsqu'on applique la force électromotrice, les ions sont attirés au moment où ils passent d'une molécule à une autre ; et, si la force électromotrice est suffisante pour vaincre la force d'affinité chimique, l'ion, qui se trouve au pôle qui l'attire, ne se recombine pas et se dégage sur ce pôle pendant que l'ion contraire se dirige vers le pôle opposé.

Théorie de la dissociation électrolytique ou théorie d'Arrhénius. — En 1887, Arrhénius a émis une nouvelle théorie qui a donné lieu à de vives critiques, mais sur laquelle nous insisterons davantage, étant donné le grand nombre de faits et d'observations que permet d'expliquer cette conception.

Cette théorie est basée sur la *dissociation électrolytique*. Arrhénius admet que les électrolytes sont déjà décomposés en leurs ions électro-positifs et électro-négatifs, cette décomposition n'étant que partielle dans les dissolutions concentrées et augmentant de plus en plus avec la dilution.

C'est grâce à cette décomposition préalable que l'électrolyte est conducteur; le courant ne sépare pas les ions, il les transporte simplement aux deux pôles.

Parmi les nombreuses observations qui font la base de cette théorie, les principales sont les suivantes :

1° *Pression osmotique.* — Les molécules des corps dissous exercent au sein de la solution une pression qu'on appelle pression osmotique. Cette pression est, comme l'a démontré Pfeffer, proportionnelle à la concentration et à la température.

Van't Hoff trouva que la pression osmotique peut se représenter par la formule identique à celle des gaz :

$$PV = RT.$$

La valeur de R ayant été trouvée la même dans les deux cas, Van't Hoff formula la loi suivante :

La pression osmotique d'une dissolution d'une substance a la même valeur que la pression qu'exercerait cette substance si elle occupait à l'état gazeux le volume occupé par la dissolution.

Cette loi fut vérifiée et reconnue exacte pour un très grand nombre de substances. Seules firent exception les substances acides, basiques ou salines, qui constituent les électrolytes. Dans ces derniers cas, on trouvait une pression osmotique supérieure à celle que prévoyait la théorie et souvent même une pression double.

Arrhénius explique ce fait de la présence dans la solution d'un nombre de molécules double de celui que fait prévoir la formule chimique, par la dissociation de la molécule en ses deux ions.

2° *Tension de vapeur.* — Les substances dissoutes abaissent la tension de vapeur du dissolvant à l'état pur. Ce phénomène est régi par la loi suivante énoncée par Raoult :

La diminution relative de la tension de vapeur d'une dissolution

quelconque est égale au rapport du nombre des molécules de la matière dissoute au nombre total des molécules de la dissolution.

Ici aussi on constata que seuls les électrolytes faisaient exception et qu'on ne pouvait leur appliquer la loi précédente qu'en supposant double le nombre de molécules du corps dissous.

3° *Point de congélation.* — Les dissolutions ont un point de congélation inférieur à celui du dissolvant.

Or on trouve que les dissolutions de différentes substances ont un même point de congélation pour un même nombre de molécules.

Les électrolytes font encore exception à cette loi et donnent des abaissements du point de congélation supérieurs à ce qu'indique la théorie, ce qui impliquerait un nombre de molécules supérieur à celui que donne la formule chimique.

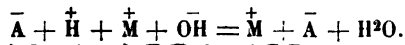
On a constaté, de plus, que le rapport entre les pressions osmotiques, théoriques et réelles, est égal au rapport des diminutions relatives, théoriques et réelles, de la tension de vapeur, ces dernières étant également en relation constante avec les abaissements du point de congélation pour les électrolytes.

4° *Propriétés des solutions étendues.* — Les propriétés des solutions salines peuvent être considérées comme représentant la somme des propriétés de l'élément métallique et de l'élément acide.

On sait, par exemple, que tous les chromates sont jaunes, et les bichromates rouges en solution; ces colorations seraient dues aux ions CrO^4 et Cr^2O^7 .

Les spectres d'absorption des solutions étendues sont la superposition des spectres de l'élément acide et de l'élément basique.

La chaleur dégagée par la neutralisation des acides et des bases en solution étendue est constante, pour les différents acides et les différentes bases. La théorie d'Arrhénius explique le phénomène de la façon suivante : soit AH l'acide, et MOH la base. La première solution ne renferme que des ions A et des ions H; la seconde, des ions M et des ions OH; après le mélange, la solution ne renferme que des ions M et des ions A. La réaction peut être représentée par



Dans tous les cas, il n'y a donc que la chaleur dégagée par la formation de l'eau à partir des ions H et OH.

Ostwald a trouvé que le changement de densité résultant de la neutralisation d'un acide par différentes bases, en solutions très

étendues, est indépendant de la nature de l'acide et de la base. La théorie d'Arrhénius explique aisément ce résultat, puisque le phénomène de neutralisation se réduit dans tous les cas à la formation de la molécule H^2O .

On sait également que, pour les dissolutions étendues, le pouvoir rotatoire d'une base active est indépendant de l'acide avec lequel elle est combinée, ce qui s'explique par la dissociation des sels en leurs ions.

La chimie analytique présente également certains faits qui témoignent en faveur de la liberté des ions : l'azotate d'argent, par exemple, précipite le chlore de l'acide chlorhydrique et des chlorures, mais non de l'acide chlorique; dans le premier cas, le chlore serait à l'état d'ion libre dans la solution; dans le deuxième, ce serait l'ion ClO^2 .

Il en est de même aussi pour le sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite le fer de ses solutions, et non pas du ferrocyanure de potassium.

5° *Discussion de la théorie d'Arrhénius.* — Cette théorie a été vivement critiquée; on a objecté en premier lieu qu'il était difficile, par exemple, de concevoir des ions libres de K et de Cl dans une solution de chlorure de potassium. A cela on peut répondre avec les partisans de la théorie d'Arrhénius que ces ions se présentent sous forme atomique avec une charge d'électricité qui les protège contre l'action de l'eau, tandis que nous ne les connaissons à l'état libre que sous la forme moléculaire.

Quoi qu'il en soit, au point de vue de la séparation absolue d'un sel en ses deux ions, il n'en reste pas moins vrai que cette théorie est la plus importante, par suite du nombre considérable de faits qu'elle a permis d'expliquer et de prévoir.

Conductibilité des électrolytes. — Dans la mesure de la résistance des électrolytes, il y a à tenir compte des phénomènes de polarisation, d'électrolyse, etc. Aussi les méthodes qui servent pour la mesure des résistances métalliques ne peuvent-elles être employées ici.

Deux méthodes principales sont appliquées :

La méthode électrométrique consiste à disposer en série la résistance électrolytique à mesurer et une résistance connue. Le rapport des différences de potentiel que l'on mesure soit par opposition, soit par la méthode du condensateur, soit par toute autre méthode, donne le rapport des résistances.

Le liquide est contenu dans un tube de verre horizontal, communiquant par des ouvertures très étroites avec quatre tubes verticaux de même diamètre, dans lesquels plongent des lames de platine ; les deux extrêmes amènent le courant ; la différence de potentiel est prise entre les deux intermédiaires.

Dans une deuxième méthode, la résistance est mesurée à l'aide du pont de Wheatstone, à condition de remplacer le courant continu par un courant alternatif et le galvanomètre par un téléphone.

On observe que la conductibilité spécifique d'un électrolyte diminue lorsque décroît la concentration, mais sans lui être proportionnelle. Si on appelle m le nombre des molécules dissoutes dans 1 litre de dissolution (en supposant le poids moléculaire du corps exprimé en grammes), et c la conductibilité, qui tend vers 0 lorsque la concentration diminue (0 étant la conductibilité de l'eau), on trouve que le rapport

$$\frac{c}{m} = \mu$$

tend vers une limite finie.

μ est appelé la conductibilité moléculaire de la dissolution ; elle augmente lorsque la concentration diminue et tend vers μ_{∞} .

D'après la conception d'Arrhénius, la conductibilité moléculaire ne dépend que du nombre des molécules dissociées et doit augmenter avec la dilution, pour devenir constante aux grandes dilutions ; à ce moment, en effet, toutes les molécules sont dissociées en leurs ions.

Le rapport $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$, qui donne alors la mesure du nombre des molécules dissociées, a été désigné sous le nom de coefficient de dissociation.

D'après la théorie d'Arrhénius et aussi d'après les lois de Kohlrausch, lois qu'on verra plus loin, il est permis d'émettre, au sujet de la propagation du courant à travers un électrolyte, l'hypothèse suivante : pendant l'électrolyse, ce sont les ions qui transportent avec eux l'électricité par un véritable phénomène de convection ; l'ion électro-positif, chargé positivement, est entraîné dans le sens du courant ; l'ion électro-négatif, chargé négativement, est entraîné en sens inverse. Ces ions, dans leurs mouvements, sont soumis à des frottements de la part du dissolvant qu'on peut considérer comme un milieu inerte. On peut, par suite, concevoir que ces ions se déplaceront avec des vitesses différentes.

Le phénomène connu sous le nom de *transport des ions* devient ainsi parfaitement explicable. Lorsqu'on électrolyse un sel, du sulfate de cuivre par exemple, si on a eu soin de séparer les deux pôles par un cloisonnement, on trouve que la perte de concentration n'est pas la même dans les deux compartiments et que la concentration en sulfate de cuivre est plus grande à l'anode qu'à la cathode.

Dans ce cas, on appellera *nombre de transport* ou nombre d'Hittdorf de l'ion Cu le rapport entre le cuivre transporté et le cuivre déposé, ou encore la fraction d'équivalent perdu à la cathode. Si n est ce nombre, on a évidemment pour le nombre de transport n' de l'ion SO_4 :

$$n' = 1 - n.$$

En appelant v la vitesse de l'ion Cu, et v' la vitesse de l'ion SO_4 , on démontre aisément¹ que

$$n = \frac{v}{v + v'} \quad \text{et} \quad n' = \frac{v'}{v + v'}$$

Le phénomène peut être interprété d'une façon très simple. Si on considère en effet une solution de sulfate de cuivre pour laquelle on a :

$$n = 0,66 \quad \text{et} \quad n' = 0,33$$

(ce qui signifie que la perte de concentration est deux fois plus grande autour de la cathode qu'autour de l'anode), on peut repré-

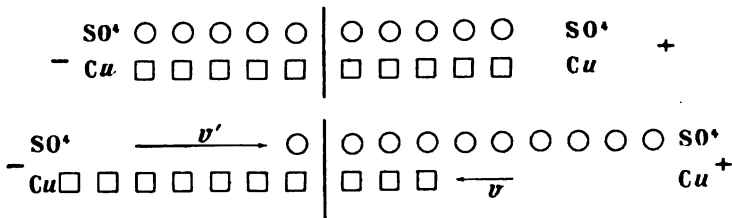


FIG. 3 et 4. — Transport des ions.

senter² les cations Cu^{++} par des carrés et les anions SO_4^{--} par des cercles (fig. 3 et 4 ci-dessus). Au début, la concentration est la même

1. Hollard, *Théorie des ions et l'Electrolyse*, p. 49.

2. Nous représenterons toujours, dans la suite, les ions par le symbole surmonté d'un nombre de charges positives ou négatives correspondant à la valence de cet ion.

autour de chaque électrode, et le trait vertical de la figure 3 sépare en deux moitiés égales les ions. Après un certain temps de passage du courant, la perte de concentration, deux fois plus forte du côté de la cathode, peut se traduire par un déplacement vers l'anode de deux fois plus d'ions SO^- qu'il n'y a d'ions Cu^{++} déplacés vers la cathode. Les pertes de concentration aux deux pôles sont donc données par les longueurs v et v' (fig. 4), qui représentent par conséquent respectivement les chemins parcourus pendant le même temps par les cations et les anions, c'est-à-dire les vitesses relatives de ceux-ci.

M. Bouty, après de remarquables études sur la conductibilité des électrolytes, partagea les sels neutres en sels normaux et sels anormaux, les premiers obéissant à la loi suivante : la conductibilité moléculaire limite μ_∞ a la même valeur pour les sels neutres normaux ; cette valeur correspond à 0,081 ohm-cm par molécule-gramme par litre, à la température de 0°C.

Cherchant une autre distinction entre les sels normaux et les sels anormaux, M. Bouty a trouvé que, pour les premiers, les nombres de transport des ions sont égaux à 0,5 et qu'ils en diffèrent pour les sels neutres anormaux.

Cependant, comme conclusion de ses travaux, M. Kohlrausch n'admet pas ces distinctions et émet les deux lois suivantes :

1° La conductibilité moléculaire limite d'un électrolyte quelconque est égale numériquement à la somme de deux nombres caractéristiques des deux ions qui le composent ;

2° Ces nombres caractéristiques des ions sont proportionnels à leurs nombres de transport.

Il en résulte évidemment qu'on connaîtra la conductibilité d'un électrolyte par une simple addition des nombres caractéristiques des ions qui le composent.

Voici quelques-uns de ces nombres, à la température de 23°,8 C. :

Cl.....	6,58 $\times 10^{-2}$	H.....	32,35 $\times 10^{-2}$
Br.....	6,73	K.....	6,58
I.....	6,73	Na.....	4,46
AzO ³	5,84	Li.....	3,43
ClO ³	5,34		
ClO ⁴	6,21		

Pour la conductibilité moléculaire limite du chlorure de sodium, on aura :

$$\mu_\infty = \frac{c}{m} = (6,58 + 4,46) 10^{-2} = 0,11$$

par molécule-gramme par litre. Les nombres de transport n de Cl et n' de Na seront déterminés par :

$$n + n' = 1 \quad \text{et} \quad \frac{n}{n'} = \frac{6,58}{4,46}.$$

Les lois de Kohlrausch sont en complet accord avec la théorie d'Arrhénius, et peuvent être déduites théoriquement de la théorie du transport des ions¹.

Variation de la conductibilité avec la température. — A l'inverse des résistances métalliques, les électrolytes ont une conductibilité qui augmente avec la température.

Si on appelle R_0 et R_t les résistances d'un électrolyte à 0 et à t° C., on a :

$$R_t = R_0 (1 - \alpha t).$$

Le coefficient de température α a été trouvé le même pour tous les sels normaux.

Ce coefficient est variable avec la concentration ; il augmente quand la concentration diminue et tend vers une valeur constante pour les grandes dilutions.

1. P. Janet, *Transport des ions* (*l'Éclairage électrique*, 28 septembre 1895).

CHAPITRE III

THÉORIE CHIMIQUE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Généralités sur les accumulateurs. — Nous avons défini par accumulateur, ou plus correctement pile ou couple réversible, tout générateur électro-chimique d'électricité capable d'être, après son épuisement, régénéré dans son état chimique initial à l'aide d'une source extérieure d'énergie électrique.

Pendant son fonctionnement à la décharge, l'accumulateur devra donc être considéré comme une simple pile. A la charge, il agira comme une cuve électrolytique.

Au point de vue chimique, il convient d'étudier les différentes transformations dont sont le siège les parties constitutives de l'accumulateur : électrolyte, anode et cathode, pendant les différentes phases du fonctionnement.

De même que dans la pile, la force électromotrice développée ici sera d'autant plus élevée que ces réactions chimiques seront susceptibles d'un dégagement de chaleur plus considérable, abstraction faite, ainsi que nous avons vu précédemment, de la quantité de chaleur qui peut rester confinée dans l'accumulateur.

Quant à l'énergie totale que fournit l'accumulateur pendant sa décharge, elle est, comme pour la pile, proportionnelle à sa force électromotrice d'une part, et, d'autre part, à la quantité d'électricité dépendante, ainsi qu'on sait, des masses des éléments entrant en réaction et des équivalents électrochimiques de ceux-ci.

Après la décharge, l'accumulateur se distingue de la pile par sa régénération pratique et économique. Alors que, pour un fonctionnement ultérieur de celle-ci, les substances épuisées doivent être remplacées par des substances fraîches, opération très coûteuse

en général, il suffit, pour rendre aux composés chimiques épuisés dans l'accumulateur leur activité première, de faire passer dans celui-ci un courant de sens inverse à celui de la décharge; c'est cette opération que l'on appelle la charge. Cette charge électrique, pendant laquelle les réactions chimiques doivent être inverses de celles de la décharge, exige des conditions particulières de l'élément qui la subit, conditions si difficiles à réaliser que bien peu de piles connues sont parfaitement réversibles. Ces conditions sont réalisées dans le couple plomb | acide sulfurique | peroxyde de plomb, dont nous allons d'abord faire l'étude.

Constitution chimique des électrodes de l'accumulateur au plomb.

— Lorsque furent découverts les premiers couples réversibles, on croyait que, sous l'influence du courant primaire, les électrodes se polarisaient physiquement, acquérant ainsi une charge électrostatique positive sur une électrode, négative sur l'autre. D'où le nom de courant de polarisation donné au courant secondaire.

On sait maintenant que l'accumulateur est une pile réversible transformant l'énergie chimique en énergie électrique à la décharge et l'énergie électrique en énergie chimique à la charge.

Dans ses différents états, l'accumulateur au plomb subit, par conséquent, des transformations chimiques qu'il importe tout d'abord de connaître. On verra que, si certaines de ces réactions chimiques sont unanimement admises, d'autres, au contraire, donnent lieu actuellement encore à des discussions.

A priori, il peut paraître simple de déterminer exactement la constitution chimique des électrodes dans leurs différents états par les procédés analytiques connus. En réalité, de grosses difficultés se présentent. Lorsque l'élément est chargé, les faits sont relativement simples, et l'accord est actuellement fait entre les différents auteurs au sujet de la constitution de l'accumulateur en cet état : à l'anode, la matière active est le peroxyde de plomb PbO^2 ; à la cathode, elle est constituée par du plomb métallique Pb (comme composition chimique, abstraction faite ici des différences d'état physique); quant à l'électrolyte, c'est l'acide sulfurique H^2SO^4 plus ou moins dilué.

Sur la composition chimique à la fin de la décharge, des incertitudes subsistent encore. C'est qu'en effet l'utilisation du peroxyde de plomb à l'anode et celle du plomb à la cathode ne sont jamais totales, de sorte que l'analyse chimique indique une composition complexe

pouvant être un mélange de sulfate ou d'oxydes simples de plomb ou une combinaison définie.

Si maintenant on examine les résultats, non plus qualitativement, mais quantitativement, et que l'on recherche la proportion des différentes substances produites pendant la décharge en fonction de la quantité d'électricité débitée, l'analyse chimique est soumise à d'autres causes d'erreur : la matière active ne travaillant pas uniformément en profondeur ni même sur toute la surface de la plaque, de grosses erreurs peuvent être commises si on s'en rapporte à un échantillon ; d'autre part, pendant l'analyse même, la composition des substances peut varier légèrement : c'est ainsi que les oxydes, en présence de l'acide sulfurique, peuvent passer à l'état de sulfate, que le plomb spongieux peut s'oxyder, puis se sulfater, etc.

L'analyse chimique exige des précautions très minutieuses. Malheureusement elles ne paraissent pas toujours avoir été prises dans un certain nombre de travaux que nous analyserons.

Au sujet des transformations chimiques, il est, en outre, certains points sur lesquels l'analyse chimique ne peut se prononcer.

C'est ainsi, par exemple, qu'elle est impuissante à montrer si le sulfate de plomb trouvé sur la négative est produit par sulfatation directe du plomb ou par sulfatation des oxydes Pb^2O ou PbO , qui seraient alors des produits intermédiaires.

Dans la suite, l'étude des différents phénomènes dont l'accumulateur est le siège nous fixera peu à peu sur ces différents points. Pour l'instant, nous devons analyser ici toutes les différentes théories chimiques qui ont été émises, quitte à les réfuter ou à les discuter plus tard.

Mentionnons cependant que la théorie qui reste la plus en accord avec les faits est celle de la double sulfatation. D'après cette théorie, il y a pendant la décharge transformation du peroxyde de plomb à l'anode et du plomb à la cathode, en sulfate de plomb, la quantité de celui-ci étant proportionnelle au nombre d'ampères-heures débités, et la matière active à la fin de la décharge se présentant sous la forme d'un mélange de ce sulfate avec les matières actives non utilisées. A la charge, le sulfate de plomb se transforme à nouveau en peroxyde à la positive et en plomb à la négative, pendant que l'électrolyte, dont la concentration en acide sulfurique avait diminué pendant la décharge, remonte à sa concentration initiale.

Nous pourrions étudier séparément les variations de composition chimique de chacune des électrodes et de l'électrolyte. Cependant,

comme les nombreux travaux effectués à cet effet se rapportent en général à ces trois parties constituantes de l'accumulateur, nous croyons préférable, pour la simplicité de l'exposé, d'analyser successivement chacun de ces travaux en suivant sensiblement l'ordre chronologique. Nous résumerons d'ailleurs en fin de chapitre les différentes théories et hypothèses.

Comme, indépendamment des réactions principales, il peut se produire pendant le fonctionnement de l'accumulateur d'autres réactions dues à l'électrolyse de l'acide sulfurique, nous commencerons par étudier celles-ci. Cet ordre est indispensable puisque, comme nous le verrons, certaines théories, comme celle de G. Darrieus, par exemple, reposent sur quelques-unes de ces réactions.

Pour cette raison, nous allons examiner la production des composés suroxygénés ainsi que l'occlusion des gaz hydrogène et oxygène pendant l'électrolyse de l'acide sulfurique.

Sur les produits suroxygénés de l'électrolyse de l'acide sulfurique.

— Lorsqu'on électrolyse une solution d'acide sulfurique dans l'eau, on trouve, comme produits principaux, l'oxygène à l'anode et l'hydrogène à la cathode, qui se dégagent à l'état gazeux.

Cependant d'autres produits peuvent être formés dans le cas de fortes concentrations d'acide et de densités de courant élevées.

C'est ainsi qu'un acide très concentré peut se réduire à la cathode en donnant de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré et même du soufre. Nous ne nous étendrons pas sur l'obtention de ces corps, qui nécessite une concentration qui n'est jamais employée dans l'accumulateur.

A l'anode, il peut se former, indépendamment de l'oxygène, de l'acide persulfurique $H_2S_2O_8$, de l'eau oxygénée H_2O_2 et de l'ozone.

C'est Berthelot qui, le premier, a montré, en 1878, que l'acide persulfurique peut être obtenu par électrolyse de l'acide sulfurique et qu'il se forme en même temps de l'eau oxygénée par suite d'une réaction entre l'acide persulfurique et l'acide sulfurique étendu. Cet acide, qui cristallise à 0° C., est très instable : il se décompose spontanément, au bout de quelques jours, à l'état sec ; en solution aqueuse, il se détruit rapidement ; on peut le conserver quelque temps dans une solution sulfurique, mais il se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène.

Berthelot a trouvé que les proportions d'acide persulfurique et d'eau oxygénée dépendent de la concentration de l'acide sulfurique

et que, pour obtenir ce dernier corps H^2O^3 , il est nécessaire d'employer des densités d'acide supérieures à 1,30 et de grandes densités de courant.

L'acide persulfurique se décompose en eau oxygénée après cessation du courant. Ces deux corps offrent à peu près les mêmes réactions; mais l'eau oxygénée seule agit sur le permanganate de potassium. Berthelot a donné le nom d'« oxygène actif » au composé oxydant de l'acide sulfurique électrolysé.

Fr. Richarz¹ a déterminé les conditions de formation des trois corps: ozone, eau oxygénée et acide persulfurique.

Les trois tableaux suivants résument les résultats de ces recherches, qui ont été effectuées en électrolysant l'acide sulfurique à l'aide d'électrodes en platine.

TABLEAU 2
INFLUENCE DE LA DURÉE DU COURANT

DURÉE DU PASSAGE DU COURANT	OXYGÈNE DISPONIBLE		ACCROISSEMENT PAR 1/4 HEURE	
	en ozone dégagé	en ac. $H^2S^2O^8$ dissous	de l'ozone	de $H^2S^2O^8$ dissous
1/4 heure	0,61	33,96	0,61	33,96
2 heures	6,00	199	0,77	23,6
4 —	11,3	308,4	0,66	13,7
7 —	23,0	393,9	0,97	7,1
8 —	62,2	406,9	0,8	+ 3,2
9 —	30,4	402	1,0	- 1,2

Après un certain temps, la quantité de $H^2S^2O^8$ reste à peu près constante par suite de la réduction de ce corps par l'hydrogène à la cathode.

1. *Lumière électrique*, t. XV, p. 514, et t. XXIII, p. 172; — *Wiedmann's Annalen*, t. XXIV, p. 183 à 209.

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA DENSITÉ DU COURANT

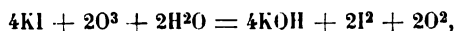
VOLUME GAZ TONNANT en cm ³	OXYGÈNE DISPONIBLE	
	dans l'ozone	dans H ² S:O ⁸
285	1,1	45,6
197,1	0,61	34,0
136,4	0,26	24,7
90,02	0,11	16,25
51,36	0,04	8,58
22,43	Non mesurable	2,32
11,23		0,40
7,25		0,03
3,43		0,0036
1,80		0,002

TABLEAU 4

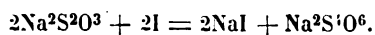
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

DENSITÉ	H ² SO ⁴ dans 100 parties d'acide	OXYGÈNE DISPONIBLE		
		dans l'ozone	dans H ² S ² O ⁸	dans H ² O ²
1,069	10,1	0,11	0,62	0
1,143	19,8	0,18	6,79	0
1,210	28,3	0,11	16,25	0
1,302	39,5	0,10	22,01	0
1,406	50,7	0,15	18,76	0
1,502	60,0	0,06	4,80	2,54
1,607	69,4	0,05	3,49	3,43
1,705	77,6	0,07	2,55	4,17
1,812	89,4	0,07	1,21	2,61

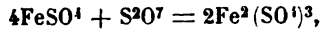
L'ozone était dosé avec l'iodure de potassium :



l'iode étant titré avec l'hyposulfite en présence de l'amidon :



Le dosage de l'acide persulfurique était effectué à l'aide du sulfate ferreux :



la différence dans le titre du sulfate ferreux avant et après l'opération étant mesurée par le permanganate de potassium.

L'eau oxygénée était titrée par le permanganate de potassium en solution étendue :



A la densité 1,209, avec des électrodes en platine, à la température 0° C., il ne se produit pas d'eau oxygénée en quantité appréciable, et la quantité d'ozone est toujours très faible par rapport à celle de l'acide persulfurique.

L'acide persulfurique formé à l'électrode positive est partiellement réduit à la négative. La quantité M de cette substance qui existe à un moment donné t paraît représentée par

$$M = A(1 - e^{-nt});$$

elle tend vers un certain maximum quand t croît indéfiniment.

La quantité d'acide persulfurique produite par le passage d'une quantité d'électricité donnée croît avec la densité du courant, tant que l'élévation de température produite par ce courant est négligeable. La quantité d'ozone croît plus rapidement encore.

L'eau oxygénée ne commence à apparaître que quand l'acide est suffisamment concentré (60 0/0 d'acide). Le maximum est obtenu avec une liqueur renfermant 80 0/0 d'acide. Le rapport de l'eau oxygénée à l'acide persulfurique croît avec la concentration. La quantité d'ozone paraît plus faible dans le cas de liqueurs concentrées.

Tous les résultats relatifs à l'ozone sont d'ailleurs assez incertains. On constate dans toutes les expériences un déficit en oxygène par rapport à la quantité théorique. Ce déficit provient de l'absorption de gaz tonnant par les électrodes et aussi de la réduction de l'acide persulfurique.

Dans des expériences effectuées à basse température, le tube à électrolyse étant entouré d'eau et de glace, le professeur Macleod ¹ a trouvé que la quantité d'ozone fournie par l'électrolyse de l'acide

1. *Lumière électrique*, t. XXI, p. 226.

sulfurique est maxima pour les densités d'acide comprises entre 1,075 et 1,10, et qu'il s'en forme 16 à 17 0/0, en poids, de l'oxygène.

G. H. Robertson admet également que le produit primaire de l'électrolyse des solutions de H^2SO^4 est l'acide persulfurique $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$, instable, qui, après cessation de l'électrolyse, donne H^2O^2 , en quantités variables suivant la densité de la solution. Il trouve qu'il s'en forme d'autant plus que la densité de courant est plus grande. Concentrée, l'eau oxygénée est instable; mais, diluée, elle peut subsister longtemps après disparition de $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$.

H^2O^2 étant décomposée par les métaux spongieux et par le peroxyde de plomb PbO^2 en donnant de l'oxygène, cet auteur explique ainsi le dégagement d'oxygène que l'on constate après charge sur la plaque peroxydée.

Robertson a d'ailleurs constaté la présence de l'oxygène actif dans tous les états de l'électrolyte de l'accumulateur au plomb, cet oxygène actif étant dû à la présence de $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$ et H^2O^2 en proportions variables. Pendant la charge, $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$ est prépondérant; pendant la décharge, la quantité de H^2O^2 augmente graduellement; tandis que, dans un élément qui est resté en repos quelque temps, il n'existe guère que H^2O^2 .

L'oxygène actif se forme dès l'établissement du courant; il décroît ensuite légèrement et augmente finalement jusqu'à une quantité un peu supérieure à la quantité initiale. Le début, tant de la charge que de la décharge, est toujours accompagné d'une augmentation, excepté dans le cas des éléments qui ont été longtemps inactifs.

Remplaçant dans un élément l'acide sulfurique par le sulfate de sodium, Robertson trouva moins d'oxygène actif. Il attribue ce fait à la moindre proportion de H^2O^2 .

Il donne encore la preuve suivante de la formation de H^2O^2 . L'acide ordinaire contient un peu de manganèse et, lorsqu'on le soumet à l'électrolyse, on observe pendant la charge une coloration rouge particulière. Or, si l'on enlève le liquide de l'élément, cette coloration disparaît rapidement. Comme $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^8$ n'a pas d'action sur le permanganate, tandis que H^2O^2 le décolore, la disparition de la couleur est une preuve de l'existence de ce dernier.

Dans leurs travaux, Gladstone et Tribe ont observé d'autre part que le dégagement d'oxygène provenant du peroxyde de plomb chargé, séparé de son support, doit être dû à la présence de traces d'un corps décolorant le permanganate de potassium, et semblant être l'eau oxygénée ou l'ozone.

Signalons encore que Barber-Starkey donne, comme preuve de la présence de l'eau oxygénée, ce fait que l'introduction de carbonate de soude dans l'électrolyte a pour effet de diminuer la force électromotrice initiale. On sait que l'électrolyse du sulfate de sodium donne lieu à la formation de NaOH dont une trace décompose l'eau oxygénée ¹.

Occlusion des gaz hydrogène et oxygène dans les plaques. — On connaît le phénomène d'occlusion que présentent les différents métaux à des degrés différents.

Certains auteurs ont prétendu que, dans l'accumulateur au plomb, il y avait occlusion de l'hydrogène sur le plomb de la négative et de l'oxygène sur le peroxyde de la positive, la recombinaison de ces deux gaz pendant la décharge causant ainsi la force électromotrice de l'accumulateur. Il convient donc de mentionner ici les travaux qui ont été entrepris pour réfuter cette hypothèse.

Gladstone et Tribe² ont recherché la quantité d'hydrogène occlus ou combiné au plomb.

S'appuyant sur ce fait que l'hydrogène occlus réduit le chlorate de potassium en chlorure, ils ont trouvé que la quantité de celui-ci est presque inappréciable; mais ils admettent cependant que, même en si petite quantité, cet hydrogène occlus peut être la cause de l'augmentation de la force électromotrice, qui se produit, comme nous le verrons, à la fin de la charge.

Afin de déterminer la quantité de gaz occlus dans les plaques, Frankland³ fit l'expérience suivante :

Deux spirales de plomb formant un accumulateur furent chargées complètement, puis introduites séparément dans des récipients où on pouvait faire le vide et extraire les gaz. L'électrode négative étant chauffée jusqu'à la fusion, et l'électrode positive un peu au-dessous du point de décomposition du peroxyde, on ne retira que des traces très faibles d'oxygène et d'hydrogène.

G. Newmann et F. Streintz⁴, après avoir constaté la présence d'hydrogène occlus dans une plaque de plomb chargée au pôle négatif, déterminèrent la quantité d'hydrogène que peut absorber le

1. On verra plus loin qu'une telle addition peut provoquer une baisse de force électromotrice, par suite d'une simple diminution de la concentration de l'acide sulfurique.

2. *Lumière électrique*, t. IX, p. 25.

3. *Lumière électrique*, t. XII, p. 231.

4. *Lumière électrique*, t. XLV, p. 592, 1892.

plomb, en chauffant une lame de ce métal dans un courant d'hydrogène, en chassant l'hydrogène en excès par l'acide carbonique, puis faisant passer un courant d'oxygène sur le plomb chauffé. L'hydrogène occlus se combinant avec l'oxygène donnait de l'eau qu'on recueillait dans des tubes à chlorure de calcium. Ils trouvèrent ainsi que le plomb absorbe environ 11 0/0 de son volume d'hydrogène.

Les gaz occlus dans les électrodes de l'accumulateur au plomb n'existant qu'en quantités très petites, on ne peut pas leur attribuer la cause de la force électromotrice constante. D'ailleurs Gladstone et Hibbert ¹ font remarquer que la force électromotrice ne peut pas être due à la présence d'oxygène à la positive et d'hydrogène à la négative, car ce couple ne donne que 1,5 volt, alors que l'accumulateur au plomb donne environ 2 volts.

Ces traces de gaz occlus peuvent cependant jouer un certain rôle et expliquer, ainsi que nous le verrons, certains phénomènes passagers.

Quant aux réactions chimiques principales, elles vont être examinées dans les travaux suivants.

Travaux de Planté. — Après avoir trouvé que le voltamètre à fils de plomb était le plus actif, Planté en détermina les causes. Il trouva que la matière brune formée au pôle positif est du peroxyde de plomb adhérent et insoluble. Citons ce passage de ses *Recherches sur l'électricité* ² :

Cette adhérence et cette insolubilité du peroxyde de plomb, jointes à son affinité pour l'hydrogène, en raison du degré élevé de son oxydation, contribuent à faire produire, par un voltamètre à électrodes de plomb, un courant secondaire plus intense et de plus longue durée que celui de tous les autres métaux.

Le plomb recouvert de peroxyde de plomb se comporte, en effet, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, d'une manière exactement inverse de celle du zinc dans le même liquide.

Il tend à décomposer l'eau, en s'emparant de l'hydrogène, et à devenir le pôle positif d'un couple, si on l'associe à du plomb non oxydé, tandis que le zinc pur tend à décomposer l'eau en s'emparant de l'oxygène, et devient le pôle négatif d'un couple qu'il forme avec un autre métal.

A cette cause de développement d'un courant secondaire par le voltamètre à électrodes de plomb, s'ajoute encore l'effet produit sur le fil ou la lame du pôle négatif, lorsque le circuit du voltamètre est fermé sur lui-même, après le passage du courant primaire.

1. *Lumière électrique*, t. XLV, p. 188.

2. Planté, *Recherches sur l'électricité*, p. 17.

Sous l'action du courant primaire, la lame de plomb placée au pôle négatif ne subit pas un changement aussi marqué que celle du pôle positif. Cependant, comme le plomb est toujours plus ou moins oxydé par son exposition à l'air, elle est ramenée à un état métallique plus parfait par l'hydrogène éminemment réducteur de la pile, et sa nuance passe du gris bleuâtre à un gris blanc beaucoup plus clair.

Lorsqu'on ferme ensuite le circuit secondaire, l'eau étant décomposée à l'intérieur du couple, en même temps que l'hydrogène se porte sur la lame peroxydée, l'oxygène se porte sur la lame maintenue précédemment métallique par le courant primaire et l'oxyde légèrement. Cette oxydation est même visible, car la lame de plomb négative se ternit immédiatement dès qu'on ferme le circuit secondaire. Une lame de plomb seule ou associée à une autre lame identique ne s'oxyderait pas ainsi dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et ne donnerait naissance à aucune force électromotrice, pas plus que le zinc pur ou amalgamé dans les mêmes conditions. Mais, de même que la liaison du zinc pur ou amalgamé avec un autre métal moins attaquant, plongeant également dans l'eau acidulée, ou mieux encore dans un liquide pouvant se combiner avec l'hydrogène, détermine l'attaque du zinc, et, par suite, le développement d'un courant, de même la liaison d'une lame de plomb ordinaire avec une lame de plomb peroxydée, qui tend à décomposer l'eau en s'emparant de l'hydrogène, détermine en même temps l'oxydation de l'autre lame, et, par suite, le développement d'un supplément de force électromotrice provenant de cette oxydation.

Telle est la double action chimique qui se produit dans un voltamètre à électrodes de plomb, dès qu'on ferme le circuit secondaire après la rupture du courant primaire, et telle est la double cause du développement du courant secondaire énergique obtenu avec ce métal.

On voit ainsi que Planté savait qu'à la charge l'électrode positive se peroxyde pendant que l'électrode négative se réduit; et qu'à la décharge la première se réduit, alors que la seconde s'oxyde.

Dans ce dernier cas, Planté admet même que la réduction du peroxyde peut aller jusqu'au plomb métallique et que l'oxydation du plomb peut aller jusqu'au peroxyde.

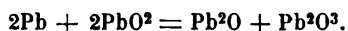
Il insiste sur l'oxydation de la lame négative qui change visiblement d'aspect après la décharge et passe de la teinte gris clair du plomb métallique à une teinte d'un gris plus foncé; c'est ce qu'il appelle le voile d'oxyde produit pendant la décharge.

Travaux de Faure. — Après Planté, Faure étudia également les réactions chimiques qui se produisent dans les accumulateurs. Il fit des analyses répétées et trouva, tout comme Planté, que le phénomène se traduit en somme par un simple transport d'oxygène dans

1. *Loc. cit.*, p. 63.

des sens opposés selon qu'on a affaire à la charge ou à la décharge.

Mais Faure est plus explicite et il détermine le degré d'oxydation auquel arrivent les deux électrodes après la décharge. D'après lui, le plomb réduit s'oxyde en Pb^2O , tandis que le peroxyde se réduit en sesquioxyde Pb^2O^3 d'après l'équation



Il trouve d'ailleurs que cette action n'intéresse qu'une faible partie de la quantité totale de matière active de ses plaques et qu'il évalue à environ 10 0/0.

Ni Planté ni Faure n'ont songé à la formation possible du sulfate de plomb. Gladstone et Tribe ont, les premiers, démontré celle-ci.

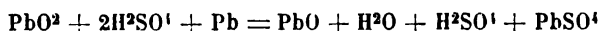
Travaux de Gladstone et Tribe. — Théorie de la double sulfatation.
— Vers 1882, Gladstone et Tribe¹ publièrent leurs travaux relatifs aux réactions chimiques dont l'accumulateur au plomb est le siège.

Ils trouvèrent qu'après la formation les plaques positives sont constituées par du peroxyde de plomb et les plaques négatives par du plomb spongieux, qu'il s'agisse d'éléments Planté ou Faure.

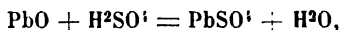
La décharge ayant lieu dans l'eau, ils ont constaté que le peroxyde se réduit en protoxyde jaune et que le plomb spongieux s'oxyde en hydrate de protoxyde blanc, d'après l'équation :



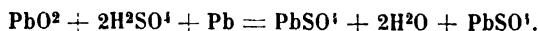
Dans l'eau acidulée sulfurique, l'analyse leur indiqua la présence de sulfate de plomb aux deux électrodes, sulfate de plomb mélangé au peroxyde et au plomb spongieux non utilisés. Ils expriment alors les réactions chimiques qui s'accomplissent pendant la décharge par les équations :



et



qu'on peut traduire finalement par l'équation unique :



La charge ramenant ensuite la matière positive à l'état de peroxyde et la matière négative à l'état de plomb spongieux, il résulte de

1. *Lumière électrique*, t. VII, p. 284, et t. VIII, p. 422.

l'équation précédente que le sulfate de plomb doit se peroxyder à la positive et se réduire à la négative. L'équation de charge est ainsi l'équation précédente lue de droite à gauche.

L'oxydation du sulfate ayant été admise, mais sa réduction controversée, notamment par le D^r Oliver Lodge et par sir William Thomson, Gladstone et Tribe soumièrent à l'action du courant des lames de platine recouvertes de 20 grammes de sulfate de plomb maintenu par du papier parchemin. L'une était placée comme positive, l'autre comme négative, dans une solution d'eau acidulée sulfurique, et chargées toutes deux à 1 ampère. La peroxydation du sulfate se faisait très rapidement. La réduction était au contraire très lente, et l'hydrogène se dégageait en grande partie d'abord¹; mais, après vingt-quatre heures, de petites taches noires de plomb réduit commençaient à apparaître, s'étendant ensuite peu à peu, la transformation complète du sulfate en plomb spongieux étant totale après dix jours.

Quoique lente, la réduction du sulfate est ainsi néanmoins démontrée par ces auteurs, qui font d'ailleurs remarquer que, dans l'accumulateur, le sulfate de plomb est toujours mélangé de plomb spongieux non sulfaté dont la présence facilite la réduction. C'est ainsi qu'en prenant une plaque complètement déchargée et renfermant 510/0 de sulfate de plomb, la réduction de celui-ci en plomb spongieux est totale après charge de 1 ampère pendant soixante heures. A la positive, même après une décharge complète, il reste toujours une forte proportion de peroxyde non réduit avec le sulfate de plomb, proportion qui facilite la peroxydation de ce dernier à la charge. En analysant la matière active négative après une décharge rapide, Gladstone et Tribe remarquèrent que le plomb spongieux ne se convertit pas entièrement en sulfate à la négative, mais aussi partiellement en peroxyde² provenant sans doute de l'oxydation du sulfate de plomb déjà formé par l'oxygène qui se dégage rapidement.

1. Nous verrons dans la suite que les conditions ne sont pas les mêmes lorsqu'on prend un support en platine au lieu d'un support en plomb, l'hydrogène se dégageant sur le platine à une tension plus faible que celle nécessitée par la réduction du sulfate de plomb en plomb, ce qui ne se produit pas avec l'emploi du support en plomb.

2. Il est cependant reconnu actuellement que la peroxydation de la négative à la fin de la décharge ne peut avoir lieu qu'exceptionnellement et seulement lorsque, dans la décharge de plusieurs éléments en tension, l'élément considéré, ayant une capacité inférieure, s'inverse après être passé à 0. Il subit alors une charge en sens contraire, ce qui provoque un commencement de peroxydation des négatives.

On verra plus loin que ces auteurs attribuent à ce fait l'épuisement de l'accumulateur.

Travaux divers confirmant ou infirmant la théorie de la double sulfatation. — D'une façon générale, tous les auteurs s'accordent à admettre la présence du sulfate de plomb aux deux électrodes, et, en ce qui concerne la négative, une quantité de ce corps proportionnelle à la quantité d'électricité débitée. Le plus grand nombre des discussions repose sur la contestation de cette proportionnalité à l'électrode positive, le peroxyde de celle-ci se transformant, d'après certains travaux, partiellement en oxyde inférieur et partiellement en sulfate.

Il semble, à première vue, facile de vérifier si la double sulfatation est en accord avec les faits. L'équation de Gladstone et Tribe indique en effet, d'après la loi de Faraday, que pour 1 ampère-heure il faut engager $3^{\text{er}},65 \text{ SO}^4\text{H}^2$, tandis qu'il suffirait seulement de la moitié, soit $1^{\text{er}},82$, dans le cas où seule la cathode se sulfaterait. Il suffit par conséquent, lorsqu'on connaît la quantité d'électricité fournie par un accumulateur, de mesurer la quantité d'acide sulfurique disparu pendant la décharge pour être fixé. Cette mesure peut être faite soit par voie physique, soit par voie chimique. Dans le premier cas, on peut, connaissant la quantité totale d'électrolyte, mesurer la variation de densité pendant la décharge ou pendant la charge. Malheureusement, une partie non négligeable d'acide échappe à cette mesure : c'est celle qui est contenue dans les pores de la matière active ; il est à peu près impossible de déterminer exactement, d'une part, la quantité de cet acide et, d'autre part, sa densité. On a cherché également à déduire l'acide combiné à l'état de sulfate dans la matière active par l'augmentation de poids de celle-ci aux différents moments de la décharge. Ici aussi l'influence de la quantité et de la densité d'acide renfermé dans les pores exigerait une correction qu'il est impossible de faire.

Les méthodes chimiques ne sont pas non plus sans difficultés ; celles-ci sont cependant surmontables. Quoique assez délicats, les procédés d'analyse actuellement connus permettent le dosage des substances Pb , PbO , PbSO^4 ou PbO^2 , PbO , PbSO^4 sur chacune des électrodes. Où se présente la plus grosse difficulté, c'est dans la prise d'échantillon, car en effet les différentes parties de la matière active ne travaillent pas également. Aussi nous semble-t-il que le meilleur moyen d'arriver à un résultat certain à l'aide de cette méthode consiste

à déterminer la quantité d'électricité fournie par une petite plaquette (positive ou négative) de matière active et de faire l'analyse sur la quantité entière de substance active.

Nous pensons que ces quelques considérations peuvent suffire à expliquer les divergences dans les résultats obtenus par les différents auteurs dont nous allons résumer les travaux.

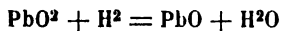
Le Dr Aron¹ a cherché à élucider le processus chimique qui se développe dans la pile secondaire par des procédés physiques. Il a d'abord constaté que, pendant la décharge, la densité de l'acide diminuait (de 1,175 à 1,065 dans un cas), d'où il conclut qu'il y a formation de sulfate proportionnelle au nombre d'ampères-heures débités, Il trouva augmentation de poids de la négative après une décharge, mais sans découvrir la loi reliant cette augmentation à la quantité d'électricité fournie, ce qui est dû à ce que le liquide qui imprègne la matière diminue de poids pendant que le poids de cette matière augmente.

M. Aron établit qu'à la positive le sulfate de plomb ne se peroxyde qu'au contact du plomb² et que, lorsque la couche devient trop épaisse, le sulfate n'est plus transformé en peroxyde.

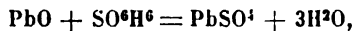
Dans sa *Contribution à la théorie chimique des piles secondaires*³, Frankland entreprend l'étude des réactions chimiques accomplies dans les accumulateurs genre Planté. Il admet comme conclusion que les deux électrodes sont constituées fin charge par du peroxyde et du plomb spongieux. A la décharge, celles-ci se sulfatent, l'acide électrolysé étant l'acide hexabasique.

Les réactions seraient alors les suivantes :

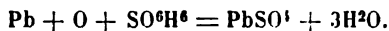
A la positive :



et



et à la négative :



1. Conférence à la Société électrotechnique de Berlin, en 1883 (*Lumière électrique*, t. IX, p. 261; — *Elektrotechn. Zeitsch.*, 1883, p. 58 et 100).

2. S'il est vrai que la peroxydation du sulfate de plomb ne se fait qu'en couches minces, il n'est pas moins vrai, d'autre part, que la peroxydation de la matière positive déchargée s'effectue très bien en couches épaisses, pouvant atteindre 10 millimètres. C'est qu'en effet cette matière déchargée n'est jamais du sulfate de plomb pur, mais un mélange de peroxyde non utilisé et d'une proportion de sulfate de plomb dépassant rarement 50 0/0, mélange qui possède une conductibilité bien supérieure à celle du sulfate de plomb pur.

3. *Proceedings of the Royal Society*, n° 224, 1883; — *Lumière électrique*, t. XIV, p. 144.

C'est en somme la double sulfatation ; mais l'hypothèse de l'électrolyse d'acide hexabasique est sans fondement.

A. Crova et P. Garde¹ trouvent que la variation de densité observée dans le liquide des accumulateurs correspond sensiblement à la variation théorique d'après l'hypothèse de la double sulfatation.

Ayant imaginé une balance-enregistreur, ils constatent qu'à la charge le poids des lames diminue rapidement avec un régime élevé (12 ampères pour une surface active de 28^{dm}²,4 à chaque élec-

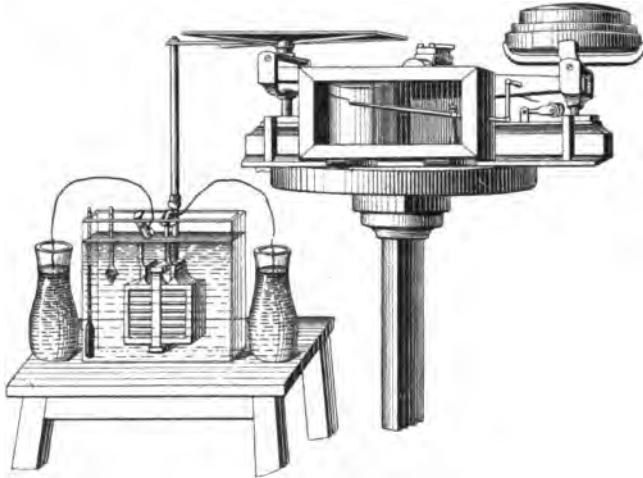


FIG. 5. — Expériences de Gérard.

trode). Au bout de trois heures, le dégagement gazeux commence, mais la charge n'est pas terminée, puisque la courbe commence seulement à s'infléchir ; elle devient tremblée par suite du dégagement gazeux ; puis, après huit heures, elle reste parallèle à l'axe du temps. Avec une intensité faible (3 ampères), le dégagement n'apparaît que lorsque la courbe devient parallèle à l'axe des temps.

A la décharge, l'enregistreur trace d'abord une droite d'autant plus inclinée que le régime est élevé, puis il y a inflexion, et la courbe tend vers une parallèle à l'axe des temps lorsque l'épuisement est complet. Cette deuxième partie de la décharge n'est pas utilisable. Plus l'intensité de décharge est élevée, plus la partie droite est courte et inclinée et plus la seconde partie est longue.

1. Note présentée à l'Académie des Sciences par Faye, le 25 mai et le 20 juillet 1885 (*Lumière électrique*, t. XVI, p. 471, et t. XVII, p. 219).

Si, après la décharge terminée, on laisse l'élément à circuit ouvert, la balance ne trace pas une droite parallèle, mais une courbe ascendante qui indique que la sulfatation continue.

En circuit ouvert après charge, l'enregistreur trace une droite parallèle à l'axe des temps. Après un courant de charge assez élevé, il y a cependant un faible accroissement de poids au début, puis une période qui se maintient constante pendant quarante heures. L'accroissement du début peut être dû à l'influence des gaz retenus dans la couche de matière active.

Gérard¹, à Liège, a également effectué des essais sur des accumulateurs genre Faure, en suspendant les électrodes à l'un des bras d'une balance de Roberval (*fig.* 5). Les électrodes plongeaient dans un bac en verre contenant l'acide sulfurique étendu et pouvaient se déplacer librement; elles étaient équilibrées à l'aide d'un contre-poids porté par l'autre extrémité du fléau, qui communiquait par l'intermédiaire de tringles articulées à la plume d'un tambour enregistreur. Le courant était amené aux électrodes par deux fils de cuivre plongeant dans des godets de mercure.

Une moyenne de 20 charges et décharges successives a donné :

CHARGE			
Temps	Intensité	Ampères-heures chargés	Diminution de poids
10,33 heures	3,92 amp.	36,5 amp.-heures	64,16 gr.
DÉCHARGE			
Temps	Intensité	Ampères-heures débités	Augmentation de poids
6,55 heures	4,72 amp.	30,9 amp.-heures	58,72 gr.

la force électromotrice finale à la décharge étant de 1,69 volt en moyenne.

La quantité de matière engagée par ampère-heure est donc d'après cela :

$$\frac{64,16}{36,5} = 1,75 \text{ gr. à la charge, et } \frac{58,72}{30,9} = 1,9 \text{ gr. à la décharge.}$$

L'auteur en conclut que ces chiffres concordent bien avec les valeurs données théoriquement par la réaction :



qui correspond à 1^{sr},8 H²SO⁴ engagé par ampère-heure sur chaque électrode.

1. *Lumière électrique*, t. XXVII, p. 387.

La figure 6 donne les courbes tracées par l'enregistreur à la charge et à la décharge¹.

W. Kohlrausch et C. Heim déterminèrent², à l'aide de l'aréomètre, les variations de densité d'un accumulateur Büsche et Müller

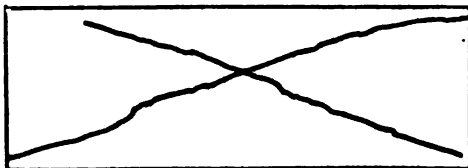


Fig. 6. — Courbes de charge et de décharge de la balance enregistreur.

(de Hagen, en W) en charge à 5 ampères et en décharge à 6,5 ampères, et ils trouvèrent que cette densité augmente ou diminue proportionnellement aux ampères-heures reçus ou débités, ainsi qu'il résulte du tableau suivant que nous avons établi d'après les courbes données par ces auteurs³.

TABEAU 5

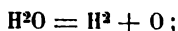
AMPÈRES-HEURES DÉBITÉS OU CHARGÉS	DENSITÉ DE L'ACIDE SULFURIQUE	
	DÉCHARGE	CHARGE
0	1,146	1,115
10	1,140	1,121
20	1,133	1,128
30	1,126	1,134
40	1,120	1,140
47	1,115	
51		1,148

Ces chiffres tendent à prouver que la quantité d'acide sulfurique engagé dans les réactions est bien proportionnelle au nombre d'ampères-heures.

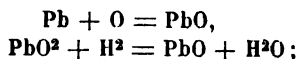
Streintz⁴, partisan de la double sulfatation, indique les réactions suivantes à propos de cette théorie. D'après lui, celles-ci se décomposeraient en trois phases :

1. Comme nous l'avons dit, cette méthode manque de précision.
2. *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1889, p. 327.
3. Dolezalek, *Die Theorie des Bleiaccumulators*, p. 5.
4. *Elektrotechnische Zeitschrift*; — Loppé, *les Accumulateurs électriques*, p. 36.

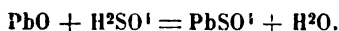
1° Décomposition de l'eau :



2° Oxydation du plomb de l'électrode négative, et réduction du peroxyde de l'électrode positive :



3° Sulfatation aux deux électrodes de l'oxyde PbO, qui ne peut exister libre en présence d'acide sulfurique :



Ainsi Streintz considère comme réaction secondaire la sulfatation des électrodes ¹.

Il démontre, d'autre part, que c'est bien le peroxyde de plomb PbO² et non son hydrate H²PbO³ qui entre en réaction. C'est ce qui ressort clairement des mesures suivantes de cet auteur ² sur la force électromotrice des différents couples :

Pb ² O Zn :	E = 0,42 volt
PbO Zn :	0,46
Pb ² O ¹ Zn :	0,75
H ² PbO ³ Zn :	0,96
PbO ² Zn :	2,41

Comme un élément constitué par une plaque positive d'accumulateur et une négative en zinc a une force électromotrice de 2,4 volts, on peut en conclure que c'est bien le peroxyde et non son hydrate qui constitue la matière active positive. La présence de cet hydrate noir n'a été observée ³ que dans quelques éléments Planté, mais seulement en petite quantité.

Strecker ⁴ a montré également que ce n'est pas l'hydrate de peroxyde, mais le peroxyde anhydre, qui constitue la matière positive.

1. Nous verrons plus loin que cette hypothèse ne s'accorde pas avec les nouvelles théories.

2. *Wied. Ann.*, XXXVIII, p. 344; 1889.

3. *Wied. Ann.*, XLVI, p. 449; 1892.

4. *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1891, p. 435, 513, 524.

en déterminant la force électromotrice après échauffement de la positive à 170° C., température qui décompose l'hydrate, et en trouvant la même force électromotrice qu'avant l'échauffement. Il a constaté, d'ailleurs, que le peroxyde chimique donne la même force électromotrice que celui formé électrolytiquement.

Ayrton, Lamb et Smith sont partisans aussi de la double sulfatation. L'analyse leur a montré¹, en effet, que, pendant la charge et la décharge, les quantités de peroxyde croissent et décroissent proportionnellement à la quantité d'électricité, et qu'aux deux pôles le sulfate décomposé ou formé est également proportionnel à cette quantité d'électricité. Le tableau suivant indique, d'après ces auteurs, la variation de la teneur en peroxyde pour un élément chargeant à 10 ampères et déchargeant à 9 ampères.

TABLEAU 6

TEMPS EN HEURES DEPUIS LE DÉBUT DE LA CHARGE OU DE LA DÉCHARGE	PROPORTION DE PbO ₂ EN POUR 100	
	DÉCHARGE	CHARGE
0	96	46
3	85	54
6	73	62
9	57	74
12	47	86
15	40	100

D'autres auteurs combattent la théorie de la double sulfatation : Farbaky et Schenek² ont trouvé comme moyenne d'un grand nombre d'expériences 2^{sr},24 de H²SO⁴ engagé par ampère-heure, alors qu'on devrait avoir 3^{sr},6 en admettant la double sulfatation.

Hypothèse de Drzewiecki. — Drzewiecki³ n'admet pas la double sulfatation, parce qu'il ne trouve par expérience qu'un équivalent et demi d'acide sulfurique engagé, tandis que la théorie en indiquerait deux.

1. *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1894, p. 66.

2. *Lumière électrique*, t. XXVIII, p. 295.

3. *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. VI, p. 414; — *Lumière électrique*, t. XXXV p. 290.

Il conteste même la formation du sulfate de plomb sous le prétexte que les électrodes ne deviennent pas blanches après une décharge normale¹. D'autre part, s'il a pu réduire du sulfate de plomb, il n'est pas parvenu à le peroxyder².

Cet auteur nie encore que l'accumulateur chargé se compose de peroxyde de plomb à l'électrode positive et de plomb spongieux à la négative, parce qu'il n'a pu obtenir de courant en constituant un élément à l'aide du peroxyde du commerce et d'une lame de plomb fraîchement gratté³.

Il en arrive alors à émettre l'hypothèse suivante: la positive formée, mais non encore chargée, serait un anhydride plombique Pb^2O^5 . Le courant de charge produirait à ce pôle du bioxyde d'hydrogène H^2O^2 qui s'unirait à Pb^2O^5 pour former l'acide perplombique $H^2Pb^2O^7$, analogue à l'acide persulfurique (et qu'on obtient par combinaison de l'acide sulfurique et du bioxyde d'hydrogène).

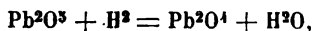
À la négative, H^2 s'unirait au plomb spongieux, soit sous forme d'hydrure H^2Pb^2 , soit sous forme d'hydrogène occlus⁴.

L'accumulateur chargé se présenterait alors sous la forme :



en considérant que l'expérience a montré qu'il y avait 1,5 équivalent électrochimique d'acide sulfurique engagé par coulomb (soit 257,757 H^2SO^4 par ampère-heure).

Au moment de la fermeture du courant de décharge à l'anode, H^2O^2 se détacherait et libérerait l'acide plombique Pb^2O^5 ; la combinaison $Pb^2O^5 + H^2O^2$ étant peu exothermique se dédoublerait facilement. H^2O^2 se dédoublerait à son tour en H^2 et $2O$; H^2 à l'état naissant détacherait un O du groupe Pb^2O^5 , selon la formule



1. On connaît déjà la véritable raison de ce fait, la matière active n'étant utilisée que partiellement aux deux électrodes pendant la décharge.

2. Nous avons déjà vu cependant que cette peroxydation est possible, et que d'ailleurs les conditions ne sont pas les mêmes dans l'accumulateur en charge.

3. La chose est cependant possible; mais, comme la quantité d'électricité peut être très petite, on peut ne pas obtenir la force électromotrice de l'accumulateur si on n'a pas le soin de faire les mesures sur un galvanomètre à grande résistance.

4. On a vu déjà que la quantité de gaz occlus est très faible et ne peut être la cause de la force électromotrice.

et les 2O libérés entreraient en combinaison par l'intermédiaire des trois groupes d'acide sulfurique en deux chaînes parallèles, dont l'une renfermerait deux groupes d'acide sulfurique.

O s'unirait à H² de H²Pb² et libérerait 2Pb à l'état naissant, dont l'un s'unirait à S²O⁶ en hyposulfate de plomb PbS²O⁶; l'autre Pb s'unirait à O et SO³ en sulfate de plomb PbSO⁴.

L'accumulateur déchargé pourrait alors être représenté par :

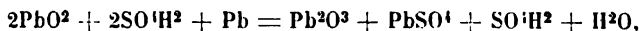


Pendant la charge, les réactions inverses se produiraient.

D'après ces réactions, on trouve par ampère-heure une augmentation de poids de 2^{sr},3763 pour la cathode et une diminution de poids de 0^{sr},63546 pour l'anode, soit une augmentation totale de 1^{sr},73817. La Commission d'Anvers ayant trouvé comme moyenne de 20 pesées 64^{sr},16 pour 36,3 ampères-heures, alors que le calcul fait ici donnerait 63^{sr},443, l'auteur en conclut que sa théorie est celle qui se rapproche le plus de la vérité ¹.

Hypothèse de Fitz-Gérald. — Fitz-Gérald² trouva qu'une plaque positive de 454 grammes, renfermant 320 grammes de peroxyde, pouvait donner 16 ampères-heures jusqu'à la différence de potentiel minimum de 1,80 volt. Or l'analyse de la matière lui montra que 22 0/0 du peroxyde avait été réduit, soit ici 70^{sr},9 de peroxyde, correspondant à 13,9 ampères-heures. Il en conclut que la quantité de peroxyde réduit est rigoureusement proportionnelle à la quantité d'électricité débitée.

D'après Fitz-Gérald, le peroxyde non réduit serait transformé en sesquioxyde moins actif d'après la formule ³ :



le sesquioxyde résistant à l'action de l'acide sulfurique.

1. Rien n'autorise cependant une pareille hypothèse, qui ne s'accorde même pas avec les données chimiques unanimement admises actuellement : matière active positive constituée par du peroxyde de plomb, et matière active négative constituée par du plomb spongieux à la fin de la charge.

D'ailleurs les arguments donnés ici contre la théorie de la double sulfatation ont été réfutés déjà par les travaux antérieurs ou le seront, comme on le verra dans la suite.

2. *Lumière électrique*, t. XXIV, p. 481.

3. Cette hypothèse est inadmissible, il est bien démontré en effet qu'il reste toujours, à la fin de la décharge, du peroxyde de plomb non utilisé sur la positive.

Ayant étudié l'action dépolarisante du sulfate de plomb, il croit également qu'il peut y avoir réduction de ce sulfate de plomb à la positive¹.

Travaux de J.-H. Gladstone et W. Hibbert. — La théorie de la double sulfatation a reçu un solide appui des travaux de Gladstone et Hibbert².

Ces auteurs ont étudié d'abord, d'après cette théorie et en faisant intervenir le rôle de la diffusion, les variations qui se produisent dans la concentration de l'acide, imprégnant les plaques pour les différents états de l'accumulateur.

Cette étude, ainsi que la détermination expérimentale de la variation de force électromotrice avec la densité de l'acide³, leur a servi à expliquer l'allure connue des courbes de charge et de décharge⁴, les variations de résistance intérieure⁵, de capacité.

Travaux de G. Darrieus. — Dans son *Essai de théorie chimique sur les accumulateurs électriques*, M. G. Darrieus (Conférence faite à la Société internationale des Électriciens, le 4 mai 1892) réfute l'hypothèse de la double sulfatation. Il trouve que la formation d'un même corps, sulfate de plomb, aux deux électrodes, paraît contraire aux lois de Faraday, et que la théorie de la double sulfatation n'est admise que parce qu'elle donne pour la force électromotrice la valeur qui se rapproche le plus de celle observée, ainsi qu'on le verra dans l'étude thermodynamique.

La méthode suivie par M. Darrieus est purement expérimentale. Il recherche d'abord quelle est la nature des parties constituantes de l'accumulateur (électrode positive, électrode négative et électrolyte), puis il étudie les différentes modifications qui se produisent pendant la décharge.

1. Cette réduction ne peut avoir lieu pendant la décharge de l'accumulateur au plomb. Elle ne se produit, ainsi qu'on le verra par la suite, que si on remplace à la cathode, le plomb spongieux par un métal plus électro-positif, comme le zinc, par exemple.

2. *Philosophical Magazine*, 1890, p. 168; Communication faite à l'*Institution of Electrical Engineers*, le 12 mai 1892; — *Lumière électrique*, t. XLV, p. 38, 90, 142, 188.

3. Voir p. 122 de ce *Traité*.

4. Voir p. 155 de ce *Traité*.

5. Voir p. 198 de ce *Traité*.

1° *Constitution chimique de l'accumulateur avant décharge.* —

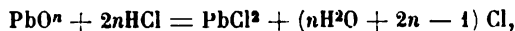
a) **PLAQUE POSITIVE.** — Si on prend une lame de plomb, on sait que l'électrolyse l'oxyde au positif en lui donnant une teinte brune. En interrompant la charge à ce moment, il y a un dégagement gazeux assez abondant. En plongeant la plaque dans l'eau, un liquide sirupeux qui est de l'acide sulfurique s'en écoule, et de l'oxygène se dégage, ce qui tend à prouver que le liquide ou la positive renferme un corps suroxygéné instable, se décomposant dans l'eau. D'après les recherches de Berthelot sur l'électrolyse de l'eau acidulée sulfurique, trois corps peuvent se produire qui réagissent sur l'iodure de potassium, ainsi que fait le liquide des accumulateurs. Ces corps sont : l'acide persulfurique, l'eau oxygénée et l'ozone.

M. Darrieus, constatant que le liquide qui s'écoule de la positive n'a pas d'action, ni sur l'acide chromique, ni sur l'acide arsénieux, en conclut qu'il n'y a ni eau oxygénée, ni ozone, et que le corps suroxygéné est de l'acide persulfurique que l'on peut reconnaître par l'iodure de potassium en ayant soin de filtrer le liquide pour éliminer toute trace de peroxyde de plomb, qui a la même action.

Il trouve ensuite que l'acide persulfurique apparaît dans le liquide qui baigne la positive dès le début de la charge, et qu'il s'en forme d'autant plus que l'acide est plus concentré.

Si l'accumulateur chargé est laissé au repos, on constate que le liquide qui baigne les positives devient de moins en moins riche en acide persulfurique, et que celui-ci finit par disparaître au bout d'un certain temps.

Afin de rechercher quel oxyde constitue la plaque positive, M. Darrieus prend la matière brune obtenue fin charge, et, après l'avoir traitée par l'acide azotique, il trouve qu'il ne s'y dissout rien; ce qui indique qu'il n'y a pas d'oxyde inférieur à PbO^2 . Pour déterminer exactement cet oxyde, il traite la matière par l'acide chlorhydrique, ce qui donne la réaction générale suivante :



et il déduit n de la quantité de Cl, dosé en le recueillant dans l'iodure de potassium et titrant l'iode libre par l'hyposulfite.

Comme l'acide persulfurique donnerait également un dégagement de chlore, on l'élimine d'abord en lavant la matière à l'eau et séchant à 110° .

Un gramme de matière ainsi traitée donna dans différentes expériences 0^{sr},310, 0^{sr},315, 0^{sr},305 de chlore. Or, théoriquement, 1 gramme PbO² doit donner 0^{sr},301 Cl. On peut donc en conclure que la matière positive chargée est constituée de peroxyde de plomb.

Comme moyen de vérification, on trouve qu'une plaque positive constituée de peroxyde obtenu chimiquement donne avec des négatives chargées une force électromotrice de 1,88 volt, alors qu'une positive chargée, lavée et étuvée, donne 1,92 volt dans les mêmes conditions. Avec une lame de zinc comme négative, la force électromotrice atteint dans les deux cas 2,36 volts.

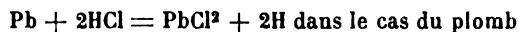
La plaque positive chargée est donc constituée, d'après l'auteur, de peroxyde de plomb imprégné d'acide persulfurique.

b) ÉLECTROLYTE. — L'eau acidulée sulfurique employée dans l'accumulateur présente, pendant la charge, les réactions de l'acide persulfurique et d'autant plus que l'acide est plus concentré, par suite de l'instabilité de ce corps dans l'eau et l'acide très dilué.

La quantité d'acide persulfurique est variable en différents points de l'électrolyte : près des positives, on peut en trouver environ 0,01 gramme par litre, alors qu'autour des négatives la proportion est beaucoup plus faible et non dosable.

c) PLAQUE NÉGATIVE. — A la fin de la charge, la négative peut être constituée soit par du plomb seulement, soit par du plomb retenant de l'hydrogène à l'état d'hydrure ou à l'état d'occlusion.

Pour le déterminer, la matière chargée fut traitée par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène dégagé devait être, dans chacun de ces cas, donné par les équations :



et



soit dans le second cas une quantité double d'hydrogène.

Différentes expériences, comparatives furent faites entre la matière chargée et du plomb doux finement divisé.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

TABLEAU 7

		POIDS	VOLUME	TEM-	PRESSION	VOLUME	VOLUME
		DE MATIÈRE	D'HYDROGÈNE	PÉRATURE	BARO-	D'HYDROGÈNE	D'HYDROGÈNE
		traitée	obtenu		MÉTRIQUE	ramené à	à 0° 760 mm.
		gram.	Cmc.		Mm.	0° et 760 mm	pour
							1 gr. matière
I	plomb ordinaire..	1,500	186	20° C.	754	172	114,6
	» chargé	1,102	134	20	754	123,8	112,3
II	» ordinaire..	1,500	186	20	750	171	114,0
	» chargé	1,445	176	20	750	161,9	112,0
III	» ordinaire..	30,000	3.780	21	763	3.477	115,9
	» chargé	23,600	2.930	21	763	2.714	115,0
IV	» ordinaire..	30,000	3.750	20	763	3.450	115,0
	» chargé	26,850	3.340	20	763	3.071,6	114,4.

La moyenne de ces expériences donne :

Plomb ordinaire..... 114^{cm}3,9
 — chargé 113 ,4

pour le volume d'hydrogène rapporté à 1 gramme de matière.

D'un autre côté, la matière négative chargée traitée par l'acide azotique étendu donne un dégagement de bioxyde d'azote et d'acide hypoazotique, mais sans trace d'hydrogène. Par amalgamation de la matière, on ne recueille qu'un volume d'hydrogène insignifiant : c'est ainsi que 12 grammes de matière n'ont donné que 1 centimètre cube d'hydrogène, alors qu'on aurait dû avoir plus de 100 centimètres cubes, si on avait eu affaire à de l'hydrure de plomb.

On doit donc conclure de ceci que la négative chargée est constituée par du plomb retenant seulement dans ses pores quelques traces d'hydrogène libre.

2° *Constitution chimique de l'accumulateur après décharge.* —

a) PLAQUE POSITIVE. — La plaque positive déchargée a une teinte beaucoup moins foncée qu'après la charge. En la traitant par l'acide azotique, une partie se dissout, ce qui prouve qu'il y a des composés de plomb inférieurs à PbO^2 .

L'acétate neutre d'ammoniaque dissout également en partie la matière, ce qui fait supposer qu'elle renferme l'oxyde PbO ou le sulfate de plomb.

L'analyse montre que la quantité de chlore fournie par l'attaque de la matière par l'acide chlorhydrique est bien inférieure à celle donnée par la matière chargée. L'auteur en déduit qu'il y a bien réduction de PbO^2 en un oxyde inférieur.

Le sulfate de plomb fut dosé sur un échantillon de matière active positive, déchargée, très soigneusement lavée afin d'enlever toute trace d'acide sulfurique libre; la matière était traitée par le carbonate de soude, et on dosait l'acide sulfurique dans la solution, à l'aide du chlorure de baryum.

Le tableau suivant donne les résultats d'un certain nombre d'expériences effectuées sur un appareil contenant $2^{sr},3$ de matière active positive ¹.

TABLEAU 8

NUMÉROS D'EX- PÉRIENCES	ANALYSE APRÈS CHARGE		ANALYSE APRÈS DÉCHARGE		ANALYSE PENDANT LA DÉCHARGE		AMPÈRES- HEURES FOURNIS	SO ₄ Pb CALCULÉ CORRESPONDANT AUX AMPÈRES-HEURES en admettant la sulfatation
	PbO	SO ₄ Pb	PbO	SO ₄ Pb	PbO	SO ₄ Pb		
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100		
1	2,33	3,60	8,72	4,41	6,39	0,81	86	21,12
2	0,21	0,47	6,97	4,40	6,76	3,93	114	28,00
3	0,40	0,90	8,40	2,18	8,00	1,28	120	29,47
4	0,38	0,40	5,56	2,14	5,18	4,74	82	20,14
5	2,44	0,95	10,92	4,01	8,48	3,06	121	29,71
6	1,47	0,19	6,65	1,16	5,18	0,97	76	18,66

L'auteur en conclut qu'après la décharge la plaque positive contient toujours du sulfate de plomb, mais en quantité très variable et non fonction du nombre d'ampères-heures fournis.

1. Il est important de remarquer ici que, en adoptant ces chiffres, la quantité de plomb engagée dans la décharge serait, pour le premier essai, $136^{sr},4$, correspondant à l'oxyde, et $12^{sr},7$, correspondant au sulfate, soit en tout $149^{sr},1$ de plomb pour une quantité d'électricité débitée égale à 86 ampères-heures. Par ampère-heure, la masse de plomb engagée ne serait donc que de $\frac{149,1}{86} = 1^{sr},73$, ce qui est inadmissible puisque, théoriquement, il faut $3^{sr},86$ de plomb. Les six essais mentionnés ici donnent un résultat semblable. Pour le cinquième, par exemple, on trouve $229^{sr},1$ de plomb pour 121 ampères-heures, soit $1^{sr},89$ de plomb par ampère-heure. Donc de deux choses l'une : ou bien les chiffres sont inexacts, ou alors ils se rapportent à un échantillon de matière active qui a très peu travaillé et qui ne représente pas l'état moyen de la plaque.

b) **ELECTROLYTE.** — A la fin de la décharge, la densité est plus faible qu'après la charge. De plus, les réactions de l'acide persulfurique deviennent de plus en plus faibles à mesure que la décharge s'avance.

c) **PLAQUE NÉGATIVE.** — La teinte de la négative à la fin de la décharge est plus terne qu'au début; chauffée au chalumeau, la matière déchargée se transforme par parties en litharge avec incandescence. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle donne un dégagement d'hydrogène bien inférieur à celui donné par la matière chargée; ce qui prouve qu'il y a eu élimination du plomb libre.

Le dosage du sulfate de plomb fut opéré par la méthode décrite plus haut, après avoir très minutieusement lavé la matière à l'eau bouillie sans la mettre jamais au contact de l'air.

Le tableau suivant donne les résultats de plusieurs expériences :

TABLEAU 9

EXPÉRIENCES	POIDS de MATIÈRE active de l'élément	AMPÈRES- HEURES FOURNIS à la décharge	SO ₄ Pb		SO ₄ Pb FORMÉ	SO ₄ Pb CALCULÉ
			avant DÉCHARGE	après DÉCHARGE	pendant LA DÉCHARGE	correspondant à LA DÉCHARGE
1	kilogr. 44	2113	p. 100 1,30	p. 100 25,25	p. 100 23,95	p. 100 27,3
2	44	1973	0,88	23,78	22,90	25,4
3	44	1960	2,25	33,42	31,17	25,2
4	44	2025	2,14	26,80	24,66	26,07

Les deux dernières colonnes sont, comme on le voit, assez concordantes. Elles montrent que le plomb de la négative se transforme, pendant la décharge, en sulfate de plomb dont la quantité est proportionnelle au nombre d'ampères-heures.

3° *Discussion des phénomènes de charge et de décharge.* — Des résultats obtenus, M. Darrieus conclut que l'accumulateur agit comme une pile dans laquelle, au début, pendant la période qu'on désigne sous le nom de coup de fouet, le métal brûlé serait l'hydrogène occlus, et le dépolarisant, l'acide persulfurique libre dans le liquide et la plaque positive. Après ces réactions fugitives, la négative constituée par du plomb dans un état moléculaire spécial se transformerait en sulfate de plomb pendant que l'action dépolarisante serait la réduction de PbO² en PbO.

A la négative, l'action principale serait d'abord, d'après M. Darrieus, une sous-oxydation du plomb, ce sous-oxyde se décomposant spontanément, en présence de l'acide sulfurique, en plomb métallique et sulfate de plomb. Cette affirmation reposerait sur le fait suivant : ayant remplacé l'électrolyte sulfurique par une solution de sulfate de soude neutre au maximum de conductibilité, il fit une décharge qui donna une tension moyenne de 1,89 volt. Après cette décharge, la densité du liquide n'avait pas varié, et il ne s'était produit dans la matière active négative que des traces de sulfate de plomb. Cette matière active déchargée était en partie soluble dans les acides; chauffée au chalumeau, elle devenait brusquement incandescente en laissant un résidu de litharge parsemé de globules de plomb fondu. Or ce phénomène d'incandescence est une particularité du sous-oxyde de plomb.

Comme la force électromotrice de l'élément au sulfate de soude est sensiblement la même que celle de l'élément à acide sulfurique, l'auteur en conclut que, dans ce dernier cas, la réaction principale est la sous-oxydation du plomb, la sulfatation ne s'exerçant, peut-être, que par action locale de l'acide sulfurique sur le sous-oxyde avec formation d'une molécule de sulfate de plomb et d'une molécule de plomb métallique qui lui sert de conducteur.

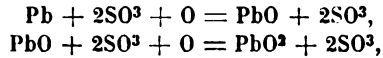
Avec le plomb ordinaire, qui ne donne qu'une force électromotrice passagère et aucun courant appréciable, la réaction serait toute différente : il y aurait sulfatation totale du plomb qui, se recouvrant ainsi d'un voile mauvais conducteur, ne pourrait plus fournir de courant.

Si on laisse à l'air des négatives chargées, elles se sous-oxydent. Remontées alors en éléments, elles donnent des capacités d'autant plus faibles qu'elles sont restées plus longtemps à l'air; mais on trouve que dans tous les cas la densité du liquide fin charge est la même et égale à celle d'une décharge dans les conditions ordinaires, ce qui prouve que la quantité de sulfate est la même; mais une partie de cette sulfatation est locale et provient de l'action chimique de l'acide sulfurique sur le sous-oxyde formé à l'air.

Au sujet de la positive, les expériences décrites plus haut tendent à montrer que la quantité de sulfate de plomb formé n'est pas proportionnelle au nombre d'ampères-heures recueillis. M. Darrieus admet que ce sulfate de plomb provient de l'action locale due au couple $\text{PbO}_2 \mid \text{PbO}$ dans l'acide sulfurique; il en donne comme preuve la sulfatation progressive de tout le peroxyde d'une positive laissée dans l'électrolyte à la fin de la décharge.

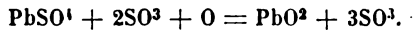
PbO_2 est bien le dépolarisant principal de la décharge; car, si la positive est lavée et séchée afin de la débarrasser de tout composé suroxygéné, elle donne encore une force électromotrice de 1,93 volt et une décharge normale.

D'après la théorie de Darrieus, les actions chimiques pendant la charge seraient les suivantes : à la négative, il y aurait réduction du sulfate de plomb en plomb spongieux avec mise en liberté d'acide sulfurique; à la positive, il y aurait formation d'acide persulfurique. Celui-ci agirait soit sur le plomb, à la première charge, soit sur l'oxyde de plomb, aux charges suivantes, d'après les deux équations :



et la matière active positive reviendrait à l'état de peroxyde.

Le sulfate de plomb lui-même, formé pendant la décharge, repasserait à l'état de peroxyde sous l'influence de l'acide persulfurique d'après la réaction :



L'auteur réussit d'ailleurs la peroxydation du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique, et il donne comme preuve du rôle de l'acide persulfurique à la charge ce fait expérimental connu que dans l'eau la matière active positive se transforme en hydrate.

On verra, dans l'étude thermodynamique de l'accumulateur au plomb, que Darrieus, pour mettre sa théorie en accord avec la formule de Thomson ou d'Helmholtz, suppose que le plomb spongieux représente un état allotropique du plomb, semblable à celui constaté par Schutzensberger sur le cuivre, l'argent et le plomb, et par Gore sur l'antimoine.

A l'appui de sa théorie, Darrieus montre que l'oxyde de plomb peut très bien exister dans la matière active positive, même en présence de l'acide sulfurique. Il traite pour cela l'oxyde de plomb par l'acide sulfurique de concentration variable et dose la quantité de sulfate de plomb formé après deux jours d'attaque. Il trouve ainsi, comme l'indique le tableau suivant, que la sulfatation varie peu avec la concentration et est de 55 à 56 0/0 de l'oxyde employé :

TABLEAU 10

PbO TRAITÉ	DENSITÉ DE L'ACIDE SULFURIQUE	SO ₄ Pb FORMÉ
grammes	degrés Baumé	grammes
5	10	2,548
5	15	2,576
5	20	2,991
5	25	2,830
5	30	2,779
5	35	3,039
5	40	3,047
5	45	2,665

Il répète ensuite l'expérience en mélangeant l'oxyde au peroxyde de plomb. Après vingt-quatre heures d'attaque (temps plus long que celui d'une décharge ordinaire), il obtient ¹, dans l'acide à 33° B., les valeurs du tableau 11.

TABLEAU 11

PbO ₂	PbO	PbO RESTANT APRÈS L'ATTAQUE
30	70	16,15 0/0
70	30	9,74

D'autre part, en étudiant le couple plomb spongieux, acide sulfurique, acide antimonique, l'analyse lui montre qu'à la décharge il n'y a pas sulfatation de la matière active positive, tout comme dans le cas du peroxyde.

Comme preuve de la formation de l'acide persulfurique, Darrius donne la façon de se comporter de quelques anodes autres que le plomb, dans l'acide sulfurique. Avec une anode en aluminium, métal à peu près inattaqué dans les solutions sulfuriques, il se forme,

1. Faisons remarquer qu'en présence de l'insolubilité des substances PbO et PbSO₄, une attaque plus ou moins complète dépend principalement du degré de porosité de la matière. A ce point de vue, il est impossible de comparer les mélanges constitués ici à la matière active positive, dans laquelle chaque molécule qui entre en réaction doit forcément être en contact avec l'électrolyte.

comme on sait¹, une couche superficielle d'oxyde non conducteur dont la résistance est telle que le courant s'annule bientôt. Mais, en outre, on constate dans le liquide la présence d'alumine à l'état de sulfate.

En prenant une anode en antimoine spongieux, il y a formation d'acide antimonique, et on reconnaît également la présence d'antimoine dans l'électrolyte si celui-ci est assez concentré (30 à 35° B.). Dans ces deux cas, Darrius attribue l'attaque du métal à l'acide persulfurique².

L'auteur prouve aussi la sous-oxydation du plomb spongieux pendant la décharge de l'accumulateur par analogie avec les réactions qui ont lieu quand on remplace la cathode en plomb spongieux par de l'antimoine ou du bismuth spongieux.

Dans ces deux cas, Darrius trouve que pendant la décharge il ya simplement sous-oxydation de ces deux métaux sans formation de sulfate, le liquide n'accusant qu'une faible diminution de densité qu'il attribue à la sulfatation locale de la positive.

Discussion de la théorie de Darrius. — Les conclusions de Darrius furent combattues la même année, en 1892, par MM. Gladstone et Hibbert à la Société des Ingénieurs électriciens de Londres; et, en 1895, par MM. Elbs et Streintz, en Allemagne.

Les deux premiers auteurs contestent, ainsi qu'on le verra dans un chapitre suivant, la présence de l'acide persulfurique ou du moins le rôle que lui attribue Darrius.

Franz Streintz³, partisan de la double sulfatation, affirme que les oxydes métalliques ne peuvent exister en présence de l'acide sulfurique.

Elbs et Schœnner⁴ ont entrepris, d'autre part, un grand nombre d'expériences qui leur ont montré que, même avec une forte densité d'acide (33° B.), il ne se forme que très peu d'acide persulfurique. Dans un appareil à électrolyse avec électrodes de platine et diaphragme, ils ont trouvé, à l'anode, 24 0/0 de la quantité calculée d'acide persulfurique pour une densité de courant de 28 ampères

1. C'est là le principe des clapets électriques.

2. L'acide sulfurique seul peut aussi bien expliquer la présence de ces deux métaux en solution; leur solubilité dans l'acide, quoique faible, est néanmoins très appréciable.

3. *Elektrotechnische Zeitschrift*.

4. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1^{er} février 1895.

par décimètre carré, et une concentration d'acide 33° B. (densité 1,30). En abaissant à 13 ampères par décimètre carré la densité de courant, ils n'obtenaient plus que des traces d'acide persulfurique. Enfin il ne s'en formait que très peu avec un acide de densité 1,15 et une densité de courant de 100 ampères par décimètre carré, et pas du tout avec seulement 40 ampères par décimètre carré. Or un accumulateur peut se charger avec une densité de courant de 0,05 ampère par décimètre carré.

Elbs et Schœnner ont démontré d'ailleurs qu'on ne peut objecter, dans ces expériences, l'action catalytique du platine, puisque, dans certains cas, on peut obtenir plus de 400 grammes d'acide persulfurique par litre avec une anode en platine. Il n'y a donc pas décomposition de l'acide persulfurique en acide sulfurique et oxygène en présence du platine.

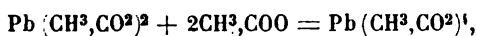
D'autre part, en faisant réagir l'acide persulfurique sur le plomb ou sur le sulfate de plomb, ces auteurs n'ont pas pu obtenir de peroxyde de plomb, quelle que soit la concentration.

Sur la lame de plomb, il se forme seulement du sulfate beaucoup plus rapidement que s'il n'y avait pas d'acide persulfurique¹.

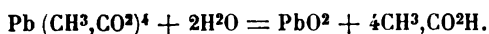
Cette expérience tendrait à démontrer que, contrairement à la théorie de Darrius, l'acide persulfurique n'est pas utile pour effectuer les réactions chimiques constatées. Elbs et Schœnner démontrent même qu'il est nuisible, puisqu'une lame de plomb peroxydée se sulfate en son contact et donne un dégagement d'oxygène.

Théorie de Elbs (1896). — Elbs, se basant sur les phénomènes qui accompagnent l'électrolyse de l'acétate de plomb, admet l'existence d'un sel de plomb tétravalent qui, par hydrolyse, donnerait du peroxyde de plomb.

Par électrolyse de l'acétate de plomb, on obtient en effet un sel tétravalent d'après l'équation suivante :

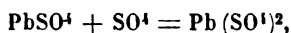


ce sel se transformant ensuite en peroxyde de plomb, en présence de l'eau, d'après l'équation :

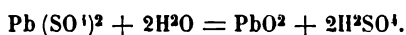


1. Cette action serait, d'après Schoop, différente de celle que donnerait le persulfate de potassium qui, lui, transforme bien le plomb et ses sels en peroxyde.

Dans l'accumulateur, on aurait par analogie :



puis :



La formation du peroxyde de plomb serait par conséquent secondaire, et la réaction n'étant pas réversible, il y aurait de ce fait perte d'énergie libre.

À l'appui de cette théorie, on peut ajouter la connaissance de toute une série de sels de plomb tétravalents. Ces sels se forment à l'anode et se décomposent plus ou moins vite, suivant les conditions, en bioxyde de plomb et en acide libre.

Parmi ces sels, on peut mentionner $(\text{AzH}_4)^2\text{PbCl}_6$, obtenu par Fœrster en électrolysant un mélange d'acide chlorhydrique, de chlorure de plomb et de chlorure d'ammonium, la découverte des sels doubles $(\text{AzH}_4)^2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ et $\text{K}^2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ et du sulfate plombique $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, sel blanc qui se décompose aussitôt en présence de l'eau, en donnant du peroxyde de plomb. Les sels doubles sont jaunes et leur décomposition est graduelle.

Le sulfate tétravalent se dissout en jaune dans l'acide chlorhydrique concentré; en présence d'acétate de soude, cette solution reste d'abord claire par suite de la stabilité plus grande de l'acétate tétravalent; la précipitation du peroxyde n'a lieu qu'au bout de quelque temps, à froid; si on chauffe, il se précipite du peroxyde de plomb en abondance.

Récemment Franz Fischer¹ a obtenu le phosphate plombique en électrolysant l'acide phosphorique (même de faible concentration, densité 1,02) avec anode en plomb, à la densité de courant 0,03 ampère par décimètre carré. Il se forme autour de la positive une solution jaune de phosphate plombique. Celle-ci est décomposée par l'eau oxygénée avec dégagement d'oxygène, par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Elle agit en un mot comme oxydant énergétique en se réduisant en sel plumbeux. Une grande quantité d'eau la décompose en peroxyde de plomb, qui se redissout facilement dans l'acide phosphorique.

La connaissance de ces différents sels de plomb tétravalents rend admissible la formation du sulfate plombique $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ et des réactions données par Elbs pour la charge.

¹ *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. VIII, p. 398.

D'ailleurs le persulfate de plomb (PbS^2O^8) a pu être obtenu par K. Elbs et F. Fischer¹ en électrolysant l'acide sulfurique de densité 1,7 à 1,8 entre une anode en plomb laminé et une cathode en plomb formant serpentín. Il importe en effet de refroidir l'électrolyte de façon à éviter de dépasser la température de 30° C. En employant une densité de courant de 2 à 6 ampères par décimètre carré à l'anode, l'électrolyte anodique se trouble, et il se dépose peu à peu un précipité blanc de persulfate de plomb pendant que le liquide, de couleur jaune pâle, se compose d'une solution de persulfate de plomb dans l'acide sulfurique². En se basant sur la quantité d'électricité dépensée, on trouve, dans ces conditions, un rendement de 60 0/0 en persulfate de plomb brut (le produit pur n'a pas encore pu être obtenu).

Si on abaisse la densité de courant à 0,5 ampère par décimètre carré, il se forme presque exclusivement du sulfate de plomb. L'électrolyse d'une solution de sulfate de plomb dans l'acide sulfurique concentré avec une anode en platine ne fournit pas non plus de persulfate de plomb.

Ce persulfate de plomb peut se conserver indéfiniment dans l'acide sulfurique de densité 1,7 à 1,8, à la température ordinaire et dans l'obscurité.

C'est une poudre blanche, souvent très légèrement jaunâtre, qui n'est pas nettement cristalline. Il se dissout difficilement dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide pyrosulfurique, en formant probablement le composé $\text{H}^2\text{Pb}(\text{SO}^4)^2$. L'eau et l'acide sulfurique étendu le décomposent instantanément en acide sulfurique et peroxyde de plomb hydraté. C'est un oxydant très énergique, qui agit à la façon du peroxyde de plomb, mais plus énergiquement.

Il peut former des sels doubles jaunâtres avec les sulfates alcalins.

1. *Zeitschrift. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 343; 1900; — *Éclairage électrique*, t. XXVI, p. 226.

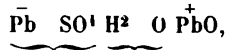
2. Comme on peut le remarquer ici, les conditions de formation du persulfate de plomb sont loin d'être les conditions de fonctionnement normal de l'accumulateur au plomb. Elbs et Fischer pensent cependant que, par l'emploi d'une densité de courant trop élevée ou encore par suite d'une trop faible porosité de la matière active, la densité de l'acide à l'intérieur de la plaque peut s'élever au-dessus de 1,65, et que le support en plomb peut alors s'attaquer en formant du persulfate de plomb qui se dissout dans l'acide. Le persulfate ainsi formé est ensuite décomposé, par l'acide étendu, en peroxyde de plomb; mais celui-ci n'est pas cristallin, c'est une boue gélatineuse qui n'adhère plus au support. D'après ces auteurs, cette influence serait doublement néfaste, puisqu'il y aurait, d'une part, attaque du support, et, d'autre part, diminution de l'adhérence de la matière.

En ce qui concerne la décharge, Elbs considère le peroxyde de la positive comme un dépolarisant qui se réduit régulièrement en formant de l'oxyde de plomb et divers sulfates basiques, ceux-ci ne se convertissent que peu à peu en sulfate ordinaire. A la négative, au contraire, le sulfate de plomb se produit directement. Cette différence d'action proviendrait de ce que, pendant la décharge, la plaque positive s'appauvrit en acide sulfurique.

D'après Elbs, la formation de sulfate de plomb à la positive pendant la décharge serait due à une action secondaire. Ce sulfate de plomb ne serait ensuite transformé en peroxyde pendant la charge que grâce à une autre action secondaire entre le persulfate de plomb d'abord produit et l'eau. Nous discuterons dans la suite ces deux points.

Hypothèse de Cooper. — M. W.-H. Cooper¹ fait, à propos des théories de Gladstone et Hibbert et de Darrieus, les observations suivantes :

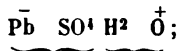
Au sujet de la théorie de Darrieus, il n'admet pas qu'on puisse identifier l'action de l'acide sulfurique sur la litharge à celle qui peut se passer dans la matière active où la porosité est grande et où, nécessairement, chaque molécule de PbO formée est en contact avec l'acide sulfurique. D'autre part, il n'est pas satisfait de la théorie de la double sulfatation, car, si la première molécule d'acide sulfurique agit bien d'après l'équation :



comment expliquer l'action de la seconde molécule où SO[†] et H² sont nécessaires sur la même plaque ?

Pour expliquer l'action de la deuxième molécule d'acide sulfurique ou, en un mot, la sulfatation de la positive, l'auteur admet qu'on peut regarder PbO comme équivalent aux deux pôles d'une pile dont l'un est Pb et l'autre O.

L'acide sulfurique est dissocié; SO[†] passe au Pb pour former du sulfate, et H² forme de l'eau avec l'oxygène, d'après le diagramme :



si le Pb se trouve suffisamment près de O, on a une molécule de PbO.

1. *The Electrician*, t. XXXV, p. 290.

Travaux de Mugdan. — Martin Mugdan¹ a entrepris, à la fabrique d'accumulateurs de Marly-le-Grand (Suisse), une série d'expériences qui tendent à confirmer l'hypothèse de la double sulfatation.

1° *Détermination de la quantité de sulfate formé pendant la décharge.*

— Dans une première série d'expériences, M. Mugdan monte 12 éléments, dont 6 composés d'une positive entre 2 négatives et 6 autres d'une négative entre 2 positives.

Après formation des plaques, consistant en quelques décharges et surcharges successives, de façon à ramener le sulfate à l'état de PbO^2 et de Pb, les plaques furent lavées soigneusement à l'eau, de façon à enlever l'acide sulfurique; puis les éléments furent remplis avec des solutions d'acide sulfurique de densités différentes.

Deux des éléments restant isolés, comme éléments de contrôle, les autres furent déchargés à une densité de courant de 0,02 ampère par centimètre carré pendant vingt minutes. Après interruption, les plaques furent sorties des éléments et lavées à fond à l'eau distillée jusqu'à élimination complète de l'acide.

Chaque plaque fut ensuite placée dans un petit vase, en regard d'une plaque de platine d'égale grandeur, chaque vase étant rempli de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/20 ($D = 1,0306$). Afin d'éviter les pertes par projection, chaque vase était mis dans un autre plus grand et couvert d'une plaque de verre. Les douze éléments réunis en tension étaient chargés par un courant d'intensité faible et subissaient quelques décharges et surcharges successives afin de décomposer le SO^4Pb en PbO^2 et Pb et de faire rentrer l'acide sulfurique en solution. Les vases et les plaques étaient ensuite lessivés à fond à l'eau distillée de façon à enlever toute trace d'acide, et dans chaque liquide on titrait l'acide sulfurique; la quantité initiale étant connue, on en déduisait la quantité apportée par la charge et par suite la proportion de sulfate formé pendant la décharge.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 12.

A l'interruption de la décharge, la positive n° 2 avait 1,75 volt comme différence de potentiel mesurée avec une négative témoin non traversée par le courant; les deux plaques 1 et la négative 2 donnaient une différence de potentiel plus élevée.

La négative 3 tomba à 0 volt après quatre minutes de décharge, de sorte que le sulfate formé se convertit en peroxyde à partir de ce moment, et la plaque dégagea de l'oxygène.

¹ *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. VI, p. 309-320, 7 décembre 1899; — *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 149.

La positive 5 avait aussi une différence de potentiel un peu au-dessous de la valeur normale.

Les plaques déchargées dans le sulfate de soude ont une différence de potentiel normale; comme on le voit, la positive ne se sulfat pas, elle s'oxyde seulement; la négative, au contraire, se sulfat en grande partie.

TABLEAU 12

	SULFATE DE PLOMB FORMÉ en 0/0 de la quantité théorique d'après la double sulfatation	
	PLAQUE POSITIVE	PLAQUE NÉGATIVE
1. Plaque Pollak déchargée dans acide à 26 0/0 (D = 1,1815)	94,0	100,0
2. Plaque Pollak déchargée dans acide à 10 0/0 (D = 1,0686)	90,1	98,7
3. Plaque Pollak non déchargée dans acide à 26 0/0	0,6	1,9
4. Plaque à grille perforée non déchargée dans acide à 26 0/0	9,8	7,2
5. Plaque à grille perforée déchargée dans acide à 10 0/0	80,3	21,7
6. Plaque à grille perforée déchargée dans une solution de sulfate de soude à 14 0/0	2,6	70,4

Tenant compte des considérations ci-dessus, l'auteur conclut de cette expérience que la quantité de sulfate qui se forme pendant la décharge normale, même avec un acide de faible densité et une forte densité de courant, correspond essentiellement à la théorie de la double sulfatation.

2° *Détermination de la quantité d'acide sulfurique absorbé par les plaques après décharge.* — Dans une deuxième série d'expériences, les plaques déchargées, au lieu d'être rechargées de façon à en extraire l'acide sulfurique, étaient mises en contact dans un petit verre avec 50 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique normal. S'il y avait formation d'oxyde, l'acide sulfurique devait être absorbé. Après lessivage des plaques, on titrait l'acide sulfurique restant.

En cas de sulfatation totale à la décharge, les plaques déchargées et non déchargées ne devaient pas se comporter différemment.

Les plaques essayées étaient du système Pollak, de dimensions 4×7 centimètres et 4×5 centimètres, découpées dans de grandes plaques. Les unes furent mises dans l'acide sulfurique normal; les autres, dans une solution de sulfate de soude. Les éléments montés en série furent déchargés à 1 ampère (correspondant à une densité de courant de 0,018 et 0,025 ampère par centimètre carré), et la décharge fut interrompue après quinze minutes.

Les tableaux 13 et 14 montrent les résultats obtenus.

Le quinzième tableau se rapporte à des plaques positives déchargées seulement neuf minutes à 1 ampère.

TABLEAU 13

PLAQUES POSITIVES	QUANTITÉ D'ACIDE DISPARU exprimée en cm ³ d'acide normal		
	après 1 h. d'action de l'acide	après les 2 heures suivantes	après les 120 h. suivantes
Non déchargée.	6,4	5,6	32,7
Déchargée dans acide normal ¹ (densité de courant 0,018 amp. par cm ²)	7,7	3,5	30,4
Déchargée dans acide normal (densité de courant 0,025 amp. par cm ²)	6,1	2,6	18
Déchargée dans une solution de Na ² SO ⁴ (densité de courant 0,018 amp. par cm ²)	14,9	7,7	25

TABLEAU 14

PLAQUES NÉGATIVES	QUANTITÉ D'ACIDE DISPARU exprimée en cm ³ d'acide normal		
	après 1 h. d'action de l'acide	après les 24 h. suivantes	après les 70 h. suivantes
Non déchargée.	0,7	0,4	1,5
Déchargée dans acide normal (densité de courant 0,018 amp. par cm ²)	0,75	0,5	2,0
Déchargée dans acide normal (densité de courant 0,025 amp. par cm ²)	4,6	0,6	
Déchargée dans une solution SO ⁴ Na ² (densité de courant 0,018 amp. par cm ²)	1,5	0,4	0,7

1. Par acide normal, on entend ici l'acide à 4,9 0/0.

TABLEAU 15

PLAQUES POSITIVES	QUANTITÉ D'ACIDE DISPARU exprimée en cm ³ d'acide normal	
	après 3 h. 1/2 d'action de l'acide	après les 16 h. suivantes
Non déchargée.	9,3	4,6
Déchargée dans acide normal (densité de courant 0,018 amp. par cm ²).	7,8	3,6
Déchargée dans acide normal (densité de courant 0,025 amp. par cm ²).	6,9	2,5
Déchargée dans solution SO ⁴ Na ² (densité de courant 0,018 amp. par cm ²).	16,4	7,5

Ces tableaux prouvent que, même dans l'acide faible à 4,9 0/0 et avec des densités élevées de courant 0,018 et 0,025 amp. : centimètre carré, on ne peut admettre la formation d'oxyde pendant la décharge.

Dans la solution de SO⁴Na², la positive s'oxyde pendant la décharge, ainsi qu'on peut le déduire des chiffres plus élevés pour l'absorption d'acide.

Les valeurs croissantes d'absorption pour les positives proviennent, d'après l'auteur, de l'action locale, la surface coupée du quadrillage n'étant pas suffisamment formée.

3° *Sulfatation de l'oxyde de plomb.* — Afin de démontrer que la formation de sulfate ne provenait pas d'une action secondaire de l'acide sur l'oxyde formé, l'expérience suivante fut faite sur une plaque négative. Celle-ci fut exposée à l'air de façon à s'oxyder, ce que l'on constate par une élévation de température; la plaque était ensuite refroidie dans l'eau, séchée, puis mise en contact, comme dans l'expérience II, avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique normal.

Les quantités d'acide absorbé furent :

	cm ³	Total en cm ³
Acide absorbé après 15 minutes d'action de l'acide.	2,7	2,7
Acide absorbé après les 60 minutes suivantes.	3,9	6,6
Acide absorbé après les 5 heures suivantes.	14,4	21,0
Acide absorbé après les 45 heures suivantes.	0,65	21,65

Si on se rappelle que, dans l'expérience II, la décharge, et par suite

l'action de l'acide, ne durait que quinze minutes, temps insuffisant pour sulfater l'oxyde, si celui-ci se produisait d'abord pendant la décharge, on peut en déduire que la quantité de sulfate formé ne peut provenir d'une action secondaire.

4° *Démonstration de la présence unique des trois corps Pb, PbO² et PbSO⁴.* — Mugdan a fait les observations suivantes, qui tendent à confirmer une fois encore que les seuls corps qui jouent un rôle dans la décharge sont uniquement Pb, PbO² et SO⁴Pb.

Une lame de plomb de 10 décimètres carrés de surface totale, recouverte d'une couche très faible de plomb spongieux, était montée entre 2 positives de mêmes dimensions, mais de très grande capacité (80 ampères-heures), dans l'acide à 200/0 ($D = 1,153 = 19^{\circ},15 B$). La lame de plomb étant prise comme anode, on chargeait avec un

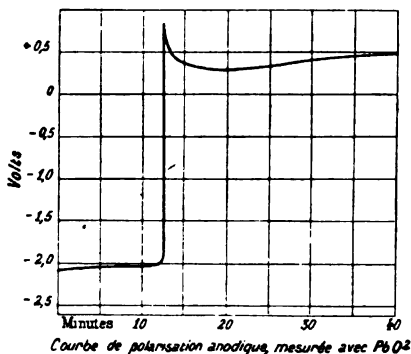


FIG. 7. — Courbe de polarisation anodique.

courant de très faible intensité $I = 1$ ampère, et on notait la différence de potentiel aux bornes de l'élément toutes les quinze secondes. On obtenait alors la courbe (fig. 7).

Après une longue surcharge, on inversait ensuite le courant, la plaque étudiée devenant ainsi cathode; on obtenait la courbe I de la figure 8.

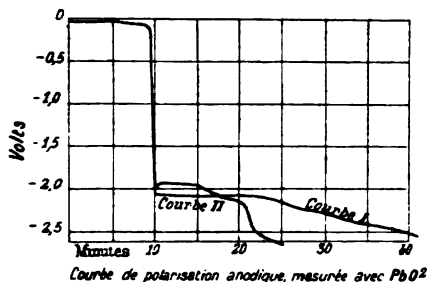


FIG. 8. — Courbes de polarisation cathodique.

On remarque que ces courbes se composent de deux parties horizontales qui correspondent aux équilibres $Pb | PbSO^4$ et $PbO^2 | PbSO^4$ et que ces deux parties sont reliées aux abscisses 12,5 et 10 par une brusque inflexion, qui montre qu'aucune autre réaction que la formation de sulfate n'a lieu. Après chaque inflexion brusque, on trouve une pointe de la courbe provenant de l'augmentation de résistance due à la sulfatation ¹.

1. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Sur la courbe II de la figure 8, on a représenté la polarisation cathodique dans le cas où on aurait arrêté la polarisation anodique (*fig. 7*) avant l'inflexion brusque. On voit ici que la deuxième partie de la courbe est très sensiblement horizontale avec une chute rapide finale correspondant au dégagement d'hydrogène.

Le phénomène est troublé dans le cas de la courbe I de la figure 8 par une action locale entre le Pb et le PbO₂, qui existent ensemble à ce moment sur la plaque.

Hypothèse de E.-J. Wade. — E.-J. Wade a émis l'hypothèse¹ que le plomb et le peroxyde qui constituent les matières actives des électrodes se trouvent dans un état différent de ces corps tels qu'ils sont produits chimiquement, et qu'ils représentent un état polymérique de ces derniers.

Il explique ainsi que, pendant une décharge normale, le plomb et le peroxyde gardent leur structure, absorbent l'acide sulfurique graduellement et ne perdent pas leur conductibilité, ce qui permet la désulfatation à la charge suivante.

On sait que la décharge est limitée bien avant que tout le peroxyde ou le plomb soient transformés en sulfate.

Wade admet que l'absorption ne se fait plus, pendant la décharge, lorsque les compositions de matières actives sont devenues Pb²O²SO⁴ à la positive et Pb³SO⁴ à la négative, ce qui suppose que 44 0/0 du peroxyde et 40,5 0/0 du plomb spongieux ne peuvent entrer en combinaison et être utilisés à la décharge.

C'est à ce moment que la résistance intérieure croît rapidement et que la différence de potentiel baisse.

L'accident que l'on appelle la sulfatation des plaques ne serait, dans cette hypothèse, qu'un changement de ces molécules complexes se décomposant en sulfate normal de plomb et en plomb et peroxyde normaux, l'état simple de ces corps étant plus stable. Dans ces conditions, la continuité serait détruite ainsi que la conductibilité de la matière active; il y aurait de plus, par ce fait, augmentation de volume à la positive.

Pendant l'inversion du courant après une décharge, on sait que le plomb passe à l'état de peroxyde, et réciproquement le peroxyde à l'état de plomb. Dans ce cas, il se produirait des formules intermédiaires et les molécules garderaient leur structure initiale intacte.

1. *Journal of Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, t. XXIX, 1900; — *l'Eclairage électrique*, t. XXXII, p. 25.

Afin de donner plus de corps à son hypothèse, Wade rappelle que le plomb est très apte à former des sels basiques, et, fait rare pour les métaux, à s'unir à deux radicaux différents. C'est ainsi que l'on connaît

La lanarkite.....	Pb ²	{ SO ¹ sulfato-carbonate de plomb CO ³
La leadhillite.....	Pb ⁴	{ SO ¹ sulfato-tricarbonat de plomb (CO ³) ³
La phosgénite.....	Pb ²	{ Cl ² chloro-carbonate de plomb CO ³
Le sulfochlorure ..	Pb ²	{ Cl ² S

D'autre part, le carbonate de plomb peut renfermer des proportions très variables de PbCO³ et d'hydrate Pb(OH)²; les miniums renferment de même des proportions très variables d'oxygène et peuvent prendre les formules différentes Pb²O¹, Pb⁶O⁷, Pb⁴O⁵, Pb²O³.

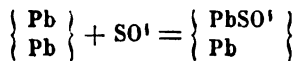
Mendelejeff a expliqué ces particularités du plomb en les attribuant à une polymérisation de celui-ci. Il suppose que les molécules de plomb sont formées d'une réunion de α atomes Pb. Il réalise ainsi différentes formules en admettant pour le protoxyde de plomb la formule Pb¹²O¹².

En supposant la même polymérisation pour le plomb et le peroxyde dans l'accumulateur, Wade explique ainsi l'absorption graduelle de l'acide sulfurique pendant la décharge; les différents composés qui se produisent successivement sont alors les suivants :

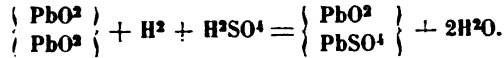
	Plaque négative	Plaque positive
Début de la décharge..	Pb ¹²	Pb ¹² (O ²) ¹²
	Pb ¹² SO ¹	Pb ¹² (O ²) ¹¹ SO ¹
	Pb ¹² (SO ¹) ²	Pb ¹² (O ²) ¹⁰ (SO ¹) ²
	Pb ¹² (SO ¹) ³	Pb ¹² (O ²) ⁹ (SO ¹) ³
	Pb ¹² (SO ¹) ⁴	Pb ¹² (O ²) ⁸ (SO ¹) ⁴
	Pb ¹² (SO ¹) ⁵	Pb ¹² (O ²) ⁷ (SO ¹) ⁵
Fin de la décharge	Pb ¹² (SO ¹) ⁶	Pb ¹² (O ²) ⁶ (SO ¹) ⁶

Dans cette hypothèse, les équations chimiques rendant compte de la décharge peuvent être ainsi exprimées :

A la négative :



et à la positive :

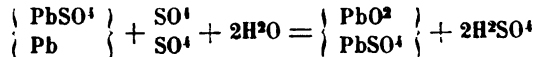


Quand on inverse le courant à la fin de la décharge, le plomb de a négative continue à se sulfater pendant que le sulfate se peroxyde, de telle sorte que les différents états intermédiaires peuvent être les composés ci-dessous :

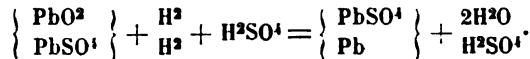
Plaque négative	Plaque positive
$\text{Pb}^{12}(\text{SO}^4)^6$	$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^6(\text{SO}^4)^6$
$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)(\text{SO}^4)^6$	$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^5(\text{SO}^4)^6$
$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^2(\text{SO}^4)^6$	$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^4(\text{SO}^4)^6$
$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^3(\text{SO}^4)^6$	$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^3(\text{SO}^4)^6$
$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^4(\text{SO}^4)^6$	$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^2(\text{SO}^4)^6$
$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^5(\text{SO}^4)^6$	$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)(\text{SO}^4)^6$
$\text{Pb}^{12}(\text{O}^2)^6(\text{SO}^4)^6$	$\text{Pb}^{12}(\text{SO}^4)^6$

et les équations chimiques correspondantes sont ici

A la négative :

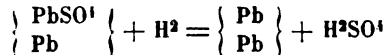


et à la positive :

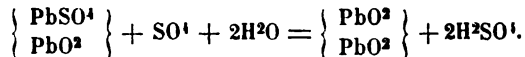


En continuant la charge d'inversion, l'acide sulfurique s'élimine peu à peu comme dans une charge normale. Dans ce cas les composés Pb^2SO^4 à la négative et $\text{Pb}^2\text{O}^2\text{SO}^4$ à la positive sont transformés en Pb et PbO^2 d'après les équations :

A la négative :



et à la positive :

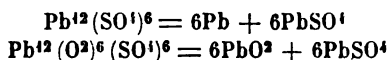


L'auteur explique que, la négative limitant la capacité, la baisse est plus rapide que dans le cas de la positive par ce fait qu'à la négative l'accroissement de résistance est soudain, qu'une sulfatation plus grande est impossible et que l'inversion commence; tandis qu'à

la positive la sulfatation peut aller un peu plus loin pendant la décharge, de sorte que le produit final se rapproche de la formule $PbO^2, 2PbSO^4$. Le plus ordinairement, cependant, on s'arrête à $PbO^2, PbSO^4$.

Au point de vue chimique, tous les composés ci-dessus se comportent comme des mélanges ; en cela ils ressemblent aux miniums et aux carbonates de plomb, qui présentent un haut degré d'instabilité. Dans l'accumulateur même cette transformation peut se produire et donne lieu alors à la sulfatation si nuisible ; les molécules quittent leur état polymérique et reviennent à l'état normal.

Les équations ci-dessous indiquent comment se briseraient deux molécules complexes :



Wade admet comme probable que les molécules de sulfate ainsi produites doivent donner un volume plus grand qu'à l'état combiné et, par conséquent, comprimer la matière active, ce qui tend à diminuer la porosité. Les taches blanches qui se produisent sur les plaques seraient dues au Pb et au PbO^2 en molécules libres, qui se sulfateraient beaucoup plus facilement que les molécules complexes.

Pour expliquer la perte de capacité des négatives et le phénomène de contraction qui l'accompagne, l'auteur fait remarquer que, d'après Schutzemberger, le cuivre allotropique revient à l'état normal par un trempage prolongé dans l'acide sulfurique et qu'il pourrait en être de même pour le plomb.

En résumé, d'après cette nouvelle théorie, les différentes transformations chimiques des matières actives positive et négative pendant le fonctionnement de l'accumulateur seraient données par le tableau 16 ci-dessous :

TABLEAU 16

		Négative	Positive	
Décharge		Pb^{12}	$Pb^{12}(O^2)^{12}$	PbO^2
{	Pb	{ $PbSO^4$ }	{ $PbSO^4$ }	
		{ Pb^{11} }	{ $Pb^{11}(O^2)^{11}$ }	
		{ $Pb^2(SO^4)^2$ }	{ $Pb^2(SO^4)^2$ }	
		{ Pb^{10} }	{ $Pb^{10}(O^2)^{10}$ }	
	$PbSO^4$	{ $Pb^3(SO^4)^3$ }	{ $Pb^3(SO^4)^3$ }	$PbSO^4$
	$3Pb$	{ Pb^9 }	{ $Pb^9(O^2)^9$ }	$3PbO^2$
		{ $Pb^4(SO^4)^4$ }	{ $Pb^4(SO^4)^4$ }	
		{ Pb^8 }	{ $Pb^8(O^2)^8$ }	

TABLEAU 16 (suite)

		Négative		Positive		
Décharge	PbSO ¹ Pb	{ Pb ⁵ (SO ⁴) ⁵ }	{ Pb ⁵ (SO ⁴) ⁵ }	{ Pb ⁷ (O ²) ⁷ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	PbSO ⁴
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (O ²) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	3PbO ²
Inversion	PbO ² 2PbSO ⁴ Pb	{ PbO ² }	{ Pb }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁵ (O ²) ⁵ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ² (O ²) ² }	{ Pb ² (SO ⁴) ² }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ³ (O ²) ³ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ¹ (O ²) ¹ }	{ Pb ³ (O ²) ³ }	Pb
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ³ (O ²) ³ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	2PbSO ⁴
		{ Pb ³ (O ²) ³ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ² (O ²) ² }	{ Pb ² (O ²) ² }	PbO ²
Recharge	PbO ² 3PbSO ⁴ PbO ²	{ Pb ⁴ (O ²) ⁴ }	{ Pb ⁴ (O ²) ⁴ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ³ (O ²) ³ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁵ (O ²) ⁵ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ² (O ²) ² }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	
{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }			
		{ Pb ⁶ (O ²) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁷ (O ²) ⁷ }	{ Pb ⁷ (O ²) ⁷ }	Pb
		{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁶ (SO ⁴) ⁶ }	{ Pb ⁷ (O ²) ⁷ }	{ Pb ⁷ (O ²) ⁷ }	PbSO ⁴
		{ Pb ⁷ (O ²) ⁷ }	{ Pb ⁵ (SO ⁴) ⁵ }	{ Pb ⁷ (O ²) ⁷ }	{ Pb ⁵ (SO ⁴) ⁵ }	
		{ Pb ⁸ (O ²) ⁸ }	{ Pb ⁸ (O ²) ⁸ }	{ Pb ⁸ (O ²) ⁸ }	{ Pb ⁸ (O ²) ⁸ }	
		{ Pb ¹ (SO ⁴) ¹ }	{ Pb ¹ (SO ⁴) ¹ }	{ Pb ¹ (SO ⁴) ¹ }	{ Pb ¹ (SO ⁴) ¹ }	
		{ Pb ⁹ (O ²) ⁹ }	{ Pb ⁹ (O ²) ⁹ }	{ Pb ⁹ (O ²) ⁹ }	{ Pb ⁹ (O ²) ⁹ }	3Pb
		{ Pb ³ (SO ⁴) ³ }	{ Pb ³ (SO ⁴) ³ }	{ Pb ³ (SO ⁴) ³ }	{ Pb ³ (SO ⁴) ³ }	PbSO ⁴
		{ Pb ¹⁰ (O ²) ¹⁰ }	{ Pb ¹⁰ (O ²) ¹⁰ }	{ Pb ¹⁰ (O ²) ¹⁰ }	{ Pb ¹⁰ (O ²) ¹⁰ }	
		{ Pb ² (SO ⁴) ² }	{ Pb ² (SO ⁴) ² }	{ Pb ² (SO ⁴) ² }	{ Pb ² (SO ⁴) ² }	
		{ Pb ¹¹ (O ²) ¹¹ }	{ Pb ¹¹ (O ²) ¹¹ }	{ Pb ¹¹ (O ²) ¹¹ }	{ Pb ¹¹ (O ²) ¹¹ }	
		{ PbSO ⁴ }	{ PbSO ⁴ }	{ PbSO ⁴ }	{ PbSO ⁴ }	
		{ Pb ¹² (O ²) ¹² }	{ Pb ¹² (O ²) ¹² }	{ Pb ¹² (O ²) ¹² }	{ Pb ¹² (O ²) ¹² }	Pb

+

-

En dehors de la question de polymérisation, l'hypothèse de Wade est en accord avec la double sulfatation. Aussi doit-on la considérer comme une dérivée de cette théorie. L'analyse chimique est incapable de discerner si, dans le cours de la charge ou de la décharge, on se trouve en présence d'un mélange de sulfate de plomb et de plomb ou de peroxyde en quantités variables, ou bien si, comme l'admet Wade, il se forme des combinaisons intermédiaires nettement définies.

Expériences de Pfaff. — On doit au D^r A. Pfaff¹ quelques déterminations effectuées en vue de se rendre compte si la consommation théorique d'acide sulfurique ($3^s,63 \text{ H}^2\text{SO}^4$ par ampère-heure d'après la double sulfatation) est atteinte en pratique. A cet effet, l'auteur a entrepris des essais sur un élément renfermant 1 litre d'acide de densité 1,24 fin charge ; les électrodes, constituées par une pastille de matière active, comprenaient une positive de 8 millimètres d'épaisseur et 2 négatives de 6 millimètres. La surface totale apparente d'une plaque était de $4,8 \text{ dm}^2$ et la surface active de $3,4 \text{ md}^2$ (en comptant les deux côtés de la plaque).

L'élément était chargé jusqu'à dégagement gazeux normal, puis on effectuait la décharge, et toutes les heures on mesurait très exactement la densité du liquide après avoir pris soin d'insuffler chaque fois une certaine quantité d'air pour bien mélanger l'électrolyte.

Un exemple des mesures effectuées pendant une décharge est donné par le tableau ci-dessous.

TABLEAU 17

22° décharge $I = 4 \text{ amp.}$

TEMPS	AMPÈRES	VOLTS	DENSITÉ	DIFFÉRENCE de DENSITÉ	H^2SO^4 en grammes dans l'électrolyte	CONSOMMATION EN GRAMMES de H^2SO^4	
						par heure	par amp.-heure
8 ^h 57'	4,00	2,01	1,2410	0,0037	402	7	1,75
9 57	4,00	2,00	1,2373	0,0054	395	10	2,50
10 57	4,00	1,99	1,2319	0,0059	385	10	2,50
11 57	4,00	1,98	1,2260	0,0061	375	11	2,75
12 57	4,00	1,97	1,2199	0,0060	364	11	2,75
1 57	4,00	1,95	1,2139	0,0060	353	11	2,75
2 57	4,00	1,935	1,2079	0,0062	342	11	2,75
3 57	4,00	1,915	1,2017	0,0056	331	10	2,50
4 57	4,00	1,89	1,1961	0,0062	321	11	2,75
5 57	4,00	1,855	1,1899	0,0064	310	12	3,00
6 57	4,00	1,835	1,1835	—	298	—	—

Si, dans cet essai, on laisse de côté la première heure de décharge, on trouve pour la consommation moyenne $2^s,694 \text{ H}^2\text{SO}^4$ par ampère-heure.

1. *Centralblatt f. Accumulatoren- und Elementenkunde*, t. II, p. 73 et 173 ; — *Eclairage électrique*, t. XXXI, p. 289.

De nombreuses décharges étaient effectuées sur cet élément, en faisant varier l'intensité de 1 à 5 ampères, ce qui correspondait à une variation de densité de courant de 0,208 à 1,042 amp. : dm² en considérant la surface totale apparente.

On prenait la moyenne des valeurs obtenues pour les décharges de même intensité, et on obtenait ainsi les valeurs suivantes :

TABLEAU 18

INTENSITÉ EN AMPÈRES	DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm ² de surface totale apparente	TEMPS DE DÉCHARGE	CAPACITÉ EN amp.-heures	CONSOMMATION DE H ² SO ⁴ EN GRAMMES PAR AMP.-HEURE
5	1,042	6	30	2.560
4	0,834	9	36	2.705
3	0,626	14	42	2.855
2	0,416	24	48	3.083
1	0,208	59	59	3.269

Ces valeurs ont servi à tracer la courbe de la figure 9, qui montre que la valeur théorique 3^{gr},63 H²SO⁴ par ampère-heure n'est pas atteinte dans ces essais, mais que l'on s'en approche pour les faibles

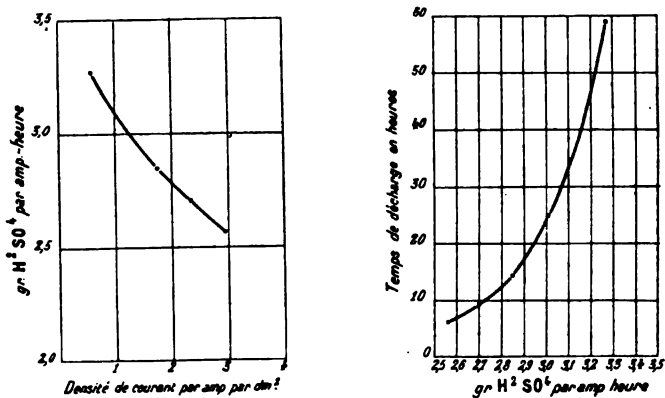


FIG. 9 et 10. — Courbes de consommation d'acide sulfurique.

intensités de décharge pour s'en écarter de plus en plus quand le régime devient plus rapide.

La courbe de la figure 10 tracée également à l'aide des valeurs du précédent tableau indique la variation de consommation d'acide sulfurique par ampère-heure en fonction du temps de décharge.

A propos de ces essais, nous ferons remarquer que, bien que l'auteur ait écarté la première heure de décharge, les valeurs obtenues pour la consommation réelle d'acide sulfurique doivent être trop faibles. Ce qui est mesuré ici, c'est la perte d'acide sulfurique du liquide extérieur. Or les pores de la matière renferment une certaine quantité d'acide qui contribue à la décharge et devrait être ajoutée aux chiffres ci-dessus. Les actions se faisant de plus en plus profondément pendant la décharge, il est très probable que non seulement pendant la première heure, mais encore pendant la plus grande partie de la décharge, l'électrolyte imprégnant les pores de la matière active apporte une quantité non négligeable d'acide sulfurique. Le premier tableau relatif à ces essais indique bien d'ailleurs que, vers la fin de la décharge, alors que l'électrolyte interne doit être épuisé d'acide, la consommation d'acide extérieur tend à augmenter.

Ainsi s'expliquerait aussi l'accroissement, indiqué dans le précédent tableau et dans les courbes, de la consommation d'acide sulfurique par ampère-heure, avec les décharges lentes. La capacité et par suite la quantité totale d'acide sulfurique consommé augmentant avec celles-ci, l'influence de la quantité d'acide interne, quantité peu variable, devient de plus en plus négligeable; aussi la consommation d'acide pris à l'électrolyte extérieur se rapproche-t-elle de la valeur théorique 3^{re},65. Cette influence doit d'ailleurs être d'autant plus sensible que l'épaisseur de matière active est grande, ce qui est le cas des expériences ci-dessus. Cette explication n'exclut pas la possibilité d'une proportion d'oxyde inférieur PbO à la fin de la décharge, un peu plus grande dans le cas des décharges rapides que dans celui des décharges lentes.

Conclusions générales sur les réactions chimiques de l'accumulateur. — Si l'on fait abstraction de toute hypothèse pour ne considérer que ce qui est nettement démontré par l'expérience, on peut conclure des différentes études chimiques qui viennent d'être analysées que les matières actives de l'accumulateur au plomb sont incontestablement le plomb spongieux à la négative et le peroxyde de plomb à la positive. Il n'est pas douteux, d'autre part, que ces matières renferment dans leurs pores, à la fin de la charge, des petites quantités d'hydrogène à la négative, et d'oxygène à la positive, et que cette dernière, en outre, peut être imprégnée, dans certaines conditions du moins, de traces d'acide persulfurique et d'eau

oxygénée. Ces différentes substances, quoique ne prenant pas part aux réactions générales, peuvent néanmoins servir, comme on le verra par la suite, à expliquer certains phénomènes du début de la décharge.

A la fin de la décharge, il est unanimement admis actuellement que la matière négative est constituée par du sulfate de plomb et du plomb spongieux non utilisé et que la quantité de sulfate de plomb formé est proportionnelle à la quantité d'électricité débitée. Y a-t-il, comme le soutient Darrieus, sous-oxydation du plomb spongieux avant sa sulfatation? Cela paraît peu probable d'après les expériences de Mugdan. Dans les chapitres suivants, cette hypothèse sera d'ailleurs soumise encore à discussion.

Un autre point très intéressant, relatif à la négative, est celui de savoir si le plomb spongieux qui constitue la matière active doit être regardé comme une modification allotropique du plomb et s'il jouit de propriétés chimiques différentes. Une seule théorie soutient cette thèse, celle de Darrieus. Or il faut bien dire que la seule preuve expérimentale apportée par cet auteur est, comme nous le verrons, l'affirmation d'une différence entre les forces électromotrices données par les cathodes en plomb spongieux et en plomb ordinaire. Au point de vue chimique, ce n'est pas en effet la rapidité d'oxydation du plomb spongieux à l'air qui peut servir de preuve, car on connaît quantité de corps qui, dans un état de grande division, sont capables d'entrer en combinaison chimique beaucoup plus rapidement que dans leur état ordinaire, tout en dégagant les mêmes quantités de chaleur rapportées à l'unité de masse engagée dans la réaction.

Nous examinerons ce point dans un chapitre suivant.

A la positive, il est certain que le peroxyde se réduit pendant la décharge, proportionnellement aux ampères-heures débités, et qu'il se forme du sulfate de plomb. Quoiqu'il soit prouvé qu'à côté du sulfate de plomb il existe toujours de petites quantités d'oxyde inférieur PbO , il n'en est pas moins vrai que les études les plus minutieuses indiquent, pour la quantité de sulfate de plomb formé, une valeur sinon absolument proportionnelle à la quantité d'électricité débitée, du moins s'en rapprochant beaucoup.

Sur le processus de la charge, si les principaux travaux chimiques sont d'accord en ce qui concerne la réduction directe du sulfate de plomb en plomb spongieux à la négative, ils n'expliquent pas d'une façon irréfutable la transformation du sulfate de plomb en

peroxyde à la positive. L'hypothèse de Darrieus, qui suppose que la peroxydation est produite par action de l'acide persulfurique sur le sulfate de plomb, ne résiste pas aux expériences directes d'Elbs et Schœnner et de Mugdan. La théorie d'Elbs, qui admet la formation, pendant la charge, d'un persulfate de plomb qui se décompose sous l'action de l'eau en peroxyde et acide sulfurique, est assez séduisante *a priori*. Pourtant on sait maintenant que la préparation des persulfates, et entre autres de celui de plomb, exige des conditions qui ne sont pas celles de fonctionnement de l'accumulateur. Néanmoins nous discuterons encore cette hypothèse dans les chapitres suivants. Quant à la théorie de la double sulfatation pure et simple, elle n'explique pas jusqu'ici la transformation du sulfate de plomb en peroxyde. On verra dans le chapitre « théorie osmotique » différents processus qui rendent compte de cette réaction.

CHAPITRE IV

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

On a vu (p. 15) que la force électromotrice d'un couple réversible peut être exprimée mathématiquement quand on connaît les quantités de chaleur dégagées par les réactions chimiques (loi de Thomson) et aussi le terme correctif dû aux actions thermo-électriques (loi d'Helmholtz). La loi générale s'exprime par l'équation :

$$E = \frac{W}{23091a} + T \frac{dE}{dT}.$$

Pour être exacte, une théorie chimique de l'accumulateur doit être en accord avec cette loi. Malheureusement le terme W n'a pas encore été évalué d'une façon très précise, et on verra plus loin que, pour la même réaction, deux auteurs différents donnent des quantités différentes de chaleur dégagée. Quant au terme correctif, il n'a été déterminé que récemment. On trouvera plus loin cette détermination.

De ce côté aussi, il règne encore quelque incertitude.

Les différentes théories et la loi de Thomson. — C'est d'abord avec la loi de Thomson qu'on a essayé d'accorder les différentes théories émises. Le Dr Aron ¹, en partant de ce fait que la force électromotrice de l'élément Daniell correspond à 50.130 calories et que la force électromotrice de la pile secondaire est égale à 1,78 daniell, en déduit pour celle-ci un dégagement de 89.230 calories.

Si on appelle x et y les quantités de chaleur dégagées respectivement par la négative et par la positive, on a ainsi :

$$x + y = 89.230.$$

1. Conférence à la Société électrotechnique de Berlin, 1883.

En remplaçant la négative par une plaque de cuivre, on obtient 1,31 daniell, soit 63.670 calories.

Comme, dans ce cas, il y a production de sulfate de cuivre, dont la chaleur de formation est 55.960 calories, d'après Thomsen, on peut en conclure que le dégagement de chaleur dû à la positive est égal à :

$$y = 65.670 - 55.960 = 9.710 \text{ calories.}$$

Dans l'accumulateur au plomb, le dégagement de chaleur provenant de la négative doit donc être :

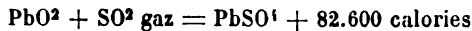
$$x = 89.230 - 9.710 = 79.520 \text{ calories.}$$

D'après les données de Thomsen, la formation du sulfate de plomb, en partant du plomb, correspond à un dégagement de 73.800 calories. Cette valeur étant voisine de celle calculée x , on peut en conclure qu'il y a bien transformation du plomb en sulfate de plomb pendant la décharge, à la négative.

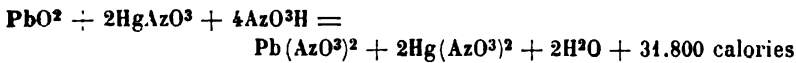
Dans son *Étude thermochimique sur les accumulateurs*, Tscheltzow¹ donne les résultats de ses déterminations sur la chaleur de formation du peroxyde de plomb.

Les deux méthodes employées furent : l'action de l'azotate mercurieux en solution azotique étendue sur le peroxyde de plomb et l'action sur celui-ci de l'anhydride sulfureux.

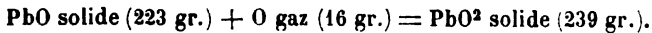
Les chiffres obtenus d'après les deux équations



et



donnent pour la réaction :



Premier procédé	+	12.070	calories.
Deuxième	—	+ 12.210	
Moyenne		+ 12.140	vers 17° C.

1. Note présentée à l'Académie des Sciences par M. Berthelot, le 8 juin 1885 ; *Lumière électrique*, t. XVI, p. 576.

Appliquant ensuite la loi de Thomson, Tscheltzow fait les quatre hypothèses suivantes :

1° PbO^2 réduit en Pb par l'hydrogène du pôle négatif. La chaleur dégagée est :

$$+ (\text{H}^2, \text{O}) - \frac{1}{2} (\text{PbO}, \text{O}) - \frac{1}{2} (\text{Pb}, \text{O}) = + 37.200 \text{ calories,}$$

d'où :

$$E = 0,81 \text{ volt.}$$

2° PbO^2 transformé en PbSO^4 . — Chaleur dégagée :

$$+ (\text{H}^2, \text{O}) + (\text{PbO}, \text{H}^2\text{SO}^4 \text{aq.}) - (\text{PbO}, \text{O}) = + 81.500 \text{ calories,}$$

d'où :

$$E = 1,77 \text{ volt.}$$

3° Pb négatif transformé en sulfate, et PbO^2 en Pb. — Chaleur dégagée :

$$\begin{aligned} - (\text{H}^2, \text{O}) + (\text{Pb}, \text{O}) + (\text{PbO}, \text{SO}^4 \text{H}^2 \text{Aq.}) - \frac{1}{2} (\text{PbO}, \text{O}) - \frac{1}{2} (\text{Pb}, \text{O}) + (\text{H}^2, \text{O}) \\ = 44.300 \text{ calories,} \end{aligned}$$

d'où :

$$E = 0,96 \text{ volt.}$$

4° Sulfatation des deux électrodes. — Chaleur dégagée :

$$\begin{aligned} - (\text{H}^2, \text{O}) + (\text{Pb}, \text{O}) + (\text{PbO}, \text{H}^2\text{SO}^4 \text{aq.}) - (\text{PbO}, \text{O}) + (\text{H}^2, \text{O}) + (\text{PbO}, \text{H}^2\text{SO}^4 \text{aq.}) \\ = + 88.600 \text{ cal.,} \end{aligned}$$

d'où :

$$E = 1,92 \text{ volt.}$$

La mesure directe donnant 1,9 à 2 volts, cette dernière réaction doit être considérée comme la plus probable, et l'auteur en conclut que la théorie de la double sulfatation est exacte.

Drzewiecki, appliquant sa théorie (voir p. 46), calcule aussi les chaleurs de formation pour une seule des chaînes : H^2O^2 se scindant en H^2 et O^2 absorbe — 23.700 calories, H^2 s'unissant à O dégage + 34.600 calories, l'oxydation de Pb en PbO donne + 25.500 calories, et la sulfatation de PbO donne + 10.700 calories, soit en tout 47.000 calories, correspondant, d'après la loi de Thomson, à 2,04 volts, valeur qu'il estime voisine de la réalité.

En admettant la double sulfatation et en appliquant la loi de Thomson, Gladstone et Hibbert ont trouvé, pour la force électromo-

trice calculée, la valeur 2,627 volts pour l'acide H²SO⁴ pur, alors que la détermination pratique leur a donné 2,607 volts.

En prenant de l'eau, ils obtinrent par le calcul 1,35 volt et par l'expérience 1,36 volt.

Pour les concentrations intermédiaires, la concordance n'était pas aussi grande jusque 6 0/0 d'acide; à ce point, la valeur théorique était 1,901 volt, la valeur expérimentale 1,89 volt.

Darrieus, faisant application de la loi de Thomson, trouve les valeurs suivantes pour la force électromotrice initiale (celle due au coup de fouet), en admettant la formation de l'acide persulfurique à la positive et à la négative, soit la combinaison de l'hydrogène, soit celle du plomb spongieux.

TABEAU 19

	DÉGAGEMENT DE CHALEUR	
	1 ^{er} Cas	2 ^e Cas
Chaleur de formation d'un équivalent d'eau . . .	calories 34.500	calories
Chaleur de formation d'un équivalent de sulfate de plomb	36.200
Décomposition de l'acide persulfurique (corps exothermique)	13.200	13.200
TOTAL	47.700	49.400
Force électromotrice correspondante, d'après la loi de Thomson	2,07 volts	2,15 volts

Darrieus conclut à un accord suffisant avec la force électromotrice mesurée 2,24 volts, la petite différence provenant, d'après lui, du terme correctif d'Helmholtz, additif, puisque l'accumulateur se refroidit pendant la décharge.

Darrieus applique ensuite la loi de Thomson à la partie la plus importante de la décharge, en supposant, d'après sa théorie, que nous avons examinée antérieurement, que la négative seule se sulfate, la positive se réduisant seulement de l'état de peroxyde à celui d'oxyde inférieur.

En faisant le calcul pour différentes négatives, il trouve :

TABLEAU 20

COUPLES dans L'ACIDE SULFURIQUE	FORCE ÉLECTROMOTRICE calculée D'APRÈS LA LOI DE THOMSON	FORCE ÉLECTROMOTRICE MESURÉE
PbO ² Zn	volts 2,13	volts 2,30
PbO ² Fe	1,77	1,97
PbO ² Cu	1,07	1,25
PbO ² Pb ordinaire	1,32	1,60

et il en conclut que l'accord est suffisant, tous les couples ayant sensiblement le même terme correctif.

La force électromotrice 1,60 volt a été mesurée ici avec une lame de plomb ordinaire. En remplaçant cette plaque par une négative en plomb spongieux, Darrius trouve 1,93 volt. Il explique cette différence en admettant un état allotropique du plomb, comme Schutzensberger l'avait déjà constaté sur le cuivre, l'argent et le plomb, et Gore sur l'antimoine; ces corps, dans un état moléculaire spécial, dégagent de la chaleur en passant à l'état ordinaire.

D'après Darrius, par conséquent, le plomb ordinaire et le plomb spongieux dégageraient des quantités de chaleur différentes et auraient par suite des forces électromotrices différentes également¹.

Comme autre preuve d'une modification allotropique du plomb, Darrius applique la loi de Thomson au couple plomb spongieux, acide sulfurique, acide antimonique. Comme il admet dans ce cas la réduction de l'acide antimonique en oxyde antimonieux à la décharge, il calcule ainsi les chaleurs dégagées :

Chaleur de formation d'un équivalent de sulfate de plomb	36.200 calories
Décomposition de l'acide antimonique et réduction en oxyde antimonieux	30.700 --
Différence	5.500

1. On verra plus loin qu'il n'en est pas ainsi. Cependant, même en admettant cette supposition, comment pourrait-on alors expliquer que, pour la force électromotrice initiale (due au coup de fouet), la loi de Thomson donne une valeur voisine de celle qu'indique la mesure, alors qu'on prend comme chaleur de sulfatation celle du plomb ordinaire ?

La force électromotrice correspondante serait, d'après la loi de Thomson,

$$E = 0,24 \text{ volt}^1.$$

Or la mesure directe donnant 0,72 volt, la différence

$$0,72 - 0,24 = 0,48 \text{ volt},$$

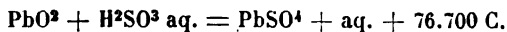
à peu près égale à celle qui existe entre la force électromotrice de l'accumulateur au plomb mesurée et celle calculée d'après la loi de Thomson (en supposant réduction simple du peroxyde en oxyde inférieur), représenterait, d'après Darrius, le dégagement de chaleur pour le passage de la modification allotropique du plomb spongieux en plomb ordinaire.

Cette modification allotropique serait du même ordre de grandeur que celle du cuivre. C'est ainsi qu'en remplaçant dans l'accumulateur au plomb la négative en plomb spongieux par une négative en cuivre spongieux provenant de la réduction par le zinc de pastilles de chlorure cuivreux fondu, Darrius obtient la force électromotrice 1,68 volt², tandis que le cuivre ordinaire lui donne, comme on a vu plus haut, la valeur 1,25 volt. La différence

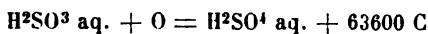
$$1,68 - 1,25 = 0,43 \text{ volt},$$

voisine de celle relative au plomb, se rapporterait aux deux états différents du cuivre.

Fr. Streintz³ a déterminé également la chaleur de formation du sulfate de plomb en partant du peroxyde. Il mesura pour cela la chaleur dégagée par l'action de l'acide sulfureux sur le peroxyde, et il trouva :



Comme on a d'autre part, d'après Thomsen (*Thermochemische Untersuchungen*),

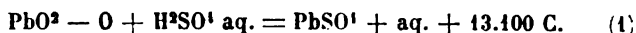


1. Dans le dernier chapitre, où nous retrouverons l'étude de ce couple, nous verrons que le calcul donne, en supposant les réactions signalées par Darrius, $E = 0,90$ volt, valeur incompatible avec les conclusions actuelles de cet auteur.

2. Faisons remarquer ici qu'une force électromotrice aussi élevée n'a jamais été trouvée par aucun autre auteur, pour le couple cuivre réduit-acide sulfurique-peroxyde de plomb. On verra dans le chapitre réservé aux accumulateurs autres que l'accumulateur au plomb que la force électromotrice admise est voisine de 1,25 volt, valeur identique à celle que donne le cuivre ordinaire.

3. *Wied. Ann.*, t. LIII, p. 698; 1894.

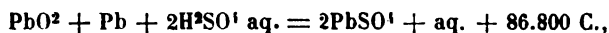
la chaleur dégagée par la réaction chimique à la positive est, d'après Streintz,



En prenant les valeurs déterminées par Thomsen pour la chaleur dégagée à la négative, on a :



La somme des équations (1), (2) donne pour la quantité totale de chaleur dégagée dans l'accumulateur, par suite des réactions chimiques correspondantes à la double sulfatation,



au lieu de 88.600, d'après Tscheltzow.

La force électromotrice prend ainsi, d'après Streintz, la valeur :

$$\frac{86800}{23091 \cdot 2} = 1,88 \text{ volt,}$$

très voisine, comme on le verra plus loin, de celle mesurée, si on considère que les données thermochimiques de Thomsen se rapportent à de l'acide sulfurique très étendu (1 molécule H^2SO^1 . et environ 400 molécules H^2O).

Le coefficient de température de l'accumulateur au plomb. — Nous avons vu que la loi de Thomson n'est pas rigoureuse et qu'indépendamment des quantités de chaleur dégagées par les réactions chimiques, il y a lieu de tenir compte du terme correctif d'Helmholtz $T \frac{dE}{dT}$ dans le calcul de la force électromotrice réelle.

Après l'étude des quantités de chaleur dégagées par les réactions chimiques dont est le siège l'accumulateur au plomb, il convient donc d'examiner le coefficient de température $\frac{dE}{dT}$.

Les premières recherches sur cette question furent faites par G. Meyer¹, qui trouva la force électromotrice indépendante de la température pour les concentrations 12,3, 27,8 et 45 0/0 H^2SO^1 .

Plus tard, F. Streintz² a conclu d'un grand nombre d'expériences

1. *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 278 ; 1888.

2. *Wied. Ann.*, t. XLVI, p. 499 ; 1892.

que le coefficient de température était très petit, mais estimable, et que sa valeur, toujours positive, pouvait être représentée, pour des densités d'acide comprises entre 1,144 et 1,173, par l'équation :

$$\frac{dE}{dT} = 357 \cdot 10^{-6} - 0,64 (E - 1,998)^2.$$

La valeur maxima atteinte pour la densité 1,16 (22 0/0 SO⁴H²) était égale à 3,41 · 10⁻⁴.

Les résultats de Streintz sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU 21

FORCE ÉLECTROMOTRICE MESURÉE	10 ⁶ $\frac{dE}{dT}$ mesuré	10 ⁶ $\frac{dE}{dT}$ calculé
1,9223	140	—
1,9828	228	213
1,9860	274	265
1,9920	333	335
2,0031	335	341
2,0072	312	305
2,0084	285	293
2,0090	279	280
2,0105	255	265
2,0779	130	—
2,2070	73	—

La première colonne donne les valeurs des forces électromotrices mesurées de 10 en 10°; la troisième colonne se rapporte aux coefficients calculés d'après la formule empirique ci-dessus.

Streintz en déduisait qu'entre 10 et 70° le coefficient de température était indépendant de la température.

La valeur positive du coefficient de température fut mise en évidence par l'abaissement de température en décharge.

Dans une série d'expériences, Duncan et Wiegand¹ comparèrent l'élévation de température d'un élément en charge et en décharge, avec celle qui résulterait de la quantité de chaleur fournie par le passage de l'intensité I dans l'appareil ayant une résistance intérieure R.

1. *Lumière électrique*, t. XXXIV, p. 339; — *Transactions of the American Institute*, t. VI, p. 217.

La température calculée étant 4° C., ils trouvèrent 3°,75 C. à la décharge et 6° C. à la charge.

Ils constatèrent également qu'à la décharge la perte de chaleur augmente rapidement, quand la force électromotrice s'abaisse ¹, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

TABLEAU 22

AMPÈRES-HEURES DÉCHARGÉS	AUGMENTATION DE TEMPÉRATURE par ampère-heure	AUGMENTATION TOTALE
10	0,012	
20	0,01	
30	0,008	
40	0,015	
50	0,03	
60	0,05	2,03
70		
77	0,30	3,75

Dolezalek ² a récemment calculé le coefficient de température d'après la théorie et en a recherché les variations :

En appelant E la force électromotrice, et U la chaleur de réaction, on sait que :

$$E = \frac{U}{23073} + T \frac{dE}{dT},$$

ce qui donne pour le coefficient de température :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E}{T} - \frac{U}{23073T}. \quad (4)$$

D'autre part, on verra plus loin (p. 136 de ce *Traité*) qu'en considérant un cycle isotherme de vaporisation et en appliquant les lois de la thermodynamique, la force électromotrice à 18° C. pour une concentration faible *c* (en molécules-grammes par litre) peut être représentée simplement par :

$$E = 1,92 + 0,15 \log c.$$

1. Nous verrons plus tard qu'il y a à ce moment augmentation de la résistance intérieure, ce qui explique l'augmentation de température obtenue ici.

2. *Eclairage électrique*, t. XXV, p. 49; — *Zeitschrift f. Elektrochemie* du 19 avril 1900.

En portant dans l'équation (1) et en faisant :

$$T = 291 \text{ (18° C.)},$$

on obtient pour $\frac{dE}{dT}$ en millivolts par degré :

$$\frac{dE}{dT} = 0,52 \log c + C^{\circ}.$$

Cette équation, qui n'est valable que pour les faibles concentrations de $c = 0,1$ à $c = 0,0003$, montre que, pour les solutions plus étendues que celles employées par Streintz dans ses recherches, le coefficient de température doit tomber rapidement à 0 et même devenir négatif.

Afin de vérifier expérimentalement ce fait, Dolezalek a poursuivi les recherches de Streintz et a étendu les mesures à toutes les concentrations possibles. Dans ce

but, un petit élément en matières chimiquement pures était rempli d'acide à différentes concentrations et la force électromotrice était mesurée à 0 et 24° C. ; avant d'obtenir pour celle-ci une valeur constante, l'élément devait rester six heures à la température considérée. Pour éliminer l'erreur due aux actions locales, l'acide était titré après chaque mesure et on corrigeait les mesures à l'aide du coefficient d'acide exactement connu.

La courbe de la figure 11, qui exprime les résultats obtenus, montre bien que le coefficient de température prend une valeur tantôt positive, tantôt négative, selon la densité de l'acide.

Le maximum de ce coefficient a lieu pour $c = 2$, soit 196 grammes H^2SO^4 par litre ou densité 1,123, ce qui concorde assez bien avec les expériences de Streintz.

Pour la concentration

$$c = 0,7 \text{ mol.-gr. } H^2SO^4 \text{ par litre,}$$

la force électromotrice devient indépendante de la température, et

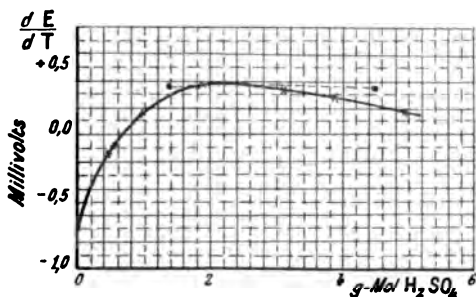


FIG. 11. — Courbe du coefficient de température.

pour les concentrations plus faibles, le coefficient devient négatif.

D'après Dolezalek, si les valeurs obtenues ici sont en partie plus grandes que celles données par Streintz, c'est que ce dernier faisait les mesures immédiatement après l'échauffement au lieu d'attendre la constance de la force électromotrice.

En calculant par la formule ci-dessus la variation du coefficient de température, on obtient la courbe pointillée de la figure 11. Le maximum est le même que celui mesuré; mais les valeurs calculées baissent plus lentement que celles données par expérience.

Le coefficient de température peut également être calculé d'après le dégagement de chaleur de l'accumulateur fonctionnant, ce qu'on appelle sa chaleur secondaire. Pour déterminer expérimentalement celle-ci, Streintz a mesuré dans un calorimètre à glace les quantités de chaleur q' et q dégagées pendant la charge et la décharge par un petit accumulateur. En appelant S la force électromotrice qui correspond à la chaleur secondaire, r la résistance intérieure de l'élément, et i l'intensité, on a évidemment :

$$q = ri^2 - Si \text{ et } q' = ri^2 + Si,$$

d'où on déduit en faisant i très petit :

$$S = \frac{1}{2i} (q' - q).$$

On a, d'autre part, d'après la formule d'Helmholtz,

$$S = T \frac{dE}{dT}.$$

Le tableau suivant montre la concordance des valeurs observées d'après les chaleurs q et q' et des valeurs calculées à l'aide du coefficient de température.

TABLEAU 23

DENSITÉ DE L'ACIDE	FORCE ÉLEC- TROMOTRICE EN VOLTS	INTENSITÉ EN AMPÈRES	CHALEUR DÉGAGÉE EN WATT-SEC.		DURÉE DE L'ESSAI EN MINUTES	CHALEUR SECONDAIRE EN WATT-SEC.	
			Décharge q	Charge q'		Mesurée	Calculée
1,155	1,99	0,106	0,0040	0,0228	61	0,094	0,089
1,153	1,99	0,0678	0,00159	0,0137	120	0,089	0,086
1,237	2,07	0,0729	0,00547	0,01225	60	0,046	0,041

Inversement, on peut déduire le coefficient de température de la mesure de la chaleur secondaire. On trouve ainsi les valeurs suivantes, d'après les mesures de Streintz et de Dolezalek.

TABEAU 24

DENSITÉ DE L'ACIDE	CHALEUR SECONDAIRE watt-sec.	$\frac{dE}{dT}$ en millivolts par degré		
		CALCULÉ	MESURÉ	
			Streintz	Dolezalek
1,155	0,094	0,35	0,33	0,36
1,153	0,089	0,32	0,32	0,37
1,237	0,046	0,17	0,15	0,25

Ces valeurs sont peu concordantes. Celles de Streintz, plus faibles que celles de Dolezalek, se rapprochent davantage des valeurs calculées.

Streintz avait trouvé, comme on a vu plus haut, que la force électromotrice est une fonction linéaire de la température pour des concentrations assez élevées. Dolezalek trouve la même loi pour les solutions très étendues. Avec la concentration 0,0005 normale, il obtient la courbe (Fig. 12).

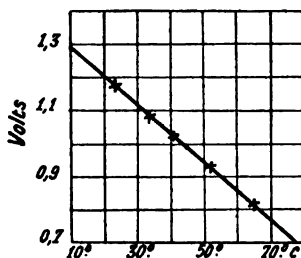


FIG. 12. — Courbe de variation de la force électromotrice avec la température.

Cette courbe très intéressante montre que, par l'emploi de solutions très étendues, l'accumulateur peut fonctionner très efficacement comme élément thermoélectrique. Il suffit de mettre en opposition deux batteries de tels éléments, de maintenir l'une à 10° C. et l'autre à 80° C. environ pour obtenir une force électromotrice de 0,6 volt par élément. Dans le fonctionnement, la batterie froide se décharge et l'autre se charge.

Cette propriété de l'accumulateur, quoique curieuse, est d'ailleurs sans intérêt pratique.

Les mesures de Dolezalek montrent que la loi de Thomson est rigoureusement applicable à l'accumulateur dans le cas d'une concentration d'acide de 0,7 molécule-gramme H²SO⁴ par litre, ce qui

correspond à la densité 1,044, la température étant 15° C., ou encore à la concentration 1 mol.-gr. H^2SO^4 pour 78 mol.-gr. H^2O .

On a vu en effet qu'en ce point

$$\frac{dE}{dT} = 0.$$

On conçoit l'importance théorique de la détermination exacte de la force électromotrice relative à ce point, d'après les données thermochimiques.

Cette détermination peut se faire en partant des valeurs précédemment obtenues et relatives à la concentration 1 molécule H^2SO^4 pour 400 molécules H^2O , si on connaît dans chaque cas la variation d'énergie chimique due à la substitution de $1\text{H}^2\text{SO}^4$ par $1\text{H}^2\text{O}$.

On verra plus loin comment ce calcul peut être fait d'après les formules empiriques de Thomsen et Pflaundler.

Dans l'hypothèse de la double sulfatation, on trouve ainsi qu'il faut ajouter 0,028 volt à la force électromotrice précédemment calculée pour avoir celle relative à l'acide de densité 1,044.

Au point où le coefficient de température est nul, à la densité 1,044, la force électromotrice calculée est donc égale à :

$$1,92 + 0,028 = 1,948 \text{ volt (Tscheltzow)}$$

ou

$$1,88 + 0,028 = 1,908 \text{ volt (Streintz)}.$$

Comme, en pratique, les valeurs observées par différents auteurs varient de 1,87 à 1,90 volt, on peut en déduire un accord suffisant entre le calcul et l'expérience, surtout si on remarque que les quantités de chaleur dégagées par les réactions chimiques ne peuvent pas être déterminées avec une grande précision.

La théorie thermodynamique nous apprend que la force électromotrice de l'accumulateur doit être variable avec la concentration de l'acide, pour deux raisons: 1° variation du terme de la loi de Thomson, par suite des chaleurs différentes d'hydratation de l'acide sulfurique; 2° variation du terme correctif d'Helmholtz avec la concentration de l'acide, comme il résulte des travaux de Dolezalek. Nous étudierons ces variations dans un chapitre suivant.

Discussion des différentes théories au point de vue thermody-

namique. — Si nous laissons de côté la théorie de Drzewiecki, qui n'est pas en accord avec les réactions chimiques, il ne reste en présence que la théorie de Darrieus et celle de la double sulfatation. On vient de voir que l'application de la loi de Thomson à cette dernière, dans le cas où le terme correctif d'Helmholtz est nul, conduit à une valeur de la force électromotrice calculée très voisine de la force électromotrice mesurée.

Il n'en est pas ainsi avec la théorie de Darrieus. Cet auteur fait d'abord entrer en ligne de compte la chaleur de sulfatation du plomb à la négative, ce qui n'est pas permis lorsqu'on fait la supposition d'une sous-oxydation du plomb suivie de sulfatation par action secondaire sur l'acide sulfurique. Dans ce cas, en effet, on n'a le droit de considérer, comme chaleur transformable en énergie électrique, d'après la loi de Thomson, que la chaleur de sous-oxydation, beaucoup plus faible que la première. Or, même en faisant intervenir, la chaleur de sulfatation de la négative, Darrieus ne peut obtenir d'après la loi de Thomson, que 1,32 volt en admettant à la positive la réduction pure et simple du peroxyde en oxyde inférieur. Cette valeur est beaucoup plus faible que ce qu'indique la mesure directe. Pour l'expliquer, Darrieus admet que le plomb spongieux, état allotropique du plomb ordinaire, dégage par sa sulfatation une quantité de chaleur plus grande que celle due au plomb ordinaire. S'il en était ainsi, la force électromotrice d'un même accumulateur serait variable, selon qu'on emploierait une cathode en plomb spongieux ou en plomb ordinaire.

L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi lorsqu'on a soin de choisir du plomb ordinaire fraîchement gratté, et de faire immédiatement, avant la sulfatation de celui-ci, la mesure de la force électromotrice.

Nous avons déterminé celle-ci, d'une part, en employant une cathode constituée par une plaque négative ordinaire en plomb spongieux chargée, et, d'autre part, en utilisant comme cathode un fil de plomb fraîchement gratté. Dans les deux cas, l'anode était la même, c'était une plaque positive PbO^2 , et l'électrolyte était de l'acide sulfurique de concentration 25° B.

La mesure nous a donné exactement la même force électromotrice, 2 volts, dans les deux cas. Prenant ensuite la différence de potentiel entre le plomb spongieux et le plomb ordinaire dans le précédent électrolyte, nous avons obtenu 0,000 volt au début. Cette différence de potentiel n'augmentait ensuite, comme l'indique le

tableau ci-dessous, que par suite de la sulfatation superficielle du plomb ordinaire.

TABLEAU 25

TEMPS DEPUIS LE DÉBUT en heures	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL en volts	TEMPS DEPUIS LE DÉBUT en heures	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL en volts	TEMPS DEPUIS LE DÉBUT en heures	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL en volts
0	0,000	11	0,018	22	0,535
1	0,006	12	0,018	23	0,535
2	0,009	13	0,018	24	0,530
3	0,009	14	0,035	25	0,525
4	0,010	15	0,050	26	0,525
5	0,010	16	0,090	27	0,525
6	0,015	17	0,180	28	0,525
7	0,015	18	0,270	29	0,525
8	0,015	19	0,450	30	0,525
9	0,015	20	0,548	31	0,525
10	0,017	21	0,535	32	0,525

L'augmentation est, comme on voit, assez brusque, et la différence de potentiel reste ensuite constante et comprise entre 0,52 et 0,53 volt pendant de nombreux jours; le plomb spongieux constitue alors la cathode du couple, et le plomb ordinaire, sulfaté superficiellement, en est l'anode. On retrouve ainsi sensiblement les valeurs obtenues par Darrieus, mais seulement lorsque le plomb ordinaire est sulfaté.

L'étude thermodynamique de l'accumulateur au plomb montre que c'est la double sulfatation qui s'accorde le mieux avec la théorie.

Nous allons étudier maintenant l'accumulateur à un troisième point de vue, en nous plaçant sur le domaine de la théorie si féconde des ions:

CHAPITRE V

L'ACCUMULATEUR AU PLOMB ET LA THÉORIE DES IONS

Tension de dissolution. — On sait que, lorsqu'on plonge un métal quelconque dans un électrolyte, entre ces deux corps métal et électrolyte il existe une différence de potentiel. Si celle-ci tend à produire un courant de tel sens que le métal passe dans l'électrolyte, on peut considérer que ce métal, tout comme un sel soluble, a une tendance à entrer en dissolution à l'état d'ions. C'est cette propriété du métal que Nernst appelle « la tension de dissolution électrolytique ».

Mais, en même temps que s'exerce cette tension de dissolution, agit, en sens opposé, la pression osmotique qui tend à précipiter sur le métal les ions métalliques dissous. Dans le cas supposé plus haut, la tension de dissolution va en diminuant, pendant que la pression osmotique augmente, jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre ces deux forces.

Trois cas sont à examiner selon que la tension de dissolution P est plus grande, égale ou plus petite que la pression osmotique p . Dans le premier cas, le métal se dissout, c'est-à-dire envoie en solution des ions chargés positivement pendant que le métal, primitivement neutre, se charge négativement. Lorsque des ions-métal sont déjà en présence, comme il arrive lorsqu'une lame de zinc plonge dans une solution de sulfate de cuivre, les ions-zinc qui entrent en dissolution reçoivent leur charge positive des ions-cuivre, qui, ne possédant plus de charge, se précipitent à l'état métallique. Cette charge positive des ions qui entrent en dissolution peut également leur être fournie par une source extérieure.

Si on ne fait pas intervenir de source extérieure, le métal envoie

des ions en solution, jusqu'à ce que, la pression osmotique devenant égale à la tension de dissolution, il y a équilibre, le métal conservant sa charge négative.

La différence de potentiel qui existe ainsi entre le métal chargé négativement et l'électrolyte chargé positivement est l'origine du courant produit par la pile.

Quand celle-ci débite sur un circuit extérieur, la neutralisation des charges à travers ce circuit rompt l'équilibre $P = p$ et, la pression osmotique diminuant, le métal envoie à nouveau des ions en solution.

Le cas de la tension de dissolution, plus petite que la pression osmotique, $P < p$, est donné par l'exemple d'une cathode en fonctionnement dans la cuve électrolytique. Dans ce cas, les ions-métal se précipitent à l'état métallique sur le métal plongé auquel ils cèdent leur charge positive. Ce phénomène a lieu tant que la charge positive du métal est neutralisée par une charge négative provenant de la source extérieure.

Le tableau suivant donne les valeurs des tensions de dissolution calculées par Le Blanc¹ et exercées par les métaux plongeant dans des solutions de 1 molécule-gramme par litre d'un de leurs sels complètement dissocié; la pression osmotique est donc égale à 22,35 atmosphères dans ces solutions. Pour simplifier, Le Blanc a pris $p = 22$ atmosphères dans ses calculs :

TABLEAU 26

MÉTAUX	TENSION DE DISSOLUTION
	atmosphères
Zinc.....	$9,9 \times 10^{18}$
Cadmium.....	$2,7 \times 10^6$
Fer.....	$1,2 \times 10^4$
Cobalt.....	$4,9 \times 10^0$
Nickel.....	$1,3 \times 10^0$
Plomb.....	$1,1 \times 10^{-3}$
Hydrogène.....	$9,9 \times 10^{-4}$
Cuivre.....	$4,8 \times 10^{-10}$
Mercure.....	$1,1 \times 10^{-16}$
Argent.....	$2,3 \times 10^{-17}$
Palladium.....	$1,5 \times 10^{-36}$

1. *Lehrbuch der Elektrochemie* (1896), p. 185; — *la Théorie des ions et l'Électrolyse*, p. 89 (Hollard).

Formule de Nernst. — Si nous supposons la tension de dissolution supérieure à la pression osmotique¹, le travail électrique maximum que peut fournir le système est évidemment égal au travail produit par le passage des ions du métal considéré de la pression P à la pression p , si la tension de dissolution s'exerce jusqu'à ce qu'il y ait équilibre avec la pression osmotique.

On peut alors appliquer la formule de thermodynamique relative aux transformations à température constante :

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

dans laquelle \mathfrak{E} représente le travail exprimé en kilogrammètres, R la constante² des gaz ($R = 0,847$), et T la température absolue.

On sait, d'autre part, que, si on appelle ϵ la tension électrique entre le métal et l'électrolyte et Q la quantité d'électricité, le travail électrique est égal à ϵQ . On en tire :

$$\epsilon Q = RT \log_{\text{nép}} \frac{P}{p} \text{ kilogrammètres,}$$

d'où :

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

qui est la formule de Nernst.

Cette formule exprime donc que la valeur de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et l'électrolyte est fonction du rapport de la tension de dissolution du métal à la pression osmotique de l'ion correspondant dans l'électrolyte.

Si, dans l'équation précédente, on remplace Q par sa valeur $Q = 96271n$, n étant la valence de l'ion (puisqu'il s'agit ici d'une molécule-gramme), et R par sa valeur $0,847$, il vient :

$$\epsilon = \frac{0,861 \cdot 10^{-4}}{n} T \log_{\text{nép}} \frac{P}{p}$$

ou encore, en passant des logarithmes népériens aux logarithmes ordinaires :

$$\epsilon = \frac{4,9825 \cdot 10^{-4}}{n} T \log \frac{P}{p}.$$

Si on considère un couple constitué par deux métaux plongeant

1. Remarquons ici que le raisonnement serait le même dans le cas de $P < p$, mais conduirait à une valeur négative de ϵ .

2. On sait que Van't Hoff a trouvé pour les solutions la même constante que pour les gaz.

dans deux liquides différents, la différence de potentiel e entre ces métaux sera :

$$e = \epsilon - \epsilon'$$

en négligeant la tension électrique, reconnue très faible, entre les deux liquides. En appelant $P, p, n; P', p', n'$, les tensions de dissolution, pressions osmotiques et valences des deux métaux considérés, il vient d'après la formule de Nernst :

$$e = \epsilon - \epsilon' = 0,861 \cdot 10^{-4} T \left(\frac{1}{n} \log_{\text{nat}} \frac{P}{p} - \frac{1}{n'} \log_{\text{nat}} \frac{P'}{p'} \right).$$

Un cas particulier très intéressant pour l'accumulateur au plomb est celui où on se propose de déterminer la différence de potentiel entre deux lames d'un même métal plongeant dans deux électrolytes semblables, mais de concentrations différentes. Dans ce cas, qui s'applique à toutes les piles dites de concentration, on a évidemment $n = n', P = P'$, et la formule de Nernst se réduit à :

$$e = \frac{0,861 \cdot 10^{-4}}{n} T \log_{\text{nat}} \frac{p'}{p}.$$

On sait d'autre part que la pression osmotique est proportionnelle à la concentration et au degré de dissociation. En supposant les solutions suffisamment étendues pour que toutes les molécules soient dissociées et en appelant C et c les deux concentrations différentes des électrolytes, on trouve alors :

$$e = \frac{0,861 \cdot 10^{-4}}{n} T \log_{\text{nat}} \frac{C}{c}.$$

Il convient de remarquer que la formule de Nernst, applicable aux phénomènes réversibles, ne tient compte que du travail osmotique des ions à température constante. Or, en toute rigueur, il faut faire intervenir les changements de température qui accompagnent les changements de pression osmotique. Un terme correctif dû à l'énergie thermique doit donc être ajouté à la formule de Nernst comme à celle de Thomson. Le calcul¹ conduit au même terme $T \frac{dE}{dT}$ dans les deux cas.

1. Dans la *Théorie des ions et l'Électrolyse*, par Hollard, nous trouvons la démonstration suivante : En différentiant par rapport à T la formule de Nernst :

$$e = \frac{9,81}{96537n} RT \log_{\text{nat}} \frac{P}{p},$$

Théorie de Le Blanc. — C'est Le Blanc qui, le premier, a fait l'application de la théorie des ions à l'accumulateur au plomb.

on trouve :

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{9,81R}{96537n} \left[T \frac{d \log n \frac{P}{p}}{dT} + \log n \frac{P}{p} \right]. \quad (1)$$

D'autre part on a :

$$\frac{d \log n \frac{P}{p}}{dT} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT}.$$

La valeur de $\frac{dP}{dT}$ peut être calculée, en thermodynamique, d'après la formule de Clapeyron, applicable aux transformations réversibles. Dans le cas de la vaporisation, on sait qu'on a :

$$\lambda = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT} (u' - u);$$

en appelant λ la chaleur latente de vaporisation, J l'équivalent mécanique de la chaleur, $u' - u$ la variation de volume, pendant la vaporisation, de l'unité de masse du corps. Dans cette formule, appliquée au passage de l'état métallique à l'état d'ions, λ représentera la chaleur d'ionisation j (chaleur nécessaire pour faire passer une molécule-gramme du corps de l'état moléculaire à l'état d'ions), P représentera la tension de dissolution du métal, $u' - u$ la variation du volume de la molécule-gramme pendant son ionisation. On a ainsi :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{j \cdot J}{T (u' - u)}.$$

Mais

$$u' - u = v = \frac{RT}{P},$$

puisqu'on sait que :

$$PV = RT.$$

Il vient donc :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{jJP}{RT^2},$$

et par suite

$$\frac{d \log n \frac{P}{p}}{dT} = \frac{jJ}{RT^2}.$$

Si on substitue cette valeur dans l'équation (1) et qu'on remplace J par sa valeur 0,425, on trouve :

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{9,81 \cdot 0,425}{96537n} \frac{j}{T} + \frac{9,81R}{96537n} \log n \frac{P}{p}.$$

Le deuxième terme n'étant autre que $\frac{\varepsilon}{T}$ d'après la formule de Nernst, on a en effectuant les calculs :

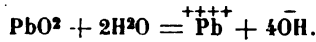
$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{1}{23067n} \frac{j}{T} + \frac{\varepsilon}{T},$$

$$\text{et } \varepsilon = \frac{j}{23067n} + T \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

En considérant un couple réversible formé de deux métaux, on a $e = \varepsilon - \varepsilon'$ et

$$e = \frac{j - j'}{23067n} + T \frac{de}{dT},$$

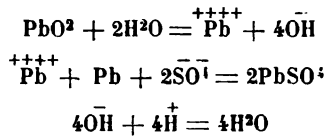
Pour expliquer la force électromotrice de l'accumulateur, Le Blanc¹ suppose d'abord que, comme toute autre substance, le peroxyde de plomb a une certaine solubilité dans l'eau. Le peroxyde dissous réagit ensuite avec l'eau sous formation d'ions de plomb tétravalents et d'ions-hydroxyle, d'après l'équation :



A la décharge, cet ion tétravalent cède la moitié de sa charge à l'anode pour redevenir bivalent et se combine alors avec un ion $\bar{\text{S}}\text{O}_4$ de l'acide sulfurique pour former du sulfate de plomb, pendant que les ions $\bar{\text{H}}$ libres de l'acide forment de l'eau avec les ions $\bar{\text{O}}\text{H}$.

Les deux charges positives de l'anode neutralisent par le circuit extérieur deux charges négatives à la cathode, qui envoie ainsi en solution un ion $\overset{++}{\text{Pb}}$; celui-ci s'unit à un ion $\bar{\text{S}}\text{O}_4$ sous forme de sulfate de plomb solide.

Le processus de la décharge peut ainsi être représenté par les équations réversibles suivantes :



Le Blanc admet ainsi la formation de sulfate de plomb aux deux pôles.

A la charge, se passent les phénomènes inverses. Les ions de plomb bivalents provenant du sulfate sont transformés à la positive, par le passage du courant, en ions tétravalents qui, réagissant sur l'eau, donnent du peroxyde dès que la concentration correspondant à la solubilité du peroxyde a été atteinte.

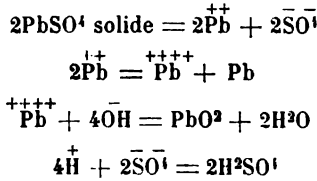
ou encore, comme $j - j'$, différence des deux chaleurs d'ionisation, représente la chaleur de réaction W :

$$e = \frac{W}{23067n} + T \frac{de}{dT},$$

équation identique à celle obtenue par Helmholtz, et dont le premier terme est celui de Thomson.

1. *Lehrbuch d. Elektrochemie*, p. 223 (1896).

A l'électrode négative, les ions Pb^{++} bivalents, en cédant leur charge, repassent à l'état métallique, de telle sorte que le processus de la charge peut être représenté par les équations suivantes :



Cette théorie, en accord avec la double sulfatation, repose, comme on le voit, sur l'existence, en solution acide, des ions tétravalents de plomb, existence démontrée, ainsi qu'on l'a vu précédemment à propos de la théorie d'Elbs. Mais, à l'inverse de cette théorie, celle de Le Blanc s'appuie sur une réversibilité complète de l'accumulateur.

Le D^r E. Abel a montré¹ que la théorie de Le Blanc peut, tout comme celle de Liebenow que l'on verra plus loin, conduire à une formule simple pour la force électromotrice de l'accumulateur.

Si, en effet, on désigne par $[\text{Pb}^{++++}]_i$ la concentration des ions de plomb tétravalents à l'électrode positive, $[\text{Pb}^{++}]_i$ celle des ions bivalents ; et si on représente par $C_{\text{Pb}o}$ et $C_{\text{Pb}i}$ la tension de dissolution du plomb correspondant aux ions plombeux et plombiques, on obtient pour le travail A_1 à l'électrode positive :

$$A_1 = RT \log_{\text{aép}} \frac{[\text{Pb}^{++++}]_i}{C_{\text{Pb}i}} + RT \log_{\text{aép}} \frac{C_{\text{Pb}o}}{[\text{Pb}^{++}]_i}$$

travail qui se rapporte à la décharge réversible d'un ion tétravalent en un ion bivalent, par le passage de la quantité de courant $2F$ ($F = 96.540$ coulombs).

A l'électrode négative, le travail A_2 est égal à :

$$A_2 = RT \log_{\text{aép}} \frac{C_{\text{Pb}o}}{[\text{Pb}^{++}]_i}$$

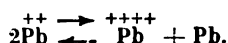
et correspond au passage du plomb métallique à l'état d'ions de plomb bivalents.

1. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. VII, p. 731 ; — *Eclairage électrique*, t. XXVIII, p. 405.

On a par conséquent pour la valeur de la force électromotrice :

$$E = \frac{A_1 + A_2}{2} = \frac{RT}{2} \log_{\text{nat}} \frac{[\text{Pb}^{++++}]_1}{C_{\text{Pb}i}} + RT \log_{\text{nat}} \frac{C_{\text{Pb}o}}{[\text{Pb}^{++}]}$$

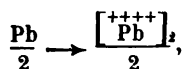
Cette expression peut affecter une forme très simple si on considère qu'il a été prouvé¹ que le degré d'oxydation inférieure du plomb ne peut pas se trouver en équilibre stable sans la présence simultanée de l'oxydation supérieure et que, par conséquent, des ions plombiques doivent être présents à l'électrode négative, la décomposition des ions bivalents de plomb donnant, comme il a été vu plus haut, les ions tétravalents et le plomb métallique, d'après l'équation :



Par suite, on peut considérer que l'électrode négative envoie en solution un demi-ion plombique au lieu d'un ion plumbeux et que la réaction



peut être remplacée finalement par



en désignant par $[\text{Pb}^{++++}]_2$ la concentration, à l'électrode négative, des ions plombiques qui se trouvent en équilibre avec $[\text{Pb}^{++}]$ par la présence du plomb métallique.

On a donc :

$$RT \log_{\text{nat}} \frac{C_{\text{Pb}o}}{[\text{Pb}^{++}]} = \frac{RT}{2} \log_{\text{nat}} \frac{C_{\text{Pb}i}}{[\text{Pb}^{++++}]_2}$$

et la valeur trouvée ci-dessus pour la force électromotrice prend la forme simple :

$$E = \frac{RT}{2} \log_{\text{nat}} \frac{[\text{Pb}^{++++}]_1}{[\text{Pb}^{++++}]_2} \quad (1)$$

L'accumulateur peut être ainsi assimilé à une chaîne de concentra-

1. *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, t. XXVI, p. 364; 1901.

tion par rapport aux ions Pb^{+++} et sa force électromotrice n'est pas autre chose que celle donnée par deux solutions de Pb^{+++} de concentrations différant énormément.

La détermination directe de l'équilibre entre le sel plombique et le sel plombeux par la présence du plomb n'a pas encore été effectuée. On pourrait, par exemple, mesurer la force électromotrice d'une combinaison ¹ convenablement choisie, telle que :



On peut se faire une idée de la concentration des ions plombiques à l'électrode négative en faisant $E = 2$ volts. On déduit alors de la formule (1) précédente :

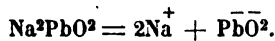
$$\frac{[\text{Pb}^{+++}]_1}{[\text{Pb}^{+++}]_2} = 10^{69}.$$

Comme déjà la concentration des ions de plomb tétravalents est extrêmement petite à l'électrode positive, on voit combien elle doit être faible à l'électrode négative.

De la formule (1) ci-dessus on peut également tirer la variation de la force électromotrice avec la concentration de l'acide.

Théorie de Liebenow. — Liebenow ² appuie sa théorie sur l'existence des ions $\text{Pb}\bar{\text{O}}^2$ dans l'électrolyte de l'accumulateur.

En collaboration avec Strasser, il a démontré l'existence de ces ions en électrolysant une solution de soude saturée d'hydroxyde de plomb et en observant, après l'électrolyse, une augmentation de la teneur en plomb dans la solution anodique. Le plomb ayant été transporté comme anion, on peut admettre une dissociation du plombite de sodium d'après l'équation :



Mais cette preuve n'est valable que pour les solutions alcalines, et pas pour les dissolutions étendues d'acide sulfurique. Dans ce dernier cas même, l'existence d'ions $\text{Pb}\bar{\text{O}}^2$ a été souvent contestée.

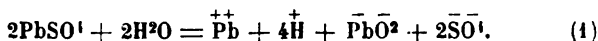
1. *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, t. XXVI, p. 367; 1901.

2. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. II, p. 420 et 653; 1896; — *Éclairage électrique*, t. XVIII, p. 255.

Néanmoins, comme le fait remarquer Dolezalek ¹, l'hypothèse est très plausible, car, d'après les nouvelles théories des solutions, on n'attribue plus aucune différence qualitative, mais seulement quantitative, entre les solutions acides et alcalines, les premières renfermant plus d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ et les secondes plus d'ions OH^- , et les ions existant dans les unes pouvant, à la concentration près, exister également dans les autres.

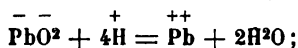
D'autre part, Loeb a démontré aussi la formation des ions $\text{PbO}^{\bar{2}}$ par dissociation des sels organiques.

Liebenow suppose donc que, dans une solution de sulfate de plomb, en outre des ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ et $\text{SO}^{\bar{4}}$, existent des ions $\text{PbO}^{\bar{2}}$ d'après l'équation :

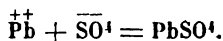


Dans ces conditions, l'électrode positive doit être considérée comme réversible par rapport aux ions $\text{PbO}^{\bar{2}}$, comme le serait, par exemple, une électrode de zinc par rapport aux ions $\overset{++}{\text{Zn}}$ dans une solution de sulfate de zinc.

A la décharge, la solution environnant l'électrode positive se sature d'ions $\text{PbO}^{\bar{2}}$ qui réagissent alors sur les ions $\overset{+}{\text{H}}$ de l'acide en formant de l'eau et des ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ d'après l'équation :



après quoi les ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ s'unissent à l'ion $\text{SO}^{\bar{4}}$ de l'acide en formant le sulfate solide :

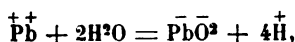


A l'électrode négative, l'action serait la même que dans le cas de la théorie de Le Blanc, et il y aurait passage du plomb métallique à l'état d'ions.

Les phénomènes inverses ayant lieu pendant la charge, les ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ et $\text{PbO}^{\bar{2}}$ provenant de la dissociation du sulfate de plomb d'après l'équation (1) cèdent leur charge respectivement au pôle négatif et au pôle positif en redonnant du plomb spongieux et du peroxyde. Au fur et à mesure de la précipitation, le sulfate de plomb envoie à

1. *Die Theorie des Bleiaccumulators* (Dolezalek), p. 23.

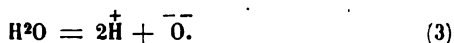
nouveau en solution les ions $\overset{++}{\text{Pb}}$ et $\overline{\text{PbO}}^2$ d'après l'équation (1), ou encore pour les ions $\overline{\text{PbO}}^2$ d'après la décomposition hydrolytique :



ou encore plus simplement, comme l'a imaginé Dolezalek :



les ions $\overline{\text{O}}$ provenant de la dissociation de l'eau :



1° Détermination de la concentration des ions $\overline{\text{PbO}}^2$. — Cette détermination a été effectuée par Dolezalek¹, qui a d'abord mesuré la concentration des ions-peroxyde de plomb dans les solutions étendues de soude par la solubilité de l'hydroxyde de plomb dans la soude. Comme moyenne de deux déterminations, il a trouvé une teneur de 0,00305 molécule-gramme de Na^2PbO^2 par litre dans une solution 0,066 normale de soude. Comme il s'agit seulement d'une approximation, on peut supposer que la dissociation du plombite est complète et que par conséquent la concentration des ions $\overline{\text{PbO}}^2$ atteint au maximum 0,003 molécule-gramme par litre.

La concentration des ions-hydroxyle de la lessive de soude devient alors égale à 0,054 molécule-gramme par litre, après déduction de la quantité disparue par la formation du plombite.

En appliquant la loi de Guldberg et Waage, sur l'influence des masses², aux deux équations (2) et (3) ci-dessus, on a pour la con-

1. *Die Theorie des Bleiaccumulators* (Dolezalek), p. 24.

2. On sait que, si on appelle q_1 et q_2 les masses des deux éléments d'une vapeur binaire dissociée et q la masse de la partie non dissociée, on a, d'après Guldberg et Waage,

$$\frac{q_1 \cdot q_2}{q} = \text{Constante.}$$

Ostwald a appliqué la même loi aux solutions dissociables en deux ions.

Les masses des différents éléments étant, pour un même volume, proportionnelles à leurs concentrations, on a évidemment :

$$\frac{C_a \cdot C_r}{C} = \text{Constante,}$$

en appelant C_a la concentration des anions, C_r celle des cathions, et C celle de la partie non dissociée. C'est cette loi qui est appliquée ici.

Pour plus de détails, consulter les *Leçons de Chimie physique* (1898) de Van't Hoff et la *Théorie des ions et l'Électrolyse* (p. 38 et 141), par Hollard.

centration $[\text{Pb}\bar{\text{O}}^2]$ des ions-peroxyde :

$$[\text{Pb}\bar{\text{O}}^2] = \text{Constante} \cdot [\text{Pb}^+] \cdot [\bar{\text{O}}]^2$$

et

$$[\bar{\text{O}}] = \frac{\text{Constante}}{[\text{H}^+]^2},$$

d'où on déduit

$$[\text{Pb}\bar{\text{O}}^2] = \text{Constante} \cdot \frac{[\text{Pb}^+]}{[\text{H}^+]^4} \quad (4)$$

On voit ainsi que la concentration des ions-peroxyde est proportionnelle à la concentration des ions de plomb et inversement proportionnelle à la quatrième puissance de celle des ions-hydrogène. Cette dernière concentration dans la soude étendue se calcule d'après les déterminations de Kohlrausch et Heydweiller :

$$[\text{H}^+] \cdot [\bar{\text{O}}\text{H}] = 1,1 \cdot 10^{-14}$$

pour le premier degré de dissociation de l'eau, à 24° C. En remplaçant la concentration des ions-hydroxyle par la valeur 0,03 trouvée ci dessus, on déduit pour celle des ions-hydrogène la valeur $2,2 \cdot 10^{-13}$.

La concentration des ions de plomb peut se déduire d'après les mesures de conductibilité de Kohlrausch et Rose, qui ont trouvé pour l'hydroxyde de plomb dans l'eau pure la valeur $4 \cdot 10^{-4}$ molécule-gramme par litre, d'où on tire :

$$[\text{Pb}^+] \cdot [\bar{\text{O}}\text{H}]^2 = (4 \cdot 10^{-4})^3 = \text{env. } 0,64 \cdot 10^{-10},$$

et en remplaçant la concentration des ions-hydroxyle par sa valeur déterminée plus haut :

$$[\text{Pb}^+] = \text{env. } 2 \cdot 10^{-8}.$$

Des concentrations ainsi calculées pour les ions-peroxyde, plomb et hydrogène, on déduit la constante de la formule (4) :

$$0,003 = \text{Constante} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-8}}{(2,2 \cdot 10^{-13})^4}, \text{ d'où Constante} = \text{env. } 0,3 \cdot 10^{-45}$$

et l'équation (4) peut s'écrire :

$$[\text{Pb}\bar{\text{O}}^2] = \text{env. } 0,3 \cdot 10^{-45} \frac{[\text{Pb}^+]}{[\text{H}^+]^4} \quad (5)$$

Elle montre que la concentration des ions-peroxyde est extraordinairement petite. En supposant, en effet, de l'acide sulfurique décimormal, on a évidemment pour la concentration des ions-hydrogène la valeur 0,2. La concentration des ions de plomb, déduite de la solubilité $1,4 \cdot 10^{-4}$ molécule-gramme du sulfate de plomb dans l'eau, d'après Frésenius¹ et Kohlrausch et Rose², est égale à environ $2 \cdot 10^{-7}$, puisqu'on a :

$$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] = (1,4 \cdot 10^{-4})^2 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ et } [\text{SO}_4^{--}] = 0,1.$$

Il en résulte pour la concentration des ions-peroxyde d'après l'équation (5) la valeur :

$$[\text{PbO}_2^{--}] = \text{env. } 4 \cdot 10^{-50} \text{ molécule-gramme par litre,}$$

concentration qui, quoique excessivement faible, n'en est pas moins active, ainsi que l'a montré Nernst³, le sulfate de plomb accumulé aux électrodes envoyant de nouveaux ions-peroxyde en solution aussitôt après la précipitation de ceux-ci.

2° *Détermination de la force électromotrice.* — La théorie de Liebenow permet d'ailleurs de déterminer facilement la force électromotrice de l'accumulateur. Ainsi, si on désigne par C_p la tension de dissolution de l'électrode négative pour les ions Pb^{++} et par C_0 celle de l'électrode positive pour les ions PbO_2^{--} , on a, d'après la formule de Nernst, pour les différences de potentiel ϵ_p et ϵ_0 entre chacune des électrodes et l'électrolyte :

$$\epsilon_p = \frac{RT}{2} \log_{\text{natp}} \frac{C_p}{[\text{Pb}^{++}]} \quad \text{et} \quad \epsilon_0 = -\frac{RT}{2} \log_{\text{natp}} \frac{C_0}{[\text{PbO}_2^{--}]}.$$

D'où il résulte pour la force électromotrice E de l'accumulateur la valeur :

$$E = \epsilon_p - \epsilon_0 = \frac{RT}{2} \log_{\text{natp}} \frac{C_p \cdot C_0}{[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{PbO}_2^{--}]} \quad (6)$$

Cette équation montre que la force électromotrice doit baisser quand augmente la concentration des ions-plomb et peroxyde.

C'est ce qui se produit dans les solutions alcalines; dans la soude,

1. *Wied. Ann.*, t. L, p. 135; 1893.

2. *Wied. Ann.*, t. LIX, p. 125.

3. *Zeitsch. f. Elektrochemie*, t. VI, p. 46; 1899.

par exemple, la force électromotrice de l'accumulateur n'est que de 0,8 volt.

Nous verrons plus loin l'application de cette formule à la variation de la force électromotrice avec la concentration de l'acide.

La double sulfatation et la théorie des ions. — La théorie des ions, envisagée d'après l'hypothèse des ions de plomb tétravalents (Le Blanc) aussi bien que d'après celle des ions peroxyde (Liebenow), permet de se rendre compte du processus de charge et de décharge dans le cas de la double sulfatation. Elle est très intéressante à examiner, puisqu'elle offre la possibilité de calculer les variations de la force électromotrice et, par la comparaison avec les valeurs mesurées, de juger une fois de plus la théorie qui a jusqu'ici résisté le plus à la critique, celle de la double sulfatation.

Dans le chapitre suivant, nous mesurerons les valeurs de la force électromotrice aux différentes concentrations d'acide, et nous comparerons ces valeurs à celles calculées en admettant la double sulfatation, aux points de vue thermodynamique et ionique.

CHAPITRE VI

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

La force électromotrice de l'accumulateur au plomb est variable, d'une part, avec la concentration de l'acide et, d'autre part, avec les différents états de charge et de décharge. C'est l'influence de ces deux principaux facteurs que nous allons examiner. La force électromotrice dépend en outre de la température, comme nous l'avons vu dans l'étude du coefficient de température ; mais cette influence est relativement faible. Plus faible encore, et même absolument négligeable, est celle de la pression extérieure, ainsi que nous l'examinerons également dans ce chapitre.

Avant d'entreprendre ces différentes études, il nous paraît logique de décrire ici les principales méthodes de mesures des forces électromotrices et différences de potentiel, applicables à l'accumulateur au plomb.

Mesure des forces électromotrices et différences de potentiel. — Dans la plupart des cas, on peut se contenter de faire usage de voltmètres pour la mesure des différences de potentiel aux bornes des accumulateurs. Certains types d'ailleurs, Weston, Carpentier, Chauvin et Arnoux, etc., dont la résistance est très grande, peuvent donner des mesures très précises avec une sensibilité de quelques millièmes de volt.

Une méthode très employée dans les laboratoires est celle de la grande résistance. La figure 13 indique le montage employé ; g est un galvanomètre (en général un Deprez-d'Arsonval) ; S, un shunt variable ; K, une clef d'inversion, et R, une résistance suffisamment grande. La différence de potentiel à mesurer est établie entre les points 1 et 2. On étalonne avec un élément Daniell, par exemple, et

on règle la résistance R de façon à lire directement sur l'échelle la différence de potentiel en volts (en général, dans les mesures d'accumulateurs, 1 millimètre sur l'échelle représente 0,01 volt).

On peut également employer les méthodes de l'égalé déviation, celle de Wiedemann, celle de Lumsden, ou encore celle de Poggendorf ¹.

Lorsqu'on désire une très grande précision, on peut faire usage de la méthode du potentiomètre de Clark. Ici l'étalon E et l'élément E' (fig. 14) sont comparés dans les mêmes conditions, sans qu'aucun courant les traverse, ce qui évite les erreurs dues à la polarisation. ab est une bobine composée de 100 tours de fil nu en alliage platine-iridium ; sa résistance est de 40 ohms. P est une petite batterie de piles qui envoie du courant dans ab ; le rhéostat placé dans ce circuit est réglé de façon à ce que le galvanomètre G reste au zéro. On s'arrange également pour déplacer le contact C jusqu'à ce que le galvanomètre G' soit au zéro. Dans ces conditions, on a alors

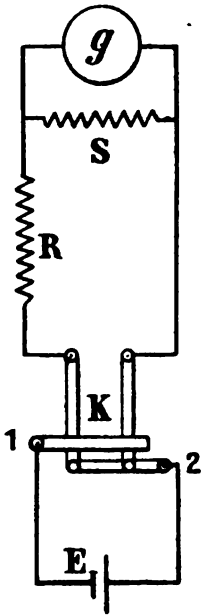


FIG. 13. — Méthode de la grande résistance.

$$\frac{E'}{E} = \frac{a}{a+b} = \frac{a}{R}$$

Dans le cas où E' est plus grand que E , il faut soit disposer plusieurs étalons en tension, soit inverser les deux éléments. La mé-

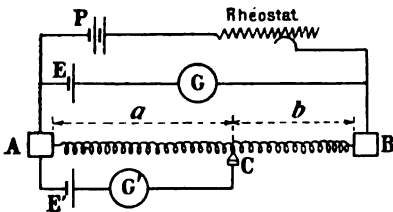


FIG. 14. — Méthode du potentiomètre de Clark.

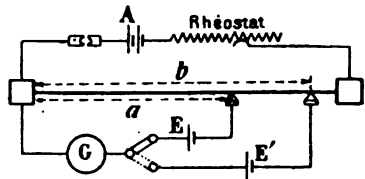


FIG. 15. — Méthode du potentiomètre modifiée.

thode permet d'apprécier $\frac{1}{100000}$ de volt. Elle a l'inconvénient de nécessiter l'emploi de deux galvanomètres. On peut la simplifier

1. Voir *l'Énergie électrique*, par Hospitalier, p. 235.

en la rendant moins précise, en employant le fil divisé du pont de Wheatstone avec deux contacts glissants, d'après le montage de la figure (fig. 15). Le même galvanomètre est utilisé successivement pour les deux mesures à l'aide d'un commutateur.

On déplace les contacts glissants de façon à amener, dans les deux positions du commutateur, le galvanomètre au zéro. A ce moment, on a évidemment :

$$\frac{E'}{E} = \frac{b}{a}$$

Pour des forces électromotrices de 1 à 3 volts, on peut évaluer $\frac{1}{500}$ de volt.

On pourrait employer également les méthodes électrométriques ou les méthodes avec condensateurs et galvanomètres balistiques, qui ont l'avantage de n'exiger aucun courant de l'accumulateur essayé. Mais, ces méthodes étant assez délicates, on doit les réserver pour le cas où on désire obtenir la valeur de la force électromotrice à un instant bien précis de charge ou de décharge.

On verra plus loin que cette force électromotrice varie très rapidement après ouverture du circuit; aussi la méthode la plus exacte pour déterminer sa valeur pendant le passage du courant consiste à mesurer au même instant la différence de potentiel aux bornes, l'intensité et la résistance intérieure. Nous examinerons dans le prochain chapitre les méthodes employées pour la mesure de la résistance intérieure à circuit fermé. On a dans ce cas :

$$E = e \pm rI.$$

Dans toutes les mesures de différence de potentiel, la méthode de la grande résistance, qui permet des lectures très rapides, est largement suffisante, et le courant qu'elle exige ($\frac{1}{10000}$ ampère environ avec $R = 20.000$ ohms) est pratiquement sans aucune influence sur la différence de potentiel à mesurer.

Électrodes supplémentaires. — 1° *Différents types d'électrodes supplémentaires.* — Dans l'étude des variations de force électromotrice et de différence de potentiel de l'accumulateur, il importe de connaître de quelle façon se comporte séparément chacune des deux électrodes. On emploie dans ce but une troisième électrode que

l'on plonge dans l'électrolyte, entre les deux électrodes qui constituent l'élément¹. On mesure alors la différence de potentiel entre cette électrode supplémentaire ou auxiliaire et chacun des deux pôles positif et négatif de l'accumulateur. Il est évident que la différence de potentiel aux bornes sera la différence algébrique de ces deux valeurs.

Le nombre des substances qu'on peut employer dans la constitution d'une telle électrode est assez limité, par suite des qualités essentielles exigées : insolubilité dans l'acide sulfurique, absence de polarisation, constance du potentiel pendant le fonctionnement.

On emploie à cet effet des bâtons de zinc ou de cadmium amalgamés. Pour une force électromotrice de l'accumulateur égale à 2 volts, on trouve, dans le premier cas, environ + 2,40 et + 0,40 volt comme différences de potentiel mesurées entre l'électrode supplémentaire et chacune des plaques PbO_2 et Pb . Avec le cadmium, ces valeurs deviennent + 2,16 et + 0,16 volt² environ.

Cette façon de procéder, quoique très simple, a différents inconvénients : elle n'est pas très exacte par suite de la formation, autour de l'électrode supplémentaire, de sulfate soluble de concentration variable, ce qui cause une variation de la tension qui existe entre cette électrode et l'électrolyte (ce que l'on peut appeler le potentiel de l'électrode supplémentaire). Si on fait usage d'un voltmètre qui n'a pas une très grande résistance, il peut y avoir, en outre, polarisation de l'électrode quand la surface de contact entre celle-ci et l'électrolyte est faible, autre cause de variation du potentiel de l'électrode supplémentaire. Enfin l'emploi de ces deux substances a l'inconvénient grave d'introduire dans l'électrolyte des substances étrangères qui peuvent troubler le fonctionnement de l'élément.

La figure 16 montre une forme donnée par C. Liebenow³ à l'électrode de cadmium, en vue de la rendre transportable. C'est un cadre en ébonite dans lequel on introduit la plaquette de cadmium. Au milieu de celle-ci, on découpe une bande qui est recourbée et sur laquelle est vissée la borne de contact. Pour la mesure, on place cette plaquette sur le bord supérieur des plaques et dans l'acide, en

1. Cette méthode est désignée sous le nom d'électrode supplémentaire, ou quelquefois sous celui de méthode de Fuchs, du nom du premier auteur qui en fit usage, en 1875.

2. Les signes indiquent ici que, dans les deux couples $\text{PbO}_2 | \text{Zn}$ ou Cd et $\text{Pb} | \text{Zn}$ ou Cd , le zinc ou le cadmium forme toujours l'électrode négative.

3. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. VIII, p. 616; — *l'Eclairage électrique*, t. XXXIV, p. 34.

évitant que celui-ci vienne en contact avec la borne en laiton. Afin de n'avoir pas un potentiel très inconstant par suite de la formation de sulfate de cadmium, il convient de ne pas laisser la plaque sécher à l'air, après une mesure, mais de la conserver dans un récipient renfermant de l'acide sulfurique très étendu. Dans ces conditions, il se forme rapidement dans le voisinage de l'électrode

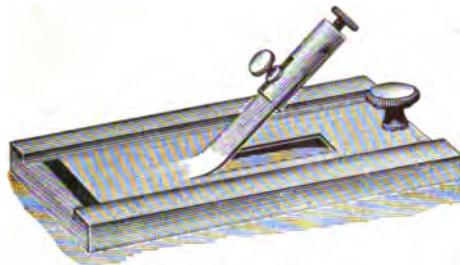


FIG. 16. — Électrode supplémentaire au cadmium.

plongée dans l'acide, pour la mesure, une couche qui renferme peu d'ions-cadmium, mais de concentration assez uniforme. Sans cette précaution, la plaque ayant séché à l'air se recouvre de sulfate de cadmium et, après introduction dans l'acide, elle s'entoure d'une couche concentrée de sulfate de cadmium qui disparaît peu à peu par diffusion et cause des variations assez importantes de potentiel de l'électrode supplémentaire.

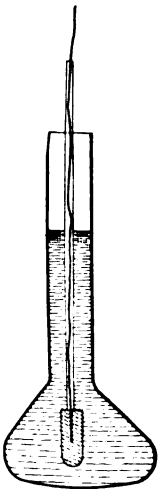


FIG. 17. — Électrode supplémentaire au cadmium pour mesures de précision.

C. Liebenow fait aussi usage, pour les mesures plus précises en laboratoire, de l'amalgame de cadmium plongeant dans une solution concentrée de sulfate de cadmium contenu dans un vase poreux ayant l'aspect de la figure 17. Il faut remarquer ici que la résistance du vase poreux n'est pas toujours négligeable, de sorte que des différences de 1 à 2 centièmes de volt peuvent être constatées lorsqu'on fait usage d'un voltmètre Weston. La différence de potentiel mesurée aux bornes diffère de cette quantité des différences entre les tensions anodique et cathodique mesurées avec l'électrode supplémentaire. On peut, il est vrai, faire, dans ce cas, la correction sur

la tension anodique seule, puisque la valeur de la tension cathodique (0,16 volt environ) est petite par rapport à la première. L'amalgame de cadmium est très fragile ; lorsqu'il est cassé, il suffit de le placer dans un tube à essai et de le refondre ; après refroidissement, on casse le tube.

Pour diminuer l'inconstance de potentiel de l'électrode supplémentaire, il faut constituer celle-ci à l'aide de métaux dont le sulfate est plus difficilement soluble que celui de cadmium. On peut employer dans ce but l'électrode-mercure. Quoique peu soluble, le sulfate mercureux présente

cependant encore une solubilité non négligeable. De plus, l'électrode se polarise facilement, si on se sert de voltmètres pour faire la mesure; il convient de ne l'utiliser qu'avec les méthodes galvanométriques.

On donne quelquefois à cette électrode la forme indiquée par la figure 18. Le vase en verre recourbé en forme de pipe a son ampoule remplie en partie de mercure pur que vient recouvrir une couche,



FIG. 18. — Electrode supplémentaire au mercure.

de 1 centimètre d'épaisseur environ, de sulfate mercureux dont on a fait une bouillie claire avec l'acide sulfurique de l'accumulateur; la partie supérieure de l'ampoule est enfin remplie d'acide sulfurique. Le conducteur en platine a une extrémité en contact avec le mercure et est logé dans le tube capillaire.

U. Schoop emploie le dispositif suivant: Au fond d'un vase cylindrique en terre poreuse, on verse une certaine quantité (environ 10 millimètres de hauteur) de mercure pur, et, par-dessus, on dispose une couche (fig. 19) de 2 millimètres de sulfate mercureux; le vase est ensuite rempli d'une solution étendue d'acide sulfurique de densité 1,17. Pour faciliter le transport, on peut également rendre l'électrolyte gélatineux en l'additionnant de 1/3 de son volume de silicate de potasse. Le vase est fermé par un couvercle en ébonite, traversé seulement par le conducteur constitué par un fil de platine qui plonge dans le mercure et est protégé du contact de l'électrolyte par un tube de verre fermé aux deux bouts. Dans ces conditions, pour une force électromotrice de 2 volts, on trouve environ + 1,03 entre la positive et l'électrode supplémentaire et - 0,95 volt entre

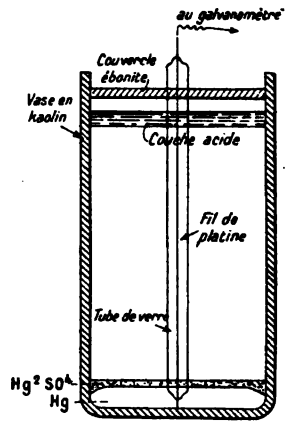


FIG. 19. — Electrode supplémentaire au mercure, de Schoop.

celle-ci et la négative, les signes indiquant que l'électrode-mercure a son potentiel compris entre celui des deux électrodes.

On évite complètement les inconvénients signalés à propos du zinc et du cadmium en utilisant comme électrode supplémentaire le peroxyde de plomb ou le plomb spongieux. Dans ce cas, en effet, on n'introduit pas d'impuretés en solution, et on n'a pas à craindre la polarisation, même dans le cas de mesures effectuées avec un voltmètre ordinaire, car ces matières peuvent fournir un courant relativement élevé sans baisse de potentiel.

Dans différentes études que nous avons faites sur l'accumulateur, nous avons employé avec avantage, comme électrode supplémentaire, une simple petite plaquette

en plomb spongieux pur¹. Cette électrode, que nous appelons « négative témoin », présente toutes les qualités requises, et sa constance de potentiel est remarquable, même lorsque après un long temps de fonctionnement elle renferme une proportion élevée de sulfate de plomb (on a vu antérieurement que celui-ci n'a pas d'influence sensible sur la force électromotrice à la négative). La figure 20 montre les résultats que l'on obtient ainsi : A et a sont les forces électromotrices et différences de potentiel à l'anode ; B et b, les mêmes grandeurs à la cathode.

Cette négative témoin peut être employée de deux façons, soit libre dans le liquide, soit entourée d'un vase poreux ; dans le premier cas, il y a variation du potentiel de la négative témoin, par suite de la variation de concentration de l'électrolyte, et on mesure les variations relatives de potentiel des électrodes ; dans le deuxième cas, on mesure les variations absolues, le potentiel de la négative

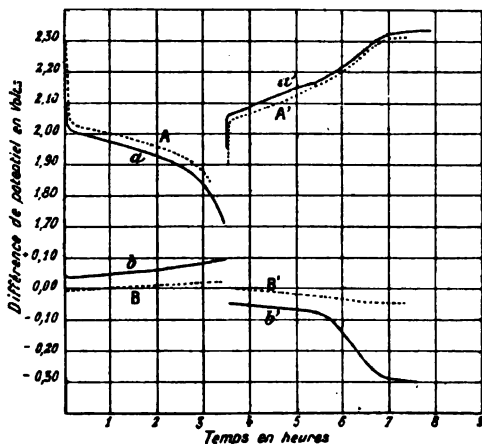


FIG. 20. — Courbes des tensions anodique et cathodique.

1. L'Éclairage électrique, t. XXIV, p. 59.

témoin étant invariable. On passera facilement d'un cas à l'autre par une mesure des variations de concentration de l'électrolyte, si on connaît les différentes valeurs du potentiel du plomb spongieux en fonction de la densité de l'acide sulfurique.

C'est dans ce but que nous avons déterminé les forces électromotrices des couples $\text{Pb} \mid \text{acide de densité } 1,043 \mid \text{Pb} \mid \text{acide de densité variable}$. La courbe de la figure 21 donne les résultats obtenus, l'augmentation de la densité rendant plus électro-positive l'électrode en plomb spongieux. Par exemple, la concentration variant de la densité 1,30 à 1,20, l'électrode en plomb spongieux sera moins électro-positive, dans ce dernier cas, de

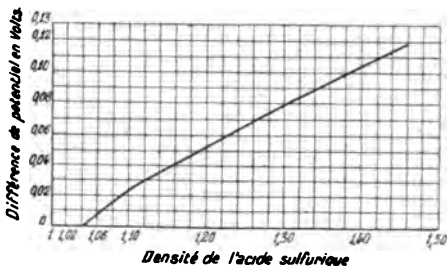


FIG. 21. — Variation de la tension cathodique.

$$0,079 - 0,052 = 0,027 \text{ volt.}$$

En plus de la simplicité, la négative témoin jouit de l'avantage de pouvoir être faite de dimensions très réduites; il en résulte qu'elle ne change pas la répartition du potentiel dans l'électrolyte et qu'il ne se forme pas de courant fermé sur elle-même. Si donc on a soin de la placer à égale distance des deux électrodes, la détermination de la résistance intérieure de chacune d'elles donnera la résistance au passage de chaque électrode, augmentée d'une constante égale à la moitié de la résistance intérieure de l'électrolyte. Comme cette dernière est assez facile à connaître, on en déduira aisément la résistance propre de chaque électrode. De plus, la négative témoin ayant même potentiel que l'électrode négative fin charge (les écarts ne dépassent pas en général quelques millièmes de volt), les différences de potentiel prises entre ces deux plaques indiqueront en valeur absolue les variations de potentiel de l'électrode négative étudiée.

Pour l'étude de l'électrode positive, on pourrait avoir le même avantage en employant comme électrode supplémentaire une petite plaque de peroxyde de plomb. Cependant on n'obtient pas ainsi de résultats très certains, car la plaque peut retenir, soit des traces de produits suroxygénés, soit même simplement de l'acide sulfurique de concentration plus élevée qui ne diffuse que très lentement (on verra dans la suite que c'est à la positive que se produisent les plus grandes variations de concentration d'acide, tandis

que la porosité de la matière est plus faible que celle de la matière active négative). Il en résulte, dans tous les cas, une certaine inconstance du potentiel de l'électrode supplémentaire au peroxyde de plomb. Son défaut de porosité ne lui permet d'ailleurs pas de suivre, comme le fait la négative témoin, les variations de concentration de l'électrolyte dans lequel elle reste plongée pour les mesures.

Comme dans la plupart des cas, ce qui est le plus intéressant à étudier, c'est la façon dont se comportent les deux électrodes par rapport à l'électrolyte dans son état actuel (on sait que celui-ci diminue de concentration pendant la décharge et augmente de concentration pendant la charge), il importe alors de faire usage de la négative témoin libre dans le liquide.

Si on employait celle-ci enfermée dans un vase poreux contenant de l'acide ayant la densité de l'électrolyte fin charge, il est évident qu'on obtiendrait, pour l'électrode positive étudiée, une variation moins grande qu'elle n'est en réalité pendant que celle due à l'électrode négative serait augmentée de la même quantité, celle-ci correspondant justement à chaque instant à la valeur du couple Pb spongieux | acide sulfurique de concentration fin charge | Pb spongieux | acide sulfurique de concentration correspondant à l'instant considéré.

Dans le cas où on veut une grande précision, pour éviter la petite erreur que peut introduire l'épaisseur de la négative témoin, épaisseur qui n'est pas négligeable devant l'écartement des plaques, on peut disposer celle-ci dans un tube suffisamment effilé à la partie inférieure pour qu'on puisse considérer sa position en un point bien déterminé et équidistant des deux électrodes.

Comme électrode supplémentaire, Dolezalek ¹ emploie l'électrode-hydrogène. A cet effet, le vase G (fig. 22), qui renferme les deux plaques de l'accumulateur à étudier, communique par un long tube r avec l'électrode p en platine platiné (recouvert de noir de

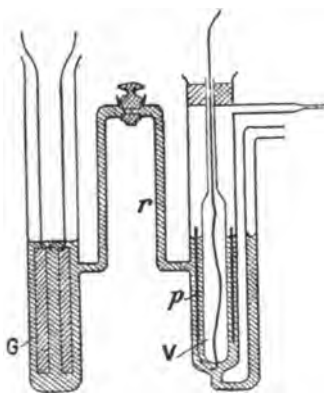


FIG. 22. — Électrode supplémentaire-hydrogène.

1. *Zeitschrift f. Electrochemie*, p. 533 ; 25 mai 1899.

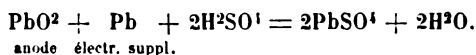
platine), qui est saturé de gaz hydrogène et plonge dans l'acide sulfurique étendu. Pour obtenir cette saturation, on fait arriver un courant d'hydrogène gazeux à la partie inférieure du tube qui renferme *p*, le dégagement s'effectuant par un tube effilé situé à la partie supérieure; *v* est un cylindre plongeur en verre, dont le but est de diminuer le volume du liquide et, par suite, de faciliter l'absorption de l'hydrogène par le platine, absorption qui est très longue sans cette précaution. Pour éviter les erreurs dues à la diffusion de l'hydrogène, le robinet du tube *r* n'est ouvert que pendant le court instant des mesures.

Sous la réserve faite plus haut de la variation de concentration de l'électrolyte de l'accumulateur étudié, cette méthode est très exacte; mais elle est aussi très compliquée et ne s'emploie qu'en mesurant les différences de potentiel par la méthode de compensation.

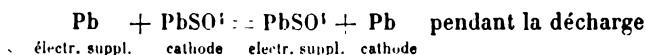
2° *Considérations théoriques sur l'emploi des électrodes supplémentaires.* — Quelle que soit l'électrode supplémentaire employée, il convient toujours d'indiquer celle-ci avec le résultat de mesures effectuées. Non seulement, en effet, les valeurs absolues des tensions anodique ou cathodique diffèrent par l'emploi d'électrodes supplémentaires différentes, mais encore les valeurs relatives de ces tensions. Il suffit, pour le comprendre, d'étudier le fonctionnement des différents couples :

cathode ou anode | électrolyte | électrode supplémentaire.

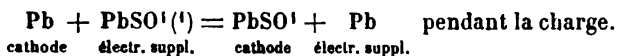
Si nous prenons, par exemple, la négative témoin en plomb spongieux, lorsque nous mesurerons la tension anodique, l'électrode supplémentaire formera toujours l'électrode négative du couple mesuré, aussi bien pendant la charge que pendant la décharge de l'accumulateur, et on aura la réaction suivante :



Dans la mesure de la tension cathodique, l'électrode supplémentaire formera l'électrode négative du couple pendant la décharge, et positive pendant la charge, de sorte que les deux équations de réaction seront respectivement :

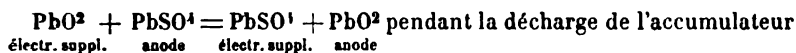


et

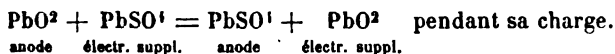


Pendant la mesure de la tension cathodique, il n'y a, comme on voit, aucune variation de l'électrolyte, le sulfate de plomb étant solide, ce qui signifie que la tension cathodique ainsi obtenue sera indépendante de la concentration de l'acide de l'accumulateur (à condition, bien entendu, que la négative témoin soit employée libre dans le liquide de l'accumulateur). Il n'en est pas ainsi à l'anode, et la tension anodique mesurée suivra toutes les variations de concentration comme la force électromotrice de l'accumulateur.

Si, au lieu de faire usage de la négative témoin, on employait une positive témoin (électrode supplémentaire en PbO^2), on aurait de même, pendant la mesure de la tension anodique,



et



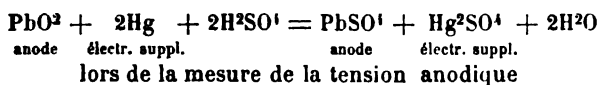
La tension anodique est alors indépendante de la concentration de l'acide.

Au contraire, c'est la tension cathodique qui devient ici dépendante de la concentration dans les mêmes proportions que la force électromotrice de l'accumulateur, puisqu'on a alors pendant la mesure :



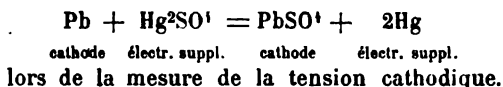
aussi bien pendant la charge que pendant la décharge de l'accumulateur.

Prend-on maintenant l'électrode supplémentaire au mercure ? Ici, pendant les mesures, le mercure forme l'électrode négative avec l'anode de l'accumulateur et l'électrode positive avec la cathode de l'accumulateur aussi bien pendant la charge que pendant la décharge, de sorte que l'on a les réactions suivantes :



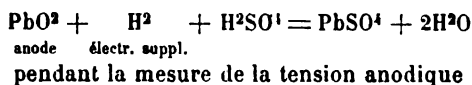
1. L'électrode supplémentaire est réversible par rapport aux ions $\overline{\text{SO}^4}$.

et

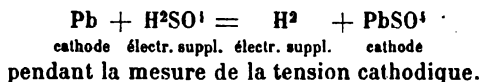


Les deux sulfates Hg^2SO^4 et PbSO^4 étant solides, la tension cathodique sera indépendante de la concentration, tout comme par l'emploi de la négative témoin.

Avec l'électrode supplémentaire-hydrogène, de Dolezalek, les réactions seraient



et



Dans les deux cas, il y a $4\text{H}^2\text{SO}^4$ consommé; dans le premier cas, en outre, il y a formation de $2\text{H}^2\text{O}$. C'est dire que les tensions anodique et cathodique seront variables avec la concentration de l'acide, la tension anodique devant varier un peu plus que la tension cathodique, comme nous le verrons dans la suite.

3° Considérations pratiques sur l'emploi des électrodes supplémentaires. — En pratique, quelques précautions sont nécessaires dans l'emploi de ces électrodes. En premier lieu, il convient de ne pas placer l'électrode même entre deux plaques, ce qui changerait la répartition des lignes de courant; il se produirait une diminution de la résistance intérieure entre les deux plaques considérées qui travailleraient plus que les autres. Dans l'électrode supplémentaire même s'établiraient des courants entre les deux faces opposées placées à des potentiels différents, par suite de la chute de tension due à la résistance intérieure de l'électrolyte. Si cette électrode est enfermée dans un récipient terminé par un tube effilé, celui-ci peut être placé de façon à déboucher entre les plaques et à égale distance de la positive et de la négative, de sorte que, dans la tension anodique et dans la tension cathodique, entre la même valeur due à la perte ohmique provenant de la résistance de l'électrolyte.

Lorsque l'électrode supplémentaire doit être libre dans le liquide, il convient de faire ses dimensions aussi faibles que possible et de la placer en dehors des plaques et à égale distance de la positive que de la négative.

Certaines particularités intéressantes ont été mises en lumière par C. Liebenow ¹ lorsque l'élément étudié présente certaines anomalies. Dans un cas, un élément dont les négatives limitaient la capacité était mis en décharge à l'aide d'une source extérieure qui permettait de pousser très loin cette décharge.

Au moment du crochet ² de la négative, on constatait également un crochet de la courbe positive, qui pouvait faire croire que la capacité des positives n'était pas supérieure à celle des négatives. En réalité, il n'en était rien, et, la décharge étant poursuivie, la courbe positive remontait assez rapidement pour reprendre son cours normal jusqu'au véritable crochet, indice de l'épuisement des positives. La figure 23 indique clairement ce point singulier ; dans cette figure, la courbe en trait plein se rapporte à la positive, et la courbe ponctuée, à la négative. Au point singulier de la positive, l'allure réelle est évidemment la courbe qui relie les deux points.

Ce phénomène se produit notamment lorsqu'une plaque possède un contact défectueux avec la prise de courant. L'auteur a réalisé ces conditions en prenant un élément dont les négatives limitaient la capacité et en des-soudant une des négatives que l'on reliait à la prise de courant simplement par un crampon de fer.

Au moment où les négatives épuisées s'inversaient et où le dégagement d'oxygène se produisait momentanément à leur surface, on constatait que le crampon en fer devenait incandescent.

Ce fait s'explique aisément : la négative dont le contact avec la prise de courant offrait une certaine résistance a débité moins que les autres négatives, et, quand ces dernières s'inversaient après épuisement, la première prenait pour quelques secondes la plus grande partie du courant total de l'élément. Il en résulte que, pendant cette

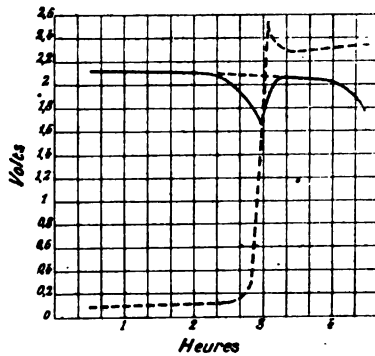


FIG. 23. — Courbes des tensions anodique et cathodique.

1. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. VIII, p. 616; — *l'Éclairage électrique*, t. XXXIV, p. 33.

2. Nous verrons qu'on appelle ainsi la partie de la courbe de tension qui baisse rapidement.

période, de forts courants vagabonds prenaient naissance entre les différentes positives, dont l'épuisement n'était pas encore atteint, et la négative considérée. Ce sont ces courants vagabonds qui, causant une chute de potentiel, provoquent l'anomalie signalée dans les mesures avec l'électrode supplémentaire.

Un phénomène du même genre a été obtenu dans les conditions suivantes : on essayait une plaque négative entre deux plaques positives de même grandeur, mais ayant dans un cas une capacité plus petite et dans l'autre une capacité plus grande que la négative.

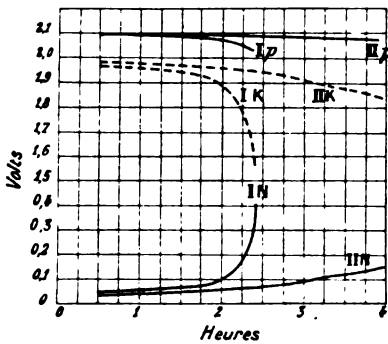


FIG. 24. — Courbes des tensions aux bornes, anodique et cathodique.

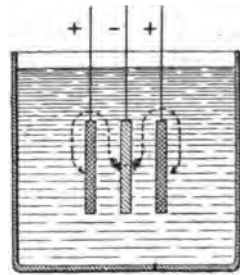


FIG. 25. — Élément en décharge.

En déchargeant à la même intensité dans les deux cas, on obtenait pour la négative les courbes différentes représentées par la figure 24, la courbe IN se rapportant à la négative déchargeant entre deux positives à faible capacité et IIN entre deux positives à grande capacité.

Les courbes P et K sont relatives aux variations de tension aux positives et aux bornes dans chacun de ces deux cas.

On constatait en outre que si, dans le cas I, la décharge était poursuivie jusqu'à inversion des positives, la courbe de la négative redescendait et reprenait son allure normale II.

La figure 25 permet de comprendre cette anomalie : au commencement de la décharge, les lignes de courant vont directement de la négative aux faces des positives qui sont en regard, tandis qu'une très petite partie de celles-ci suit le chemin indiqué par les flèches. Mais, lorsque les faces positives intérieures sont épuisées, toutes les lignes de courant prennent la direction des flèches pour rejoindre les faces extérieures des positives, et l'électrode supplémentaire située au-dessus des plaques est soumise à l'influence de ce courant.

La chute de tension augmente par suite de l'augmentation de longueur des lignes de courant; dans l'espace extérieur, la perte en volts reste relativement faible à cause de la grande section d'acide; il n'en est pas ainsi entre les plaques, et la tension mesurée entre l'électrode supplémentaire et la négative augmente de cette perte en volts, ce qui peut faire croire à l'épuisement de la négative.

Une influence du même genre peut se produire lorsqu'on emploie comme négatives extrêmes d'un élément des plaques semblables aux négatives intermédiaires. Dans ce cas, l'épuisement des premières survenant plus tard que celui des négatives intermédiaires, des courants vagabonds peuvent également se produire et fausser les résultats des mesures avec électrode supplémentaire. C'est ainsi qu'on peut obtenir pour la variation de tension anodique l'allure de la courbe de la figure 23.

Dans tous les cas, ces incertitudes, qui ne se produisent qu'avec des éléments anormaux soumis à de fortes densités de courant, disparaissent lorsqu'on pousse la décharge suffisamment loin. Elles montrent bien (cas de la figure 24) l'influence de la position de l'électrode supplémentaire, influence d'autant plus nette que l'intensité est élevée.

Variation de la force électromotrice avec la concentration de l'acide.

— 1° *Déterminations expérimentales.* — L'étude thermochimique de l'accumulateur nous a montré que la force électromotrice devait être dépendante de la concentration.

Quoique cette dépendance n'ait pu être calculée que récemment, d'après les nouvelles théories électrochimiques, depuis longtemps déjà elle a été déterminée expérimentalement. En 1883, Preece¹ montrait déjà cette dépendance, Heim² a fait des mesures sur un élément Tudor rempli d'acide de plus en plus concentré. L'élément était chargé et déchargé plusieurs fois, et la force électromotrice était mesurée quinze à dix-huit heures après la dernière charge, ce temps étant nécessaire pour faire disparaître la surélévation passagère de la force électromotrice qui, ainsi qu'on le verra plus loin, se produit à la fin de la charge. Heim trouva ainsi que la force électromotrice croît presque exactement proportionnellement à la concentration de l'acide.

1. *Proceedings of the Royal Society*, 1883, p. 160.

2. *Elektrotechnische Zeitschr.*, t. X, p. 88; 1889.

F. Streintz¹ a également expérimenté sur un élément Tudor et a trouvé que la force électromotrice E_c à la concentration c exprimée en grammes de H^2SO^4 par litre peut s'exprimer par la fonction linéaire :

$$E_c = 1,850 + 0,00057c.$$

Le tableau 27 suivant donne d'ailleurs les mesures effectuées par Streintz et les valeurs calculées à l'aide de cette formule.

TABLEAU 27

CONCENTRATION c EN GRAMMES SO^4H^2 par litre	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS	
	MESURÉE	CALCULÉE
86,3	1,900	1,899
166,1	1,950	1,945
236,7	1,987	1,985
296,9	2,021	2,019
366,3	2,055	2,059
425,2	2,087	2,092
470,0	2,116	2,118
516,3	2,149	2,144
570,4	2,173	2,175
611,6	2,195	2,199
640,9	2,217	2,215
684,2	2,235	2,240

Gladstone et Hibbert, dans une communication faite le 12 mai 1892 à l'Institution of Electrical Engineers², donnent les résultats d'expériences effectuées avec des électrodes composées de gros fils de plomb recourbés sur eux-mêmes et enduits de pâte, la partie active ayant ainsi sur chaque électrode 8 centimètres de longueur et 1 centimètre de diamètre.

Les forces électromotrices étaient mesurées par la méthode du potentiomètre ; dans toutes les expériences, les plaques étaient chargées à fond, puis lavées pour les débarrasser des produits de l'électrolyse.

Dans une première série d'essais, ils déterminèrent la variation de la force électromotrice avec la densité de l'acide imprégnant les deux plaques.

1. *Wiedn. Ann.*, t. XLVI, p. 449 ; 1892 ; — *Die Theorie des Bleiaccumulators*, p. 28 (Dolezalek).

2. *Lumière électrique*, t. XLV, p. 38.

Le tableau 28 suivant ainsi que la courbe I (fig. 26) donnent les résultats obtenus :

TABLEAU 28

ACIDE AUTOUR DES DEUX PLAQUES		FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS
Densité	Acide en 0/0	
1,045	6,5	1,887
1,065	9,5	1,898
1,080	11,5	1,915
1,115	16,2	1,943
1,157	21,7	1,978
1,217	29,2	2,048
1,254	33,7	2,088
1,335	43,0	2,170

Dans chaque cas, on passait d'un acide à un acide plus concentré, et on laissait les plaques s'imprégner pendant quinze minutes avant de faire la lecture.

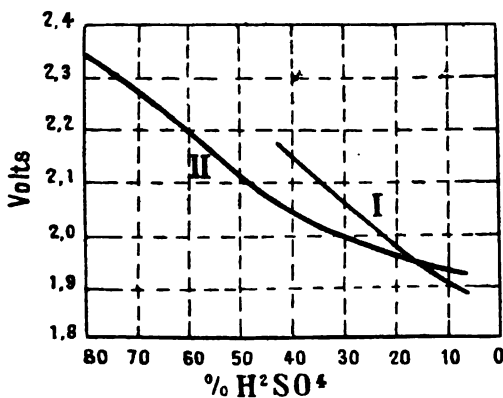


FIG. 26. — Variation de la force électromotrice avec la concentration de l'acide sulfurique.

Dans une deuxième série d'essais, ces auteurs cherchèrent à avoir une échelle plus étendue.

Pour cela, ils partirent d'une concentration très faible et déterminèrent la force électromotrice en augmentant jusqu'à 49 0/0, puis en redescendant de 49 0/0 à 0.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 29 suivant :

TABLEAU 29

DURÉE DE L'ABSORPTION	DENSITÉ DE L'ACIDE	H ² SO ⁴ en 0/0	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS		
			SÉRIE ASCENDANTE	SÉRIE DESCENDANTE	MOYENNE
1 heure	1,00	traces		1,507	1,507
»	1,008	1,2	1,747	1,777	1,762
»	1,013	2,0	1,792	1,825	1,808
»	1,020	3,1	1,835	1,867	1,851
»	1,037	5,6	1,875	1,908	1,891
30 minutes	1,071	10,4	1,922	1,953	1,937
»	1,154	21,3	1,993	2,016	2,004
»	1,233	31,2	2,055	2,066	2,060
15 »	1,388	49,0	2,149		2,149

Comme l'acide de forte concentration attaque le plomb, l'essai fut continué, de la concentration 43,5 0/0 à la concentration 88,5 0/0, en laissant la négative dans de l'acide à 27 0/0.

Le tableau 30 suivant donne les résultats obtenus :

TABLEAU 30

DURÉE DE L'ABSORPTION dans le peroxyde	ACIDE AUTOUR DE LA POSITIVE		FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS		
	DENSITÉ DE L'ACIDE	H ² SO ⁴ en 0/0	SÉRIE ASCENDANTE	SÉRIE DESCENDANTE	MOYENNE
50 minutes	1,338	43,5	2,106	2,163	2,135
»	1,446	54,8	2,179	2,233	2,206
»	1,569	66,0	2,259	2,298	2,277
1 heure	1,605	69,0	2,279	2,342	2,310
»	1,723	79,0	2,354	2,398	2,376
»	1,814	88,5	2,442		2,442

Les deux courbes de la figure 27 ont été tracées en prenant comme force électromotrice la moyenne des deux séries ascendante et descendante.

En augmentant encore la densité, on obtenait, d'autre part, 2,44 volts pour une concentration de 91,5 0/0 autour de la positive.

Prenant enfin de l'acide H^2SO^4 pur et plongeant la positive PbO^2 et une négative en Pb ordinaire lisse, la force électromotrice atteignait, après plusieurs heures, 2,607 volts.

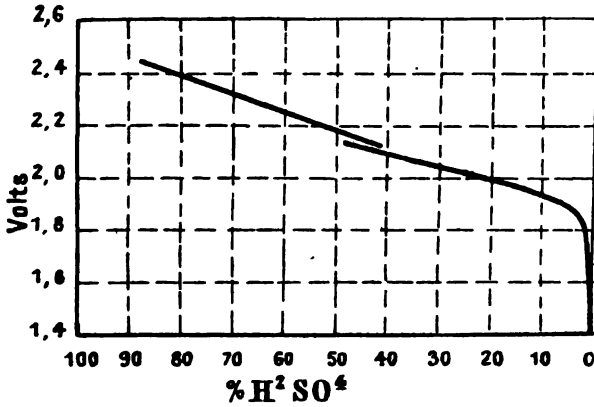


FIG. 27. — Variation de la force électromotrice avec la concentration de l'acide sulfurique.

Dolezalek ¹ a fait également des mesures relatives à la variation de la force électromotrice en fonction de la concentration en partant de matières chimiquement pures et en prenant comme étalon l'élément normal Weston de force électromotrice 1,022 volt à la température 15° C. Il obtint ainsi les valeurs suivantes (tableau 31) :

TABLEAU 31

DENSITÉ	H^2SO^4 0/0	FORCE ÉLECTROMOTRICE en volts à $t = 15^{\circ} C.$
1,050	7,37	1,906
1,150	20,91	2,010
1,200	27,32	2,051
1,300	39,19	2,142
1,400	50,11	2,233

Dans des expériences que nous avons effectuées à ce sujet, nous avons pris des petites plaques à pastilles bien formées que nous avons débarrassées des produits secondaires de l'électrolyse par un lavage à l'eau d'une durée de deux jours. On avait préparé, d'autre part, des acides de concentrations différentes, dans lesquels furent

1. Dolezalek, *Die Theorie des Bleiaccumulators*, p. 29.

plongées une plaque positive et une plaque négative. Dans chaque élément, la force électromotrice croissait d'abord, par suite de la diffusion, pour atteindre une valeur qui se maintenait rigoureusement constante après trois heures et demie environ d'imbibition; la même valeur était d'ailleurs obtenue après quarante-huit heures. On peut donc considérer qu'elle correspond bien à la force électromotrice pour la concentration de l'acide mesurée dans chacun des éléments.

C'est ainsi que furent obtenues les valeurs consignées dans le tableau 32 suivant :

TABLEAU 32

DENSITÉ DE L'ACIDE	H ² SO ⁴ 0/0	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS
1,043	6,60	1,867
1,071	10,30	1,898
1,114	16,00	1,927
1,195	26,40	1,987
1,302	39,50	2,082
1,460	56,10	2,2035

On trouvera rassemblées dans le tableau 33 les valeurs obtenues par les différents auteurs.

TABLEAU 33

DENSITÉ DE L'ACIDE	DEGRÉS BAUMÉ	H ² SO ⁴ pour 100	H ² SO ⁴ EN GRAMMES par litre	FORCE ÉLECTROMOTRICE MESURÉE EN VOLTS					
				STREINTZ	GLADSTONE ET HIBBERT		DOLEZALEK	L'AUTEUR	
					1 ^{er} essai	2 ^{es} essai			
1,00	0	traces	traces			1,507			
1,007	1	1,9	19			1,755			
1,044	5,9	6,7	70	1,889	1,887	1,901	1,892	1,867	
1,063	8,4	9,2	98	1,907	1,898	1,925	1,917	1,889	
1,075	10	10,8	116	1,920	1,910	1,940	1,930	1,901	
1,116	15	16,2	181	1,957	1,943	1,974	1,975	1,928	
1,162	20	22,2	258	1,997	1,983	2,009	2,019	1,963	
1,210	25	28,4	344	2,043	2,039	2,046	2,060	2,001	
1,263	30	34,7	438	2,096	2,098	2,079	2,107	2,048	
1,320	35	41,6	549	2,163	2,156	2,113	2,161	2,096	
1,383	40	48,3	668	2,227		2,148	2,217	2,147	
1,453	45	55,4	805					2,197	

Concentration normale

Ces valeurs sont assez concordantes; les petites différences peuvent provenir en partie de la pureté plus ou moins grande des matières employées ainsi que de la température; mais elles dépendent surtout des difficultés que l'on éprouve à obtenir la même concentration dans les pores de la matière active (positive principalement) et dans l'acide extérieur.

2° *Déterminations théoriques.* — Ainsi que nous l'avons vu, la théorie permet de prévoir l'influence de la concentration de l'acide sur la force électromotrice.

Pour calculer celle-ci, Dolezalek¹ met en opposition deux accumulateurs, dont l'un A renferme un acide plus concentré que l'autre B. Comme celui-ci a une force électromotrice inférieure au premier, on peut le charger aux dépens de celui-là. Dans les deux éléments, la transformation des substances PbO^2 , Pb et $PbSO^1$ se fait donc en quantités égales et en sens inverse, et la production d'énergie électrique est entièrement fournie par le passage de H^2SO^1 de A vers B et de H^2O de B vers A.

Si on appelle ΔE la différence de force électromotrice des deux éléments, pour une quantité d'électricité fournie par le système égale à 96.540 coulombs (correspondant à la décomposition de 1 équivalent-gramme), la variation d'énergie libre F devient égale à

$$F = 96540\Delta E \text{ joules.}$$

La détermination de F peut s'effectuer de deux façons différentes : 1° par le calcul des quantités de chaleur qui accompagnent le mélange de l'acide sulfurique et de l'eau et l'application du coefficient de température de ΔE ; 2° par application du calcul de Helmholtz au cycle isotherme de vaporisation.

La chaleur W dégagée par le mélange de a molécules-grammes de H^2SO^1 avec b molécules-grammes d'eau est égale d'après J. Thomsen², à :

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 4,798a} \cdot 47.860 \text{ calories,}$$

1. *Wiedm. Ann.*, t. LXV, p. 894-916, juillet 1898; — *Eclairage électrique*, t. XVII, p. 490.

2. *Thermochem. Untersuchungen*, t. III, p. 54.

ou encore d'après Pflaundler à :

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1,59a} 17920 \text{ calories.}$$

La chaleur Q ou Q' dégagée par le mélange de $1\text{H}^2\text{O}$ ou $1\text{H}^2\text{SO}^4$ avec une grande quantité d'une solution sulfurique renfermant a molécules-grammes H^2SO^4 et b molécules-grammes H^2O sera évidemment :

$$Q = \frac{dW}{db} = \frac{1,798a^2}{(b + 1,798a)^2} 17860 \text{ calories (Thomsen),}$$

ou

$$Q = \frac{1,59a^2}{(b + 1,59a)^2} \text{ calories (Pflaundler);}$$

$$Q' = \frac{dW}{da} = \frac{17860b^2}{(b + 1,798a)^2} \text{ calories (Thomsen),}$$

ou

$$Q' = \frac{17920b^2}{(b + 1,59a)^2} \text{ calories (Pflaundler).}$$

La variation U de l'énergie totale de notre système AB devient, pour 1 molécule H^2SO^4 engagée,

$$U = Q_B - Q_A + Q'_A - Q'_B.$$

Dans la théorie de la double sulfatation, il faudra évidemment prendre $2U$, puisque $2\text{H}^2\text{SO}^4$ sont engagés.

En appliquant l'équation d'Helmholtz, il vient, toujours en admettant la double sulfatation,

$$\Delta E = \frac{2 \cdot U}{2 \cdot 23067} + T \frac{d\Delta E}{dT}, \quad (1)$$

équation qu'il est facile de résoudre puisqu'on connaît le coefficient de température de l'accumulateur et sa variation avec la concentration.

La deuxième méthode consiste à calculer la différence des travaux de mélange de H^2SO^4 dans A et B. On suppose pour cela qu'on fait sortir, par une vaporisation isotherme, une quantité d'eau qui, ajoutée à 1 molécule-gramme H^2SO^4 , produirait un acide de même

concentration que celui de l'accumulateur. On peut ensuite mélanger les acides de même concentration sans aucun travail positif ou négatif. L'acide de l'accumulateur renfermant $a\text{H}^2\text{SO}^4 + b\text{H}^2\text{O}$, il y aura donc à distiller $n = \frac{b}{a}$ molécule-gramme d'eau par molécule-gramme d'acide sulfurique.

Désignons par p_A et p_B les tensions de vapeur constantes des acides de A et de B et par p la tension de vapeur variable de l'acide transformé. Le travail de distillation pour 1 molécule-gramme H^2O est égal à :

$$RT \log_{\text{nat}} \frac{p_A}{p} \text{ pour le premier}$$

et

$$RT \log_{\text{nat}} \frac{p_B}{p} \text{ pour le second,}$$

R étant la constante des gaz.

Pour la distillation de n_A et n_B molécules-grammes, ce travail devient respectivement :

$$\epsilon_A = RT \int_0^{n_A} \log_{\text{nat}} \frac{p_A}{p} dn,$$

$$\epsilon_B = RT \int_0^{n_B} \log_{\text{nat}} \frac{p_B}{p} dn.$$

Le travail correspondant au transport de 1 molécule-gramme H^2SO^4 de A vers B sera donc :

$$\begin{aligned} \epsilon_B - \epsilon_A &= RT \int_0^{n_B} \log_{\text{nat}} \frac{p_B}{p} dn - RT \int_0^{n_A} \log_{\text{nat}} \frac{p_A}{p} dn \\ &= RT (n_B \log_{\text{nat}} p_B - n_A \log_{\text{nat}} p_A) \int_{n_A}^{n_B} \log_{\text{nat}} p dn. \end{aligned}$$

Pour le transport de 1 molécule-gramme H^2O de B vers A, le travail est égal à :

$$RT \log_{\text{nat}} \frac{p_B}{p_A}.$$

Le travail étant exprimé en kilogrammètres, la constante des gaz, pour 1 molécule-gramme, a pour valeur :

$$R = 0,847.$$

En exprimant le travail en joules, on a alors :

$$R = 0,847 \cdot 9,81,$$

et la valeur de ΔE , quotient du travail total par le nombre de coulombs correspondant à 1 molécule-gramme, soit 96.537 coulombs, devient égale à :

$$\Delta E = \frac{0,847 \cdot 9,81}{96537} T (n_B \log_{\text{nat}} p_B + \log_{\text{nat}} \frac{p_B}{p_A} - n_A \log_{\text{nat}} p_A - \int_{n_A}^{n_B} \log_{\text{nat}} p dn)$$

En divisant par 0,4343 pour passer des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires, il vient :

$$\Delta E = 1,983 \cdot 10^{-4} T (n_B \log p_B + \log \frac{p_B}{p_A} - n_A \log p_A - \int_{n_A}^{n_B} \log p dn, \quad (2)$$

équation qui permet de calculer ΔE , puisque les mesures de Dietrich¹ font connaître très exactement les tensions de vapeur des solutions d'acide sulfurique.

Pour vérifier l'exactitude des deux formules (1) et (2), Dolezalek a pris des éléments fabriqués à l'aide de l'oxyde de plomb pur et remplis de solutions sulfuriques de concentrations différentes. Les forces électromotrices mesurées à 0° C. sont portées dans le tableau 34.

Pour calculer les valeurs de la force électromotrice au moyen des équations (1) et (2), il déterminait les différences de E et de la valeur de III (2,103 volts) et ajoutait ces différences à la valeur 2,103 volts.

Dans le tableau 34 suivant, on trouvera également les mesures de Heim et de Streintz sur des éléments Tudor, ainsi que les valeurs du coefficient de température permettant de calculer ΔE d'après l'équation (1).

D'après ce tableau, l'accord serait remarquable entre le calcul et la mesure.

1. *Wiedm. Ann.*, t. L, p. 61 ; 1893.

La valeur du terme $T \frac{d\Delta E}{dT}$ de l'équation (1) a été déterminée d'après les mesures des coefficients de température de Streintz.

TABEAU 34

N°	DENSITÉ d'acide 15° C.	H ₂ SO ₄ pour 100	n	TENSION de VAPEUR p en mm. Hg	$\frac{dE}{dT}$ en millivolts par degré	FORCE ÉLECTROMOTRICE E à 0° C. exprimée en volts				
						CALCULÉE		MESURÉE		
						en partant de U	en partant de p	Dolezalek	Streintz	Heim
I	1,553	64,5	3	0,431	+ 0,04	2,39	2,383	2,355	—	—
II	1,420	52,15	5	1,297	+ 0,06	2,25	2,257	2,253	2,268	—
III	1,266	35,26	10	2,975	+ 0,11	(2,10)	(2,103)	2,103	(2,103)	(2,103)
IV	1,154	21,40	20	4,027	+ 0,32	2,06	2,000	2,008	1,992	2,002
V	1,035	5,16	100	4,540	— 0,07	1,85	1,892	1,887	1,891	—

L'équation (2) montre, en outre, que toute substance ajoutée à l'acide de l'accumulateur et qui diminuerait la tension de la vapeur d'eau sans entraver le fonctionnement de l'élément, élèverait la force électromotrice. Il paraît cependant très difficile de trouver une telle substance résistant aux actions oxydantes du peroxyde et réductrices du plomb spongieux.

Procédant d'après la première méthode, nous avons déterminé les valeurs de Q et Q' et par suite les valeurs de 2U en prenant comme base la densité d'acide 1,044, pour laquelle le coefficient de température est nul, d'après les déterminations de Dolezalek. Les valeurs obtenues ont été résumées dans le tableau 35.

TABLEAU 35

DENSITÉ de L'ACIDE	CONCENTRATIONS en MOLECULES-GRAMMES PAR LITRE		Q		Q'		A, DENSITÉ VARIABLE B, $\frac{1,044}{2U} = 2(Q'_B - Q_B + Q_A - Q'_A)$				$\frac{2U}{2.23067}$ EN VOLTS			
	ACIDE a	EAU b	THOMSEN	PFLAUNDLER	THOMSEN	PFLAUNDLER	THOMSEN	PFLAUNDLER	THOMSEN	PFLAUNDLER	THOMSEN	PFLAUNDLER	MOYENNE	
														THOMSEN
(H ² SO ⁴ + 400H ² O)														
1,007	0,138	55,1	0,20	0,177	17,730	17,800	- 1,410,2	- 1,249,2	- 0,0306	- 0,0270	- 0,0288			
1,044	0,194	54,889	0,396	0,352	17,639	17,700	- 1,228,6	- 1,048,8	- 0,0266	- 0,0227	- 0,0246			
1,063	0,714	54,111	5,34	4,755	17,030	17,180	0	0	0	0	0			
1,075	1,000	53,611	10,45	9,35	16,730	16,905	+ 610,2	+ 559,2	+ 0,0132	+ 0,0121	+ 0,0126			
1,116	1,184	53,277	14,69	13,08	16,530	16,720	+ 1,018,6	+ 936,6	+ 0,0231	+ 0,0203	+ 0,0212			
1,162	1,847	51,944	35,89	32,28	15,780	16,050	+ 2,561,0	+ 2,315,0	+ 0,0535	+ 0,0501	+ 0,0528			
1,210	2,633	50,222	73,65	66,65	14,920	15,270	+ 4,356,6	+ 3,943,6	+ 0,0944	+ 0,0855	+ 0,0899			
1,263	3,510	48,111	133,80	121,70	13,990	14,400	+ 6,336,8	+ 5,793,8	+ 0,1375	+ 0,1255	+ 0,1315			
1,320	4,469	45,833	221,50	203,20	12,910	13,420	+ 8,672,2	+ 7,916,8	+ 0,188	+ 0,1715	+ 0,1797			
1,383	5,602	42,833	360,00	334,00	11,720	12,280	+ 11,329,2	+ 10,458,4	+ 0,246	+ 0,2265	+ 0,2362			
1,453	6,816	39,722	551,80	518,50	10,420	11,070	+ 14,312,8	+ 13,247,4	+ 0,3105	+ 0,287	+ 0,2997			
	8,214	36,000	842,00	797,00	8,980	9,635	+ 17,773,2	+ 16,674,4	+ 0,3855	+ 0,361	+ 0,3732			

La dernière colonne de ce tableau représente donc les différences calculées entre la force électromotrice pour une concentration quelconque et celle due à l'acide de densité 1,044, en ne tenant pas compte de la variation du coefficient de température. Ces valeurs sont voisines de celles obtenues par l'expérience, ainsi que le montre le tableau 36.

TABLEAU 36

DENSITÉ de L'ACIDE	DEGRÉS BAUMÉ	VARIATION DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE, EN VOLTS PAR RAPPORT A LA FORCE ÉLECTROMOTRICE CORRESPONDANT A LA DENSITÉ 1,044					CALCULÉE d'après le ta- bleau ci-des- sus
		MESURÉE					
		Streintz	Gladstone et Hibbert		Dolezalek	l'auteur	
			1 ^{er} essai	2 ^{es} essais			
1,00	0			- 0,394			
1,007	1			- 0,146			- 0,0246
1,044	5,9	0	0	0	0	0	0
1,063	8,4	+ 0,018	+ 0,011	+ 0,024	+ 0,025	+ 0,022	+ 0,0126
1,075	10	+ 0,031	+ 0,023	+ 0,039	+ 0,038	+ 0,034	+ 0,0212
1,116	15	+ 0,068	+ 0,056	+ 0,073	+ 0,083	+ 0,061	+ 0,0528
1,162	20	+ 0,108	+ 0,096	+ 0,108	+ 0,127	+ 0,096	+ 0,0899
1,210	25	+ 0,154	+ 0,152	+ 0,145	+ 0,168	+ 0,134	+ 0,1315
1,263	30	+ 0,207	+ 0,211	+ 0,178	+ 0,215	+ 0,181	+ 0,1797
1,320	35	+ 0,274	+ 0,269	+ 0,212	+ 0,269	+ 0,229	+ 0,2362
1,383	40	+ 0,338		+ 0,247	+ 0,325	+ 0,280	+ 0,2987
1,453	45					+ 0,330	+ 0,3732

Toutes ces différentes valeurs sont assez concordantes, sauf celles relatives à la densité 1,007, où les mesures de Gladstone et Hibbert indiquent - 0,146 volt, et le calcul, d'après les chaleurs d'hydratation de l'acide sulfurique, - 0,0246. Pour les faibles concentrations, le coefficient de température prend en effet une valeur assez élevée (et négative pour les densités inférieures à 1,044), si on s'en rapporte aux mesures de Dolezalek. Pour la densité 1,007, on a en effet, d'après ces mesures,

$$\frac{dE}{dT} = - 0,39 \text{ millivolt par degré.}$$

Il en résulte, pour le terme $T \frac{dE}{dT}$ à la température 15° C., la valeur

— 0,112, qui, ajoutée à — 0,0246, donne — 0,1366, valeur très voisine de celle mesurée.

Si on ajoute à la variation due aux chaleurs d'hydratation de l'acide celle qui provient du coefficient de température d'après les mesures de Dolezalek, on trouve pour la variation totale ainsi calculée des valeurs très rapprochées de celles obtenues par la mesure pour les concentrations faibles et élevées, mais qui s'en écartent assez sensiblement pour les concentrations moyennes. Peut-être y a-t-il encore quelque incertitude dans la valeur du coefficient de température relatif à ces points. Voici, en effet, quelle serait cette deuxième correction calculée, pour les différentes concentrations, d'après les mesures de Dolezalek (tableau 37).

TABLEAU 37

DENSITÉ DE L'ACIDE	DEGRÉS BAUMÉ	Variation de la force électromotrice par rapport à celle qui correspond à la densité 1,044. Correction correspondant aux coeffi- cients de température en volts, à la température 15° C.
1,00	0	— 0,271
1,007	1	— 0,112
1,044	5,9	0
1,063	8,4	+ 0,046
1,075	10	+ 0,066
1,116	15	+ 0,106
1,162	20	+ 0,106
1,210	25	+ 0,086
1,263	30	+ 0,066
1,320	35	+ 0,035
1,383	40	
1,453	45	

Il peut y avoir, en outre, une petite incertitude provenant de ce que les formules de Thomsen et de Pflaundler, relatives aux chaleurs d'hydratation de l'acide sulfurique, ne sont pas absolument rigoureuses.

L'équation (2) ci-dessus, déterminée par Dolezalek, peut prendre une forme simple, si on ne considère que les solutions étendues d'une concentration ne dépassant pas la concentration binormale¹.

1. *Zeitschrift für Elektrochemie*, p. 533 à 539; 25 mai 1899; — *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 499.

En supposant deux solutions différant infiniment peu, on peut poser :

$$n_B = n_A + dn \quad \text{et} \quad p_B = p_A + dp.$$

Il vient alors :

$$\frac{dE}{dn} = RT(n + 1) \frac{d \log_{\text{nat}} p}{dn}.$$

En appelant c la teneur normale en molécules-grammes H^2SO^4 par litre, on a évidemment pour les solutions étendues

$$nc = \frac{1.000}{18} = 55,5,$$

n étant le nombre de molécules-grammes H^2O par molécule-gramme H^2SO^4 , et par conséquent :

$$\frac{dE}{dc} = 55,5 RT \left(\frac{1}{c} + 0,018 \right) \frac{d \log_{\text{nat}} p}{dc}.$$

Or

$$\frac{d \log_{\text{nat}} p}{dc} = \frac{dp}{p} \cdot \frac{1}{dc}$$

est l'abaissement relatif de la tension de vapeur par l'addition de 1 molécule-gramme H^2SO^4 qui, d'après la loi de Raoult-Van't Hoff, est indépendante de la concentration et a pour valeur $\frac{\nu}{N}$, la dissociation décomposant l'électrolyte en ν parties, et N étant le nombre de molécules-grammes d'eau contenues dans 1 litre ($N = 55,55$).

Par suite :

$$\frac{dE}{dc} = \nu RT \left(\frac{1}{c} + 0,018 \right).$$

L'intégration de cette équation, de c_1 à c_2 , donne, en remplaçant R par sa valeur et en passant des logarithmes népériens aux logarithmes ordinaires,

$$E_2 - E_1 = 0,198 \cdot 10^{-3} \nu T \left(\log \frac{c_2}{c_1} + 0,008 (c_2 - c_1) \right). \quad (2)$$

Comme l'acide sulfurique se décompose en trois parties par la dissociation, on devrait prendre $\nu = 3$; mais la dissociation n'est pas complète, et Loomis a trouvé, pour la détermination du point de congélation, $\nu = 2,2$ pour l'acide normal à 0°C .

D'autre part, en prenant, d'après les mesures de Dolezalek (Voir le tableau 33), la valeur 1,917 volt pour la force électromotrice

avec l'acide normal, on a pour une concentration quelconque c :

$$E_c = 1,917 + 0,120 \log c + 0,001c. \quad (3)$$

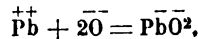
Les équations (2) et (3), qui ne sont valables que pour les solutions étendues, sont identiques à celles obtenues par la théorie osmotique de Nernst¹, ainsi qu'on le verra plus loin.

La théorie de Liebenow² conduit aussi à un résultat analogue. Ainsi, si on désigne par C_p la tension de dissolution de l'électrode Pb pour les ions Pb^{++} ; par C_0 celle de l'électrode PbO_2 pour les ions PbO_2^- ; et par le symbole chimique entre parenthèses la concentration des ions, on obtient pour la force électromotrice de l'accumulateur :

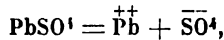
$$E = \frac{RT}{2} \log_{\text{natp}} \frac{C_p \cdot C_0}{[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{PbO}_2^-]}$$

[Voir équation (6) de la théorie osmotique.]

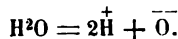
On peut imaginer la formation des ions PbO_2^- par l'union des ions Pb^{++} avec les ions O^{--} de l'eau d'après l'équation :



Les ions Pb^{++} se forment par dissociation du sulfate :



et les ions O^{--} par dissociation de l'eau :



Comme PbSO_4 se présente sous la forme solide, la loi d'action des masses donne pour les trois réactions précédentes :

$$\frac{[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{O}^{--}]^2}{[\text{PbO}_2^-]} = C^{\text{te}}. \quad [\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] = C^{\text{te}}. \quad \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{O}^{--}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = C^{\text{te}},$$

ainsi qu'on l'a vu dans la théorie osmotique.

Par suite de la très petite solubilité du sulfate de plomb, on a :

$$[\text{SO}_4^{--}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{2} = c.$$

1. *L'Éclairage électrique*, 28 avril 1900, p. 152.

2. *L'Éclairage électrique*, 18 février 1899, p. 255.

En désignant de même par c_0 la valeur de $[H^2O]$, on obtient :

$$[Pb^{+}] \cdot [PbO_2^{-}] = \frac{c_0^2}{c^3} C^{10}$$

et

$$E = \frac{RT}{2} \log_{n\text{ép}} \frac{C_p C_0 c^6}{c_0^2} C^{10}.$$

Par suite, la différence de force électromotrice de deux accumulateurs renfermant les acides de concentration c_1 et c_2 sera égale à :

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2} \log_{n\text{ép}} \frac{c_2^6 \cdot c_0^2}{c_1^6 \cdot c_0^2}.$$

Comme c_0 de l'eau est proportionnelle à la tension de vapeur p , on peut remplacer $\frac{c_{01}}{c_{02}}$ par $\frac{p_1}{p_2}$, et

$$\log_{n\text{ép}} \frac{p_1}{p_2} \quad \text{par} \quad \frac{p_2 - p_1}{p_2} = \frac{3(c_2 - c_1)}{N},$$

par suite de la faible diminution de la tension de vapeur relativement à la valeur absolue de p quand on n'envisage que les solutions étendues.

En substituant cette dernière valeur dans l'équation précédente, on rend celle-ci identique à (2) et (3).

Cette équation (3) fut vérifiée expérimentalement par Dolezalek ¹, qui obtint les résultats suivants (tableau 38) :

TABLEAU 38

CONCENTRATION EN MOLECULES-GRAMMES DE H ₂ SO ₄ PAR LITRE c	FORCE ÉLECTROMOTRICE A 0° C. EN VOLTS E_c	
	mesurée	calculée
1,000	1,917	(1,917)
0,360	1,863	1,863
0,180	1,828	1,827
0,111	1,802	1,801
0,0505	1,764	1,760
0,0124	1,690	1,687
0,00046	1,488	1,516

1. Dolezalek, *Die Theorie des Bleiaccumulators*, p. 38.

Les différences, qui sont très faibles, atteignent au maximum 1,5 0/0 pour la dernière détermination, par suite d'une dissociation plus avancée de l'acide, qui fait qu'on aurait dû prendre ici une valeur de ν plus grande que 2,22.

En appliquant la formule trouvée à des solutions de plus en plus étendues, on remarque aisément que la force électromotrice calculée atteindrait rapidement une valeur nulle, puis négative. En pratique, on n'observe pas ce fait par suite d'une concentration minima, au-dessous de laquelle on ne peut descendre à cause de la dissociation du sulfate de plomb, et dont la limite est justement donnée par la solubilité de ce dernier.

D'après cela, on peut déterminer facilement le degré de dissociation hydrolytique du sulfate de plomb.

C'est ce que fait Dolezalek, en mesurant d'abord la force électromotrice d'un accumulateur dont l'électrolyte est une solution de sulfate de plomb pur renouvelée deux fois par jour. Après deux semaines, la force électromotrice atteignait la valeur constante de 1,25 volt à 0° C.

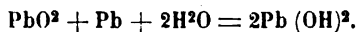
En portant dans l'équation (2) cette valeur ainsi que la valeur trouvée 1,488 volt pour la concentration 0,00046 normale, on en déduit pour la valeur c_1 du sulfate de plomb :

$$c_1 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ molécules par litre.}$$

Et comme d'autre part, d'après les mesures de conductibilité de Kohlrausch et Rose¹ et les déterminations analytiques de Frésenius², la solubilité du sulfate de plomb est de 41 milligrammes par litre, ou $1,3 \cdot 10^{-4}$ molécule par litre, le degré de dissociation du sulfate de plomb sera égal à :

$$\frac{2 \cdot 10^{-5}}{1,3 \cdot 10^{-4}}, \text{ soit environ } 15 \text{ 0/0.}$$

Pour la détermination de la dissociation électrolytique de l'eau pure, on ne peut opérer directement à cause de l'hydrolyse du sulfate de plomb. Dolezalek tourne la difficulté en remplissant l'accumulateur avec une lessive de soude saturée d'oxyde de plomb. Dans ce cas, par le fonctionnement de l'élément, s'opère la réaction :



En appelant p_1 et p_2 les tensions de vapeur de deux solutions différentes et en raisonnant comme précédemment, on obtient :

$$E_2 - E_1 = RT \log_{\text{sep}} \frac{p_2}{p_1} = \frac{2RT}{N} (c_1 - c_2) = 0,3 \cdot 10^{-5} T (c_1 - c_2).$$

1. *Wied. Ann.*, L, 135; 1893.

2. *Wied. Ann.*, LIX, p. 125.

Il résulte de là qu'avec l'eau pure ($c_2 = 0$) la force électromotrice ne diffère (en plus) que de $1 \cdot 10^{-4}$ volt environ de celle obtenue avec une lessive 0,1 normale. Comme, avec une telle solution, on obtient expérimentalement la valeur 0,8 volt à 0° C., en portant cette valeur dans l'équation (2), ainsi que la valeur 1,472 volt correspondant à la concentration 0,00046 normale, et en faisant $v = 3$, on trouve pour la dissociation de l'eau à 0° C. :

$$c_1 = 0,33 \cdot 10^{-7} \text{ molécule par litre.}$$

Kohlrausch et Heydweiller¹ ont donné, d'après les mesures de conductibilité, la valeur comparable $c_1 = 0,35 \cdot 10^{-7}$.

Variation du potentiel de chaque électrode avec la concentration de l'acide. — 1° *Déterminations expérimentales.* — Dans leurs premières expériences, Gladstone et Hibbert², laissant la plaque négative en plomb spongieux dans un acide de densité 1,098, soit 14 0/0 d'acide, firent varier la concentration autour de la plaque PbO^2 et obtinrent les résultats donnés par la courbe II (fig. 26) et le tableau 39 suivant :

TABLEAU 39

ACIDE AUTOUR DE LA PLAQUE PbO^2		FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS
DENSITÉ	ACIDE EN 0/0	
1,045	6,5	1,926
1,065	9,5	1,932
1,080	11,5	1,939
1,115	16,2	1,949
1,157	21,7	1,963
1,217	29,2	1,986
1,254	33,7	2,013
1,335	43,0	2,061
1,53	63,0	2,22
1,75	81,0	2,33

Pour les deux dernières observations, l'acide autour de la plaque Pb était à la concentration 23 0/0.

D'autres expériences furent faites par ces deux auteurs.

Les résultats en sont donnés par les deux tableaux 40 et 41.

Le premier se rapporte aux plaques négatives, celle de concentration faible constante étant électrode positive par rapport à l'autre.

1. *Wied. Ann.*, LIII, p. 209 ; 1894.

2. *Lumière électrique*, t. XLV, p. 188.

Le deuxième tableau se rapporte aux deux positives, celle correspondant à la concentration faible constante étant électrode négative par rapport à l'autre.

TABLEAU 40

ACIDE AUTOUR DE LA PLAQUE Pb POSITIVE	ACIDE AUTOUR DE LA PLAQUE Pb NÉGATIVE	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS
0,2 0/0 de SO ⁴ H ²	0,65 0/0 de SO ⁴ H ²	0,036
—	1,35 —	0,047
—	2,85 —	0,060
—	5,5 —	0,066
—	10,5 —	0,082
—	14,5 —	0,094
—	18,0 —	0,102
—	22,5 —	0,109
—	36,5 —	0,150
—	48,0 —	0,164
—	57,5 —	0,204
—	85,5 —	0,247
—	98,0 —	0,256

TABLEAU 41

ACIDE AUTOUR DE LA PLAQUE PbO ² NÉGATIVE	ACIDE AUTOUR DE LA PLAQUE PbO ² POSITIVE	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS
0,2 0/0 de SO ⁴ H ²	0,65 0/0 de SO ⁴ H ²	0,054
—	1,35 —	0,072
—	2,85 —	0,095
—	5,5 —	0,107
—	10,5 —	0,134
—	14,5 —	0,150
—	18,0 —	0,158
—	22,5 —	0,168
—	36,5 —	0,215
—	48,0 —	0,281
—	57,5 —	0,359
—	85,5 —	0,537
—	99,0 —	0,643

Les courbes I et II de la figure 28 donnent l'allure des variations; la courbe en pointillé, qui est la somme des deux, représente la variation de force électromotrice pour le couple :

PbO² | Pb dans des acides de concentration variable.

En prenant comme origine la concentration correspondante à la densité 1,043, pour laquelle, d'après Dolezalek, le coefficient de tem-

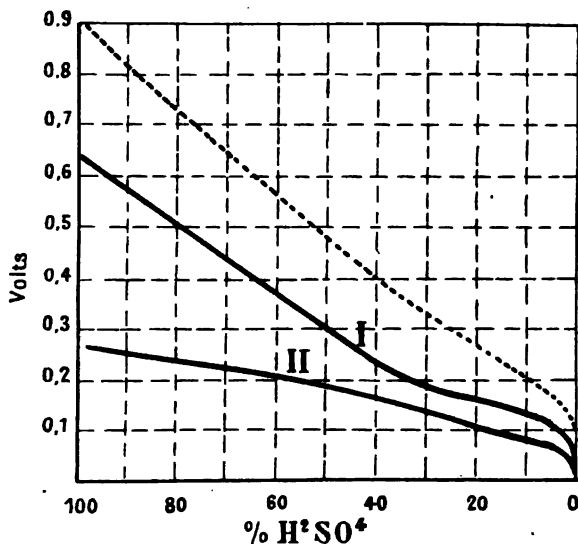


FIG. 28. — Courbes de variation de la tension avec la concentration de l'acide.

pérature est nul, nous avons déterminé les forces électromotrices des couples :

Pb Acide sulfurique de densité 1,043 | Pb Acide sulfurique de densité variable et

PbO² Acide sulfurique de densité 1,043 | PbO² Acide sulfurique de densité variable.

Les électrodes étant exemptes de tous produits secondaires de l'électrolyse, nous avons ainsi trouvé les valeurs exprimées dans les deux tableaux 42 et 43.

TABLEAU 42

DENSITÉ CONSTANTE DE L'ACIDE D'UNE DES ÉLECTRODES EN Pb SPONGIEUX	DENSITÉ VARIABLE DE L'ACIDE DE L'AUTRE ÉLECTRODE EN Pb SPONGIEUX	FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE EN VOLTS
1,043	1,043	0,000
»	1,071	0,014
»	1,114	0,030
»	1,195	0,052
»	1,302	0,081
»	1,460	0,118

La plaque de plomb spongieux dans l'acide de densité constante formait dans tous les cas l'électrode positive du couple mesuré.

TABLEAU 43

DENSITÉ CONSTANTE DE L'ACIDE D'UNE DES ÉLECTRODES DE PbO ²	DENSITÉ VARIABLE DE L'ACIDE DE L'AUTRE ÉLECTRODE EN Pb SPONGIEUX	FORCE ÉLECTROMOTRICE DU COUPLE EN VOLTS
1,043	1,043	0,000
»	1,071	0,015
»	1,114	0,031
»	1,195	0,067
»	1,302	0,131
»	1,460	0,217

La plaque de peroxyde dans l'acide de densité constante formait dans tous les cas l'électrode négative du couple mesuré.

Streitz¹ a également déterminé les différences de potentiel entre les électrodes de l'accumulateur dans des concentrations d'acide variables et une électrode en zinc contenue dans un vase poreux rempli d'une solution concentrée de sulfate de zinc. Il trouva ainsi que, dans ces conditions, le potentiel de l'électrode PbO² croît avec la concentration, tandis que celui de l'électrode Pb diminue. Streitz donna ainsi les deux formules empiriques :

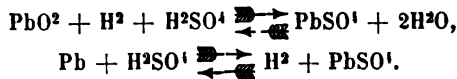
$$P_d = 2,3275 + 0,5925(d - d_0),$$

$$p_d = 0,4775 - 0,3245(d - d_0),$$

P_d et p_d exprimant les différences de potentiel entre les électrodes PbO² et Pb et l'électrode supplémentaire en zinc, d étant la densité de l'acide et d_0 celle de l'eau pure.

2° *Déterminations théoriques de Dolezalek.* — Dolezalek² a étudié séparément chacune des électrodes en employant l'électrode supplémentaire-hydrogène, puis l'électrode supplémentaire-mercure.

Nous avons vu précédemment qu'en prenant une lame de platine platiné chargée d'hydrogène on obtient deux éléments galvaniques dont les réactions sont :



1. *Wied. Ann.*, t. XLIX, p. 564; 1893.

2. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, 25 mai 1899; — *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 50.

Comme le sulfate de plomb se présente sous la forme solide, la variation dans l'électrolyte consiste en une absorption de H^2SO^4 , dans les deux cas, et, en plus, une formation de $2H^2O$ pour l'élément PbO^2 . Il en résulte que les variations de force électromotrice avec la concentration doivent seulement différer dans les deux cas de l'énergie de formation de H^2O . Ce que l'on peut écrire en appelant e la force électromotrice de l'élément H^2-PbO^2 et e' celle de l'élément H^2-Pb :

$$\Delta e - \Delta e' = RT \log_{10} \frac{p_2}{p_1} = 1,98 \cdot 10^{-4} T \log \frac{p_2}{p_1}, \quad (4)$$

Pour la vérification expérimentale de cette formule, Dolezalek a employé le dispositif de l'électrode supplémentaire-hydrogène précédemment décrit (Voir fig. 22).

Dans le tableau 44, qui donne les résultats obtenus, les valeurs de Δe furent calculées d'après les valeurs mesurées de $\Delta e'$ et p , et les valeurs $\Delta e'$ d'après les mesures de Δe et p . Les différences ainsi obtenues étaient ajoutées à la valeur du numéro III prise comme base.

TABLEAU 44

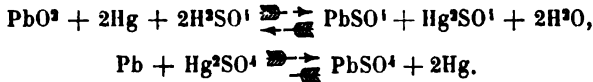
NUMÉROS	DENSITÉ DE L'ACIDE à 15° C.		TENSION DE VAPEUR p à 0° C en mm. Hg	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS à 0° C.			
				PbO ² -H ²		Pb-H ²	
				mesurée	calculée	mesurée	calculée
I	1,033	4,86	4,55	1,610	1,604	0,269	0,275
II	1,064	9,33	4,45	1,617	1,617	0,282	0,282
III	1,141	19,76	4,02	1,654	(1,654)	0,317	(0,317)
IV	1,192	26,36	3,68	1,682	1,678	0,339	0,343
V	1,428	52,93	1,24	1,801	1,791	0,426	0,436

Les valeurs de p étaient empruntées aux mesures de Dieterici ¹.

Dans le calcul des forces électromotrices, les erreurs possibles pouvaient atteindre 0,006 volt; on voit par le tableau que les différences entre les valeurs observées et calculées ne dépassent pas cette limite.

1. *Wied. Ann.*, t. L, p. 47; 1893.

Par l'emploi de l'électrode mercure-sulfate mercurieux, les réactions deviennent :

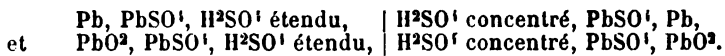


Comme le sulfate mercurieux et le sulfate de plomb se présentent sous la forme solide, il n'y a pas variation de l'électrolyte pour l'élément Pb-Hg; par suite sa force électromotrice doit être indépendante de la concentration. Seule variera celle du couple PbO²-Hg. Les mesures exprimées dans le tableau 45 montrent bien l'exactitude de cette théorie.

TABLEAU 45

H ² SO ⁴ 0/0	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS à 0° C.	
	PbO ² -Hg	Pb-Hg
6,5	0,93	0,96
10,2	0,95	0,96
16,4	0,99	0,956

3° *Déterminations théoriques de Mugdan.* — Afin de rechercher l'influence de la concentration sur chacune des deux électrodes, Martin Mugdan¹ étudie les deux chaînes de concentration :



Il effectue le calcul de la force électromotrice de ces deux chaînes à l'aide de la théorie osmotique de Nernst².

D'après cette théorie, on sait que, sous l'influence d'une force déterminée au sein d'une solution, les ions se déplacent avec des vitesses différentes, l'anion avec la vitesse u et le cation avec la vitesse v .

Le travail nécessaire pour transporter la quantité d'électri-

1. *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. VI, p. 309-320; 7 décembre 1899; — *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 152.

2. Dr Walther Nernst, *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*.

ité $+\epsilon'$ du potentiel P_1 au potentiel P_2 et simultanément $-\epsilon''$ du potentiel P_2 au potentiel P_1 est $(P_2 - P_1)(\epsilon' + \epsilon'')$.

Comme, dans un électrolyte, les quantités d'électricité cheminent avec les ions, il sera facile de calculer la force électromotrice régnante entre deux solutions du même électrolyte, quand on connaîtra le travail nécessaire au transport, d'une solution à l'autre, des ions liés à la quantité d'électricité :

$$\epsilon' + \epsilon'' = 1.$$

Les travaux de Hittorf et, plus récemment, ceux de Kohlrausch, ont montré que, pour une intensité i , la quantité d'électricité $i \frac{u}{u+v}$ chemine comme électricité positive dans le sens du courant, pendant l'unité de temps, et la quantité $i \frac{v}{u+v}$ comme électricité négative en sens inverse.

Nous aurons donc à faire ici $\epsilon' = \frac{u}{u+v}$ et $\epsilon'' = \frac{v}{u+v}$ et à calculer le travail nécessaire au transport des ions positifs liés à ϵ' de la solution la plus étendue à la plus concentrée, et des ions négatifs liés à ϵ'' de la plus concentrée à la plus étendue.

La pression osmotique de l'anion et naturellement aussi du cation étant p_1 dans une solution et p_2 dans l'autre, les deux travaux considérés seront égaux à :

$$\frac{u}{u+v} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad \text{et} \quad \frac{v}{u+v} \int_{p_2}^{p_1} V dp,$$

V étant le volume qu'occupe, à la pression p , la quantité d'anion (ou de cation) à laquelle est liée la quantité d'électricité $+1$ (ou -1).

En appelant p_0 la pression dans une solution qui contient dans l'unité de volume la quantité d'électricité $+1$ (ou -1) liée au cation (ou à l'anion), on a d'après la loi de Mariotte :

$$pV = p_0,$$

et la somme des deux travaux donne pour la force électromotrice :

$$P_1 - P_2 = \frac{u-v}{u+v} p_0 \log_{\text{nép}} \frac{p_1}{p_2}. \tag{1}$$

Pour $u > v$ et $p_1 > p_2$, $P_1 - P_2$ est positif, ce qui signifie que dans ce cas le courant va de la solution plus concentrée à la plus étendue.

Pour obtenir $P_1 - P_2$ en unités électromagnétiques, il faut exprimer p_0 dans ces unités.

Considérant qu'un ampère-seconde libère $1,037 \cdot 10^{-3}$ grammes d'hydrogène, la masse d'hydrogène qui cheminera avec la quantité d'électricité + 1 (unités C. G. S.) est :

$$1,037 \cdot 10^{-4} \text{ grammes.}$$

Sachant d'autre part qu'une molécule-gramme d'un corps occupant un volume d'un litre exerce à 0°C . une pression osmotique de 22,35 atmosphères, pour un volume de 1 centimètre cube, la pression serait 22,350 atmosphères

ou

$$22350 \cdot 1,033 = 23080 \text{ kg par cm}^2,$$

ou encore

$$23080 \cdot 981000 \text{ dynes par cm}^2.$$

Cette pression correspondant à 2 grammes d'hydrogène pour 1 centimètre cube, on a pour p_0 :

$$p_0 = \frac{23080 \cdot 981000 \cdot 1,037 \cdot 10^{-4}}{2} \text{ (C. G. S.),}$$

ce qui donne, en divisant par 10^8 pour avoir la force électromotrice en volts :

$$E_1 - E_2 = \frac{0,02347}{2} \frac{u - v}{u + v} \log_{\text{sep}} \frac{p_1}{p_2} \text{ volts,} \quad (2)$$

à la température 0°C . ; ou bien, en considérant que p_0 est proportionnel à la température absolue T ,

$$E_1 - E_2 = \frac{0,860T}{2} \frac{u - v}{u + v} \log_{\text{sep}} \frac{p_1}{p_2} \cdot 10^{-4} \text{ volts.} \quad (3)$$

Le facteur $0,860 \cdot 10^{-4}$ est la « constante électrolytique des gaz » ; c'est, comme on voit, la pression dans un espace qui renferme 1 gramme d'hydrogène (ou une quantité équivalente d'un autre élément ou radical) par centimètre cube et à la température de 1° absolu.

a, CHAÎNE DE CONCENTRATION Pb, PbSO⁴, H²SO⁴ ÉTENDU | H²SO⁴ CONCENTRÉ, PbSO⁴, Pb. — Pour une quantité d'électricité 2F correspondant à 2 grammes d'hydrogène (F = 96540 coulombs), un ion-gramme SO⁴ disparaît de la solution concentrée sous forme de PbSO⁴; par contre, une quantité $\frac{v}{u+v}$ ions-grammes SO⁴ passe par migration de la solution étendue à la solution concentrée. La diminution des anions devient donc :

$$1 - \frac{v}{v+u} = \frac{u}{u+v} \text{ ions-grammes.}$$

D'autre part, 2 $\frac{u}{u+v}$ ions-grammes H cheminent dans le sens positif.

Il passe donc, de la solution concentrée à la solution étendue, 2 $\frac{u}{u+v}$ cathions et $\frac{u}{v+u}$ anions, soit en tout 3 $\frac{u}{u+v}$ ions-grammes, par le passage de 2F.

Les concentrations p_1 et p_2 étant exprimées en molécules-grammes par litre, la force électromotrice est :

$$\Pi_{Pb} = -3 \frac{u}{u+v} \frac{0,860}{2} 10^{-4T} \log_{10} \frac{p_1}{p_2}. \quad (1)$$

b, CHAÎNE DE CONCENTRATION PbO², PbSO⁴, H²SO⁴ ÉTENDU | H²SO⁴ CONCENTRÉ, PbSO⁴, PbO². — Ici le courant va de la solution étendue à la solution concentrée.

Dans la solution concentrée, 1 ion-gramme SO⁴ disparaît par suite de la formation de PbSO⁴; de plus $\frac{v}{v+u}$ ions-grammes SO⁴ cheminent dans le sens négatif. La diminution totale des anions à la solution concentrée est :

$$1 + \frac{v}{u+v} = 2 - \frac{u}{u+v} \text{ ions-grammes ;}$$

O², étant disponible au pôle positif, se lie à 4H; il disparaît donc de la solution concentrée 4 ions-grammes H; comme d'autre part 2 $\frac{u}{v+u}$ ions-grammes H cheminent dans le sens positif, la diminution totale des cathions dans la solution concentrée deviendra

$$4 - 2 \frac{u}{u+v} = 2 \left(2 - \frac{u}{u+v} \right).$$

Il en résulte que, par le passage de la quantité d'électricité $2F$, il passe $3 \left(2 - \frac{u}{u+v} \right)$ ions-grammes de la solution concentrée à la solution étendue.

Ce qui donne pour cette partie du travail :

$$\Pi_1 = + \frac{3}{2} \left(2 - \frac{u}{u+v} \right) 0,86 \cdot 10^{-4} T \log_{\text{nat}} \frac{p_1}{p_2}.$$

De plus, par suite de la production de $2H^2O$ à l'anode, il convient d'ajouter le travail de transport de ces 2 molécules d'eau, soit

$$\Pi_2 = + 0,86 \cdot 10^{-4} T \log_{\text{nat}} \frac{c_2}{c_1},$$

c_2 étant la concentration des molécules d'eau dans la solution étendue, et c_1 dans la solution concentrée.

Si on ne considère que des électrolytes étendus, cette dernière valeur est faible, et on peut remplacer avec une approximation suffisante $\log_{\text{nat}} \frac{c_2}{c_1}$ par $\frac{c_2 - c_1}{c_1}$.

On peut remplacer également c par $\frac{1.000}{18} - 3p$, $3p$ exprimant le nombre d'ions par litre d'électrolyte.

Il vient alors dans le cas de dilution suffisante :

$$\log_{\text{nat}} \frac{c_2}{c_1} = \frac{3(p_1 - p_2)}{c_1} = \frac{3(p_1 - p_2)}{55,5},$$

et

$$\Pi_2 = 3 \cdot 0,86 \cdot 10^{-4} T \cdot 0,018(p_1 - p_2).$$

La force électromotrice de la chaîne doit donc avoir pour valeur :

$$\Pi_{\text{PbO}_2} = \Pi_1 + \Pi_2 = 3 \cdot 0,86 \cdot 10^{-4} T \left[\frac{1}{2} \left(2 - \frac{u}{u+v} \right) \log_{\text{nat}} \frac{p_1}{p_2} + 0,018(p_1 - p_2) \right]. \quad (2)$$

c. VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES. — Les équations (1) et (2) furent vérifiées expérimentalement par M. Martin Mugdan, en mesurant la

force électromotrice entre solutions de différentes dilutions à l'aide d'un millivoltmètre de précision Siemens et Halske.

Le tableau 46 donne les valeurs comparatives des forces électromotrices observées et calculées.

TABLEAU 46

CONCENTRATION DES SOLUTIONS en grammes-molécules par litre	FORCES ÉLECTROMOTRICES EN VOLTS AUX NÉGATIVES		FORCES ÉLECTROMOTRICES EN VOLTS AUX POSITIVES	
	observées	calculées	observées	calculées
$\frac{3}{8} - \frac{3}{32}$ gr.-mol.	- 0,0308	- 0,0329	0,0444	0,0446
$\frac{3}{4} - \frac{3}{32}$ "	- 0,0462	- 0,0494	0,0664	0,0676
$\frac{3}{16} - \frac{3}{32}$ "	- 0,016	- 0,0165	0,023	0,0224
$\frac{3}{8} - \frac{3}{16}$ "	- 0,015	- 0,0165	0,0225	0,0225
$\frac{3}{4} - \frac{3}{8}$ "	- 0,017	- 0,0165	0,021	0,0227
$\frac{3}{2} - \frac{3}{4}$ "	- 0,021	- 0,0165	0,029	0,0231
$3 - \frac{3}{2}$ "	- 0,0315	- 0,0165	0,052	0,0238

La température était 17° C. Pour le calcul, $\frac{u}{u+v}$ fut pris égal à 0,85, chiffre moyen pour les concentrations de 2 à 5 0/0. D'autre part, à cause de la dissociation incomplète, le facteur 3 fut remplacé par 2,22, qui résulte de la détermination du point de congélation de Loomis.

La concordance est remarquable pour les solutions étendues; l'équation n'est plus valable pour les solutions concentrées.

Le variation de la force électromotrice de l'élément avec la concentration est donnée par

$$\Pi = \Pi_{PbO^2} - \Pi_{Pb} = 3.0,86.10^{-4}T \left[\log_{nat} \frac{p_1}{p_2} + 0,018(p_1 - p_2) \right],$$

équation identique à celle trouvée par Dolezalek¹ pour les solutions étendues.

Le tableau précédent montre que la variation de la force électromotrice avec la concentration est 1,4 fois plus grande à la positive qu'à la négative.

4° *Résumé.* — Afin de permettre la comparaison des différentes valeurs données précédemment sur la variation du potentiel de chaque électrode avec la concentration de l'acide, nous avons résumé, dans le tableau 47², les valeurs des variations de force électromotrice à la cathode et à l'anode, en fonction de la concentration de l'acide, la densité 1,044 étant prise comme origine.

Ces valeurs représentent par conséquent les forces électromotrices des couples

PbO_2 acide de densité 1,044 | acide de densité variable, PbO_2

et

Pb acide de densité 1,044 | acide de densité variable Pb.

1. Voir p. 135 de ce *Traité*.

1. Les valeurs exprimées ici ont été obtenues par interpolation d'après les mesures des différents auteurs, mesures données précédemment. Les nombres suivis de env. se rapportent à un point extrapolé. Quant aux signes qui précèdent ces différentes valeurs, ils se comprennent aisément puisque les tensions cathodique ou anodique augmentent avec la concentration, et qu'on a pris ici comme origine la densité 1,044 qui correspond, comme on sait, au point où le coefficient de température déterminé par Dolezalek est nul.

TABEAU 47

DENSITÉ de L'ACIDE	DEBIS MARKE	H ₂ SO ₄ POUR 100	H ₂ SO ₄ ou GRAMMES PAR LITRE	FORCE ÉLECTROMOTRICE MESURÉE, EN VOLTS														
				ELIANTINE ET HIBERT		M. MUGDAN		L'AUTEUR		VALEURS THÉORIQUES d'après LES ÉQUATIONS (1) ET (2) DE MUGDAN								
				ANODE	CATHODE	ANODE	CATHODE	ANODE	CATHODE	ANODE	CATHODE	ANODE	CATHODE	ANODE	CATHODE			
1,000	0,0	traces		0,143	0,069													
1,007	1,0	4,9		0,035	0,017	0,061	0,042							0,063	0,045			
1,044	5,9	6,7		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000					0,000	0,000			
1,063	8,4	9,2		0,014	0,009	0,012	0,009	0,011	0,010					0,010	0,007			
1,075	10,0	10,8		0,022	0,014	0,019	0,014	0,017	0,016					0,016	0,011			
1,116	15,0	16,2		0,040	0,028	0,044	0,031	0,032	0,031					0,031	0,022			
1,162	20,0	22,2		0,054	0,039	0,071	0,047	0,052	0,043					0,041	0,031			
1,210	25,0	28,4		0,075	0,057	0,097 int.	0,063 int.	0,077	0,056					0,054	0,039			
1,263	30,0	34,7		0,096	0,076			0,107	0,070									
1,320	35,0	41,6		0,130	0,097			0,140	0,085									
1,383	40,0	48,3		0,170	0,096			0,177	0,101									
1,453	45,0	55,4		0,230	0,127			0,213	0,117									

concentration normale

Les valeurs données par les différents auteurs sont, en général, assez concordantes. L'accord avec les valeurs théoriques est un peu moins satisfaisant, parce que les équations de Mugdanne s'appliquent qu'à des solutions étendues, d'une part, et que, d'autre part, elles ne tiennent pas compte de la correction due au terme d'Helmholtz (coefficient de température).

Cette dernière correction ne peut être actuellement calculée pour chaque électrode, car on ne connaît pas encore la partie du coefficient de température imputable à la positive et à la négative.

Il serait désirable que des expériences précises fussent entreprises à ce sujet.

Quoi qu'il en soit, on peut constater que c'est encore la théorie de la double sulfatation qui s'accorde le mieux avec les résultats d'expérience. S'il n'y avait pas sulfatation de la positive pendant la décharge, comment expliquerait-on, en effet, la variation du potentiel de l'anode en fonction de la concentration, variation que l'expérience de même que la théorie nous montrent un peu supérieure à celle du potentiel de la cathode ?

Variation de la force électromotrice avec la pression extérieure. — On a souvent parlé de l'augmentation de la force électromotrice de l'accumulateur avec la pression. C'est là une erreur et il paraît bien démontré maintenant qu'il y a diminution.

Le Dr Friedrich Dolezalek¹ calcule cette influence de la façon suivante : il suppose deux accumulateurs mis en opposition et ayant exactement les mêmes conditions de densité d'acide, température, etc.

Seulement, sur l'élément 1 règne une pression p_1 , et sur l'élément 2 une pression p_2 un peu plus grande.

Si la force électromotrice E_2 de l'élément 2 est plus grande que E_1 , nous pourrions emprunter au système une certaine quantité d'énergie, dont la différence de potentiel $E_2 - E_1$ sera la cause. Si nous laissons passer une quantité d'électricité égale à 96.540 coulombs, nous engagerons 1/2 molécule-gramme de Pb et de PbO₂, et nous obtiendrons, dans le circuit extérieur, un travail utilisable A_1 qui aura pour valeur :

$$A_1 = 96540 (E_2 - E_1) \text{ watt-seconde,}$$

1. *La Théorie de l'accumulateur au plomb*, du Dr F. Dolezalek, 1901, p. 55 ; — *Eclairage électrique*, t. XXVII, p. 481.

qui représentera une décharge de l'élément 2 et une charge de 1.

Dans l'élément 1, on aura formé 1/2 molécule-gramme Pb, 1/2 molécule-gramme PbO² et 1 molécule-gramme H²SO⁴; et dans l'élément 2, 1 molécule-gramme PbSO⁴ et 1 molécule-gramme H²O. Le travail des réactions chimiques est donc nul, puisque les éléments ont même concentration, et le travail électrique produit ne provient que de la pression extérieure.

Si on appelle Δv la variation du volume qui résulte de l'échange d'une demi-molécule-gramme de matière active, le travail tiré de l'accumulateur 2 a pour valeur p₂Δv, et celui consommé dans l'accumulateur 1, p₁Δv.

En exprimant v en litres, p en atmosphères, le travail A₂ utilisé pour la production du courant est égal à :

$$A_2 = 101,3 (p_2 - p_1) \Delta v \text{ watt-seconde.}$$

L'égalisation de l'énergie électrique et de l'énergie mécanique donne

$$A_1 = A_2.$$

D'où

$$E_2 - E_1 = 1,04 \cdot 10^{-3} (p_2 - p_1) \Delta v \text{ volt.} \quad (1)$$

Pour calculer la variation Δv, on peut se servir des chiffres du tableau 48.

TABLEAU 48

CORPS	DENSITÉ	VOLUMES	
		de	en cm ³
Pb	11,38	1/2 mol.-gr.	9,10
PbO ²	8,91	1/2 "	13,41
PbSO ⁴	6,23	1 "	48,7
H ² SO ⁴	2,73	1 "	35,86
H ² O	1,00	1 "	18

La valeur 2,73 représente la densité apparente de l'acide sulfurique dans une solution à 20 0/0 ; son élévation provient de la forte contraction du volume qui a lieu par le mélange d'acide sulfurique et d'eau.

Des nombres exprimés dans ce tableau, on déduit que le volume

de matière active atteint $58^{\text{cm}^3},37$ avant la réaction et $66^{\text{cm}^3},7$ après ; la variation de volume s'élève alors à :

$$\Delta v = - 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ litres,}$$

le volume augmentant par la décharge et diminuant par la charge d'environ $0^{\text{cm}^3},3$ par ampère-heure.

Mais la valeur de Δv ainsi obtenue est incertaine par suite d'assez fortes variations des poids spécifiques des corps contenus dans le tableau ci-dessus.

Aussi l'auteur a-t-il déterminé par une mesure directe la variation du volume. Il enferma pour cela un petit accumulateur ayant de l'acide à 20 0/0 dans un vase en verre, et il lisait sur un tube calibré l'augmentation de volume qui résultait après débit d'un ampère-heure, la température étant maintenue rigoureusement constante. Il trouvait ainsi une augmentation de volume de $0^{\text{cm}^3},42$ par ampère-heure déchargé, ce qui donnait pour Δv la valeur :

$$\Delta v = - 11 \cdot 10^{-3} \text{ litres.}$$

Si on porte cette valeur dans l'équation (1), il vient :

$$E_2 - E_1 = - 11,4 \cdot 10^{-6} (p_2 - p_1) \text{ volt.} \quad (2)$$

On peut conclure de cette équation qu'une élévation de la pression extérieure n'augmente pas, mais abaisse la force électromotrice d'une quantité égale à 0,0011 volt par 100 atmosphères.

Gilbault ¹ a mesuré la variation de force électromotrice avec la pression. Par l'emploi d'acide à 8,8 0/0, il a trouvé une diminution de force électromotrice de 0,0012 volt, pour une élévation de pression de 100 atmosphères, chiffre en accord avec celui donné par la théorie.

L'augmentation de pression agirait, au contraire, favorablement sur la capacité, si celle-ci, dans le cas de l'accumulateur au plomb, provenait de l'occlusion des gaz hydrogène et oxygène dans les électrodes. Comme cette action est insignifiante, nous n'aurons pas à considérer dans la suite l'influence de la pression sur la capacité.

Variations de la force électromotrice pendant les différents états de l'accumulateur. — 1° *Explications de Gladstone et Hibbert.* — A la fin

1. *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 463 ; 1891.

de la charge de l'accumulateur au plomb, la force électromotrice est très instable. Gladstone et Hibbert¹ mesurèrent celle-ci et obtinrent l'allure donnée par les courbes de la figure 29, qui indiquent la varia-

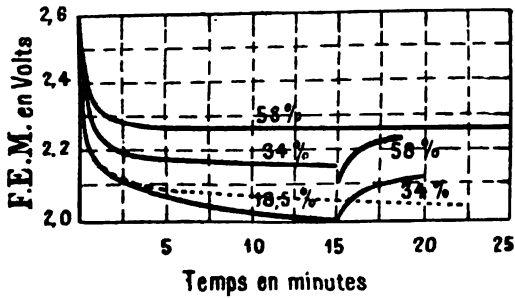


FIG. 29. — Variation de la force électromotrice à la fin de la charge.

tion de force électromotrice à circuit ouvert dans les premières minutes qui suivent l'arrêt de la charge. Chaque courbe est affectée d'un nombre qui indique la teneur de l'acide environnant la plaque positive, la plaque négative se trouvant, dans tous les cas, dans un liquide à 18,5 0/0 d'acide.

Débutant dans tous les cas à une valeur très élevée, sensiblement la même, 2,58 à 2,60 volts, la force électromotrice baisse très rapide

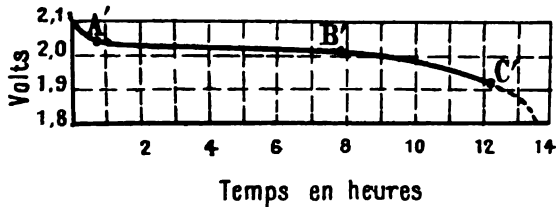


FIG. 30. — Variation de la force électromotrice pendant la décharge.

ment et d'autant plus que l'acide est plus étendu ; pour tendre vers une valeur constante qui est la force électromotrice du couple $PbO^2 | Pb$ dans l'acide de la concentration indiquée, d'autant plus élevée, ainsi que nous l'avons vu dans le précédent chapitre, que la concentration est plus grande.

Pendant la décharge et pendant la charge, la force électromotrice varie selon l'allure des courbes des figures 30 et 31 données par Ayrton.

1. *Philosophical Magazine*, 1890, p. 168.

Gladstone et Hibbert attribuent ces variations de la force électromotrice aux variations qui se produisent dans la concentration de l'acide environnant les électrodes. Le chapitre précédent nous a montré la dépendance de la force électromotrice avec la densité de l'acide. Il est donc évident que, s'il est démontré que l'acide

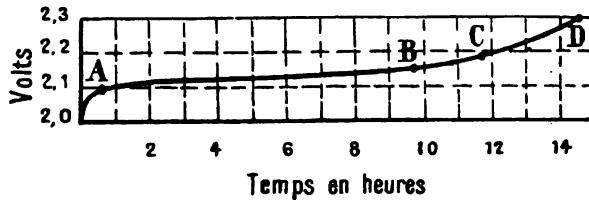
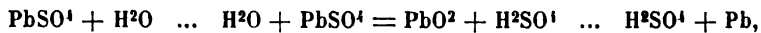


FIG. 31. — Variation de la force électromotrice pendant la charge.

environnant les plaques peut varier de concentration, il s'en suivra nécessairement une variation de la force électromotrice.

Gladstone et Hibbert ont étudié les variations qui se produisent dans la concentration de l'acide environnant les plaques pendant les différents états de l'accumulateur.

a) PENDANT LA CHARGE. — Étant donné que l'action chimique de la charge peut être représentée par l'équation :



il est bien évident que, pendant la charge, il se formera de l'acide sulfurique dans les pores des deux plaques pendant que de l'eau disparaîtra.

À cette première cause, qui produit les mêmes effets aux deux électrodes, il convient d'ajouter que, par suite du phénomène bien connu, lorsqu'on électrolyse une solution sulfurique, il y a augmentation de la concentration autour de la positive et diminution autour de la négative. De la première, on voit en effet descendre une couche d'acide qui, plus dense, tend à gagner le bas du bac.

Ce fait connu fut d'ailleurs vérifié de la façon suivante :

Deux plaquettes formées, l'une positive, l'autre négative, furent placées chacune dans un vase poreux contenant environ 30 centimètres cubes d'acide. Ces vases étant introduits dans un grand récipient renfermant de l'acide de même densité, on fit passer le courant et on constata qu'après deux heures la concentration avait

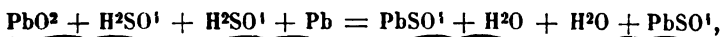
augmenté de 3 0/0 dans le vase positif et diminué de 1 0/0 dans le vase négatif.

La diffusion tend à égaliser les concentrations ; mais, étant donnée la nature capillaire des interstices, il est concevable que, vers la fin de la charge, une couche fine d'acide concentré recouvre la positive.

b. PENDANT LE REPOS. — A la fin de la charge, la plaque positive est composée de peroxyde de plomb imprégné d'acide plus concentré que celui du liquide. Pendant le repos, trois causes viennent affaiblir la concentration autour de la positive :

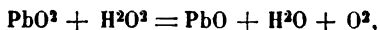
1° La diffusion, rapide au début, plus lente ensuite, qui subsiste jusqu'à l'égalisation des concentrations ;

2° L'action locale qui, ainsi qu'on le verra plus loin, s'exerçant entre le PbO^2 et son support en Pb, donne lieu à la réaction :



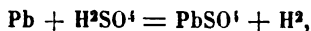
d'où il résulte une absorption de l'acide et son remplacement par de l'eau. Cette action locale se continue pendant très longtemps et tend à maintenir la concentration dans les pores de la matière active positive, un peu plus faible que celle du liquide, malgré la diffusion inverse ;

3° L'action chimique du peroxyde sur l'eau oxygénée qui se forme à la fin de la charge. La réaction suivante :



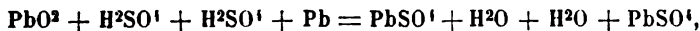
qui se produit, donne naissance à l'oxyde PbO, qui se sulfate ensuite et diminue ainsi la concentration de l'acide au pôle positif.

Sur la plaque négative, pendant le repos, il y a action chimique directe du plomb sur l'acide sulfurique, d'après l'équation :



d'où il résulte un affaiblissement graduel de la concentration dans les pores de la négative, affaiblissement que ne parvient pas à compenser la diffusion par suite de l'occlusion dans les passages capillaires, des bulles d'hydrogène qui se forment.

c. PENDANT LA DÉCHARGE. — Aux phénomènes déjà décrits pendant le repos vient s'ajouter la réaction ordinaire de la décharge :



dans laquelle Pb est le plomb spongieux de la négative.

Aux deux électrodes, il y a donc absorption d'acide sulfurique et production d'eau.

A la positive, la diminution de la concentration sera plus rapide qu'à la négative, par suite du transport électrique de H^2SO^4 de la plaque PbO^2 à la plaque Pb, qui a lieu en sens inverse de celui de charge.

Dans les pores des deux plaques, la concentration diminuera de plus en plus, la diffusion ne se faisant que très lentement, et de plus le sulfate de plomb formé venant boucher les pores. Lorsque la concentration est trop affaiblie, il peut même se former sur les plaques un corps blanc auquel Gladstone et Tribe attribuent la composition $2\text{PbSO}^4.\text{PbO}$.

d. PENDANT LE REPOS APRÈS DÉCHARGE. — Après décharge, la diffusion tend encore à ramener l'égalisation des concentrations.

e. CONCLUSIONS. — Les variations de concentration de l'acide dans les pores de la matière active étant ainsi démontrées, il est bien évident que la force électromotrice suivra des variations correspondantes, d'après ce que nous avons vu au chapitre précédent.

Analysons, avec Gladstone et Hibbert, les deux courbes (*fig.* 31 et 30) de force électromotrice en charge et en décharge. Pendant la charge, il se forme continuellement de l'acide sulfurique par suite de la décomposition du sulfate aux deux électrodes; l'acide environnant les électrodes devient ainsi de plus en plus concentré, surtout à la positive. Il s'ensuit, au début de la charge, une augmentation rapide de la force électromotrice. Par suite de la tendance de l'acide concentré à descendre et de la diffusion, un point sera alors atteint où la production d'une nouvelle quantité d'acide à l'électrode sera compensée par sa dispersion. Ainsi se comprend la deuxième partie AB de la courbe, pendant laquelle la force électromotrice ne croît plus que très lentement, par suite de l'augmentation progressive de concentration de l'acide intermédiaire.

En partant d'un acide extérieur à 24,6 0/0, correspondant à la force électromotrice initiale, on déduit des mesures de Gladstone et Hibbert, sur la variation de la force électromotrice avec la concentration, que l'acide doit avoir au point A, pour lequel $E = 2,10$ volts, la concentration 40 0/0, alors que l'acide intermédiaire est resté à 24,5 0/0. En B, la concentration autour des plaques serait 45 0/0, le liquide intermédiaire ayant monté à 27 0/0. La concentration atteindrait ensuite 55 et même 66 0/0 à la surface des matières actives, quoique le liquide intermédiaire n'ait pas beaucoup varié.

A la décharge, l'acide doit s'affaiblir rapidement par suite, d'une part, de la diffusion et, d'autre part, de la formation de sulfate de plomb jusqu'à ce que les pertes soient réparées par l'acide intermédiaire. Ainsi s'explique la chute de la force électromotrice dans les premières minutes (fig. 30). Après une demi-heure, elle a pour valeur 2,03 volts, correspondant à une teneur d'acide de 25 0/0 autour des plaques, tandis que le liquide intermédiaire est à 27,8 0/0. Il se produit ensuite une diminution lente de la force électromotrice qui atteint, après huit heures, la valeur 2,00 volts correspondant à 22 0/0 d'acide pendant que l'acide extérieur est encore à 26 0/0. Le liquide environnant les plaques s'affaiblit alors plus rapidement, et, quatre heures plus tard, la force électromotrice obtenue, 1,92 volt, n'indique plus qu'une concentration de 7 0/0, alors que le liquide extérieur est seulement descendu à 25 0/0.

Dans le tableau 49 ont été consignées les valeurs de la densité de l'acide intermédiaire aux différents points de la charge et de la décharge.

TABLEAU 49

AU POINT	DENSITÉ DE L'ACIDE INTERMÉDIAIRE	H ² SO ⁴ 0/0
A de la charge.....	1,178	24,5
B —	1,198	27,0
C —	1,201	27,4
D —	1,206	28,0
A' de la décharge.....	1,205	27,8
B' —	1,189	25,9
C —	1,180	24,8

Lorsque l'élément est resté assez longtemps au repos après la charge, l'allure de la courbe de décharge se modifie. Dans les courbes de la figure 32, dues aux expériences d'Ayrton, 20 et 21 représentent une décharge après repos et la charge suivante, tandis que 18 et 19 sont ces deux courbes normales. Dans le premier cas, il y a relèvement de la force électromotrice au début de la décharge, ce que Gladstone et Hibbert expliquent par une attaque de la plaque négative par l'acide pendant le repos, d'où résulte un dégagement d'hydrogène qui vient boucher les pores et tend à s'opposer à la diffusion de l'acide plus concentré de l'extérieur vers l'intérieur de la plaque. Par suite, la force électromotrice est faible au début de la

décharge ; mais, comme alors l'effet de la décharge est d'enlever cet hydrogène, la diffusion se fait et la force électromotrice remonte.

Gladstone et Hibbert attribuent exclusivement aux variations de concentration les variations de la force électromotrice. L'expérience leur a montré que l'addition d'eau oxygénée au liquide d'un élément avait pour effet une faible réduction (0,02 volt) pouvant être parfaitement attribuée à la dilution de l'acide. D'autre part, afin de rechercher l'influence de toute autre forme possible de l'oxygène actif, ils chargèrent un élément divisé par un cloisonnement et contenant de l'acide à 20 0/0. Une minute après l'arrêt de la charge, la force électromotrice avait pour valeur 2,185 volts. A ce moment, on interchangeait les plaques de façon à plonger la plaque négative dans le liquide contenant les produits suroxygénés (eau oxygénée, acide

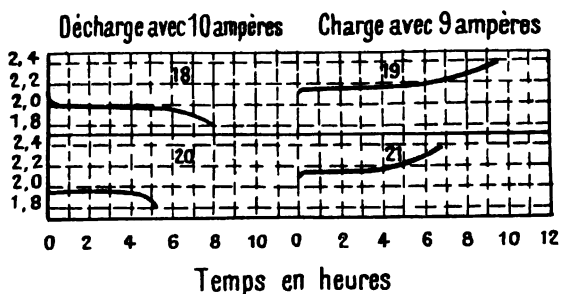


FIG. 32. — Forces électromotrices en décharge et en charge.

persulfurique, etc.). La force électromotrice décroissait d'après les valeurs suivantes du tableau 50.

TABEAU 50

TEMPS ÉCOULÉ DEPUIS L'ÉCHANGE DES PLAQUES en minutes	FORCE ÉLECTROMOTRICE EN VOLTS
1	2,163
6	2,081
8	2,078
10	2,066
12	2,063
15	2,055
22	2,044
45	2,031

Ces valeurs, représentées par la courbe pointillée de la figure 29, montrent qu'il n'y a pas de différence appréciable avec l'allure normale, et que, par conséquent, les produits suroxygénés n'ont pas d'effet sensible sur la négative.

En additionnant de persulfate de potasse le liquide autour de la positive, Gladstone et Hibbert ne constatèrent pas de variation de la force électromotrice.

2° *Explications de Darrieus.* — G. Darrieus¹ a combattu les conclusions de Gladstone et Hibbert au sujet de la cause de la surélévation de la force électromotrice au début d'une décharge et de sa variation pendant le cours de la décharge, faits que ces auteurs attribuent, comme on vient de voir, aux inégalités de concentration autour des plaques.

D'après Darrieus, la partie initiale de la décharge (ce que l'on appelle le coup de fouet) serait due à l'acide persulfurique, dont Gladstone et Hibbert contestent la présence en montrant, d'autre part, que ce coup de fouet est également obtenu quand on remplace l'acide sulfurique par l'acide phosphorique. D'après Darrieus, dans ce dernier cas, il se formerait de l'eau oxygénée, qui produirait la surélévation passagère de la force électromotrice.

Afin de voir s'il y avait des différences de concentration dans les liquides baignant la matière active des deux électrodes, Darrieus prit, dans un élément chargé à refus, une plaque positive et une négative, qu'il plongea immédiatement dans l'eau distillée. La matière active ayant été enlevée des plaques sous l'eau, afin d'en retirer tout l'acide sulfurique, celui-ci était dosé dans la solution et aussi dans le sulfate de plomb formé aux dépens du plomb spongieux pendant le lavage.

Il trouva ainsi :

Plomb spongieux :

Acide libre dégorgé (pour 300 grammes de matière traitée)	1,92 0/0
Acide du sulfate formé.....	<u>1,10</u> "
Quantité totale d'acide.....	3,02 "

Peroxyde de plomb :

Acide libre dégorgé (pour 300 grammes de matière traitée)	2,31 0/0 ²
---	-----------------------

1. *Éclairage électrique*, t. XIV, p. 229.

2. Nous ferons remarquer ici que cette épreuve paraît entachée d'erreur, car, en ajoutant pour la négative l'acide sulfurique provenant du sulfate formé, on laisse supposer que tout ce sulfate a été formé pendant le lavage, alors qu'il est très possible que la plus grande partie provienne simplement de la matière chargée, qui n'est jamais du plomb spongieux pur, mais renferme toujours des proportions faibles de sulfate de plomb.

La densité du plomb spongieux étant égale à 4 et celle du peroxyde à 6, ces expériences sembleraient indiquer que la concentration était la même dans les deux plaques.

D'après Darrieus, s'il est vrai que l'acide sulfurique tend à s'orienter vers la positive à la charge, la diffusion suffit à égaliser les concen-

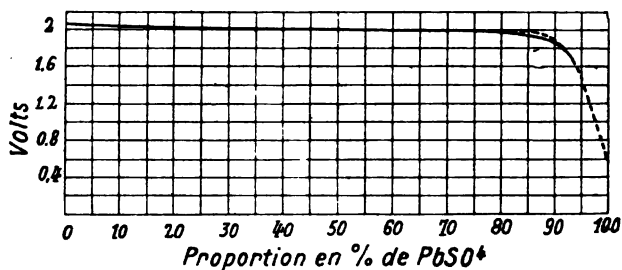


FIG. 33. — Influence du sulfate de plomb sur la force électromotrice.

trations ; tandis que, dans les expériences de Gladstone et Hibbert, la diffusion était entravée par la présence du vase poreux. Ainsi explique-t-il aussi que, dans le cas de l'emploi de sulfate de soude comme électrolyte, la solution reste neutre à la charge, tant qu'on n'introduit pas un diaphragme.

Darrieus admet comme raison de l'abaissement de la force élec-

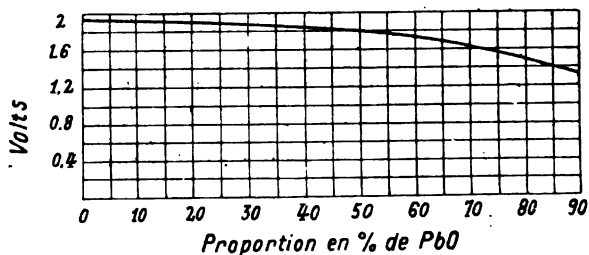


FIG. 34. — Influence du protoxyde de plomb sur la force électromotrice.

tromotrice pendant la décharge la transformation progressive pendant celle-ci du peroxyde de plomb en un mélange de peroxyde d'oxyde inférieur et de sulfate de plomb.

Cet auteur a mesuré la valeur de la force électromotrice des différents mélanges en partant de ces trois composés de plomb préparés chimiquement. Ces mélanges étaient faits très intimement et introduits dans une capsule en platine. La négative était en plomb spongieux obtenu soit chimiquement, soit électrolytiquement, les résultats étant les mêmes. Ceux-ci sont consignés dans les deux tableaux 51 et 52 ainsi que les deux courbes des figures 33 et 34.

TABLEAU 31

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES MÉLANGES
 EN PROPORTIONS VARIABLES DE PbO^2 CHARGÉ ET SÉCHÉ ET DE PbO
 Négative en Pb spongieux — Acide à 35° B.

NUMEROS	PROPORTION DE PbO^2	PROPORTION DE PbO	FORCE ÉLECTROMOTRICE	OBSERVATIONS
	0/0	0/0	volts	
1	100	0	1,94	
2	90	10	1,91	
3	80	20	1,905	
4	70	30	1,88	
5	60	40	1,82	Tend à baisser
6	50	50	1,795	
7	40	60	1,72	Tend à baisser
8	30	70	1,60	—
9	20	80	1,48	Reste fixe à 1,43
10	10	90	1,32	Baisse à 1,24

TABLEAU 52

FORCES ÉLECTROMOTRICES
 MÉLANGES DE PbO^2 ET DE $PbSO^1$

Négative en Pb spongieux. — Acide à 35° B.

Les mélanges ont séjourné dans l'acide jusqu'à force électromotrice stable.

NUMEROS	PROPORTION DE PbO^2	PROPORTION DE $PbSO^4$	FORCE ÉLECTROMOTRICE	OBSERVATIONS
	0/0	0/0	volts	
1	100	0	2,06	Les premières forces électromotrices atteignent rapidement une valeur stable. Les dernières ne l'atteignent qu'après plusieurs heures.
2	90	10	2,045	
3	80	20	2,03	
4	70	30	2,02	
5	60	40	2,015	
6	50	50	2,01	
7	40	60	2,01	
8	30	70	1,99	
9	20	80	1,99	
10	10	90	1,87	
11	0	100	0,60	Ces trois dernières expériences ont été faites après coup, afin de déterminer exactement le crochet.
12	15	85	1,99	
13	10	90	1,90	
14	5	95	1,50	

Comme Darrius attribue, ainsi qu'on l'a vu précédemment, la formation de sulfate à une action secondaire, il en conclut qu'il est avantageux de favoriser cette action secondaire locale qui donne naissance à du sulfate de plomb et produit ainsi une constance plus parfaite de la force électromotrice. Il explique également par cette action locale le relèvement de la force électromotrice pendant le repos qui suit la décharge.

Le moyen d'obtenir ce résultat serait, d'après cet auteur, de diviser le plus possible la matière active sur le conducteur. Comme vérification expérimentale, il prend un accumulateur composé de positives

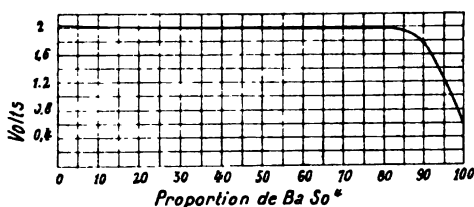


FIG. 35. — Influence du sulfate de baryte sur la force électromotrice.

à pastilles carrées de 20 millimètres de côté renfermant 4.930 grammes de matière active ; au régime de 60 ampères, il obtint 212 ampères-heures, soit une utilisation de 23^{es},2 de peroxyde par ampère-heure, le chiffre théorique étant 4^{es},48 par ampère-heure.

Évidant ensuite les pastilles de façon à ce qu'elles aient un trou carré de 15 millimètres de côté, il ne restait plus que 2.300 grammes de peroxyde, et la capacité était encore de 170 ampères-heures, soit une utilisation de 13^{es},5 par ampère-heure. En ne laissant plus que 1.020 grammes de peroxyde, on obtint encore 122 ampères-heures et une utilisation de 8^{es},3 par ampère-heure¹.

Le sulfate de plomb agit donc, en présence de peroxyde, comme un corps inerte ne donnant pas lieu à une force électromotrice parasite.

Le même résultat est obtenu avec des mélanges de PbO² et de BaSO⁴, corps incontestablement inerte, ainsi que le montre la courbe de la figure 35.

Darrius donne comme preuve de la surélévation de la force élec-

1. Nous donnerons plus loin une explication plus rationnelle de l'augmentation du coefficient d'utilisation de la matière active dans ce cas, cette utilisation dépendant de l'épaisseur sous laquelle travaille la matière active.

tromotrice par l'acide persulfurique, à la fin de la charge, le fait suivant :

Si on prend comme anode une plaque en antimoine spongieux, celle-ci devient blanche à la charge et se transforme en acide antimonique.

La négative étant en plomb spongieux, la force électromotrice de ce couple, mesurée à la fin de la charge, est de 2,30 volts, chiffre semblable à celui donné par l'accumulateur au plomb, ce qui tend à prouver qu'au début les réactions sont identiques et dues au même dépolarisant exothermique, l'acide persulfurique. Si on fait ensuite une décharge sur cet élément à positive en acide antimonique, au régime de 0,7 ampère par décimètre carré, on obtient l'allure donnée par la courbe de la figure 155 qui montre que la différence de potentiel décroît très rapidement au début, pour se maintenir ensuite sensiblement constante dans la partie relative au fonctionnement de l'acide antimonique comme dépolarisant.

De même, lorsqu'on charge le couple platine | acide sulfurique | plomb spongieux, la différence de potentiel atteint à la fin 2,48 volts, pendant que le dégagement gazeux se produit aux deux pôles. La force électromotrice, due à la présence de l'acide persulfurique, est alors égale à 2 volts. Elle baisse d'abord rapidement, plus lentement ensuite jusqu'à la valeur 0,35 volt, qui correspond au couple platine | acide sulfurique | plomb, lorsque l'acide persulfurique a été éliminé.

Darrieus attribue également une part de la surélévation de la force électromotrice fin charge à l'hydrogène dégagé à la négative.

Il en donne comme preuve la constance de la force électromotrice fin charge lorsque, prenant pour positive une plaque PbO^2 , on prend comme négative des métaux différents, comme le cuivre, le bismuth ou l'antimoine spongieux. Dans tous ces cas, c'est au couple acide persulfurique | acide sulfurique | hydrogène qu'il attribue la force électromotrice fin charge. C'est également à ce couple qu'il attribue la force électromotrice initiale (2,22 volts) qu'il a obtenue en remplaçant les deux électrodes par des plaques de charbon poreux.

3° *Discussion des affirmations de Darrieus.* — Au sujet de l'influence de l'acide persulfurique sur la force électromotrice, Mugdan¹ a démontré que, s'il se forme de l'acide persulfurique à la fin de la charge, celui-ci ne peut avoir le rôle que lui attribue Darrieus.

1. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. VI, p. 309-320 ; 7 décembre 1899 ; — *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 149.

Il prit, pour cela, deux plaques de plomb disposées horizontalement; l'élément était formé, la plaque inférieure, munie d'un rebord, comme positive, et la plaque supérieure, perforée, comme négative. Si, à l'aide d'une pipette, on fait couler au travers de la négative sur la positive un peu de solution sulfurique à 25 0/0 renfermant 3 0/0 d'acide persulfurique, on trouve un abaissement de la force électromotrice, et il se dégage de l'oxygène ozonisé.

En revanche, Mugdan¹, comme Darrieus, a constaté l'indépendance de la force électromotrice avec le sulfate de plomb. Pour démontrer que la force électromotrice est indépendante de la quantité de sulfate de plomb formée sur les plaques, il fit l'expérience suivante : il prit deux petites négatives chargées, l'une fut laissée au repos, et l'autre, déchargée à 0,5 ampère pendant trois heures, entre deux positives, la différence de potentiel finale étant 1,80 volt.

Les plaques furent ensuite suspendues, isolées l'une de l'autre, dans un verre avec le même acide que celui de l'élément. Après quatre jours, alors qu'on pouvait considérer l'équilibre de diffusion établi, la plaque déchargée se montrait plus positive de 0,003 volt que la plaque non déchargée.

Les plaques furent ensuite portées à une distance de quelques millimètres l'une de l'autre et soudées ensemble. Après soixante-trois heures, les plaques furent séparées à nouveau, et on mesura la différence de potentiel entre elles. La plaque déchargée se montra alors un peu plus négative que l'autre.

Les deux plaques furent enfin montées entre deux positives, et les éléments chargés à 0,1 ampère. Après une minute, la plaque non déchargée indiquait la force électromotrice maxima, et il se dégageait de l'hydrogène; cette plaque n'avait donc rendu à la plaque déchargée à 90 ampères-minutes que 0,1 ampère-minute; c'est-à-dire qu'il n'y avait pas eu transport d'électricité de l'une à l'autre et qu'aucune différence de potentiel n'existait entre les plaques.

¹ *Conclusions sur les causes de la variation de la force électromotrice pendant les différents états de charge et de décharge.* — Pour résumer les différents travaux que nous venons d'analyser, et relatifs à la variation de la force électromotrice de l'accumulateur au plomb pendant ses différents états de charge et de décharge, on peut dire que deux explications distinctes sont en présence. D'après

1. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. VI, p. 309-320; — *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 152.

l'une, celle de Gladstone et Hibbert, les variations de force électromotrice seraient dues uniquement aux variations de concentration d'acide dans les pores de la matière active. Dans l'hypothèse de Darrieus, au contraire, ces variations proviendraient du changement de composition de la matière active pendant la décharge, et principalement de la présence du protoxyde de plomb.

Disons de suite que, puisqu'il est démontré aussi bien par Darrieus que par Mugdan, partisan de la première théorie, que la présence du sulfate de plomb, même en très grande proportion, ne modifie pas sensiblement le potentiel de chacune des électrodes positive et négative, la discussion des deux hypothèses repose uniquement sur le fait de la production du protoxyde de plomb pendant la décharge.

C'est assez dire que seule l'explication de Gladstone et Hibbert est en accord avec la théorie de la double sulfatation. Nous aurons d'ailleurs à examiner dans la suite différents phénomènes que peut seule expliquer la variation de concentration de l'acide dans les pores de la matière active. Nous verrons, d'autre part, très prochainement, dans l'étude de la variation de potentiel de chacune des électrodes pendant les différents états de charge et de décharge, que la négative tout comme la positive a son potentiel variable, fait que n'explique pas l'hypothèse de Darrieus, puisque cet auteur admet la sulfatation de la matière active négative pendant la décharge, sans production de protoxyde.

La théorie de Gladstone et Hibbert n'est cependant pas absolue, et, comme on le verra par la suite, la théorie des ions a permis de la compléter dans l'étude des variations des différences de potentiel pendant le fonctionnement de l'accumulateur.

Quant à l'acide persulfurique, dont la production peut avoir lieu dans certains cas (selon la concentration de l'acide et la densité du courant), il n'y a pas de recherches directes montrant que sa présence à la positive élève la force électromotrice ; les expériences de Mugdan tendent même à prouver qu'il y a abaissement de celle-ci.

Rétablissement de la force électromotrice après charge et après décharge. — Le relèvement de la force électromotrice après une décharge a pour cause, ainsi que l'ont indiqué Gladstone et Hibbert, la diffusion qui vient élever peu à peu la concentration de l'acide à l'intérieur des plaques et tend à l'égaliser avec la concentration extérieure.

Dolezalek¹ a calculé cette augmentation de concentration avec le temps en appliquant la loi de diffusion de Fick. Si on appelle dc l'augmentation de concentration pendant le temps dt , c_e et c_i les concentrations des liquides extérieur et intérieur des plaques, s la section des pores et l leur longueur, on a d'après cette loi :

$$dc = k \frac{c_e - c_i}{l} s dt,$$

k étant une constante.

Or on peut admettre que c_e reste sensiblement constant ; comme, d'autre part, s et l sont des constantes, il vient évidemment :

$$\frac{dc_i}{dt} = k - k'c_i,$$

k et k' étant des constantes.

Comme la force électromotrice peut s'exprimer, en fonction de la concentration intérieure, par l'équation (p. 122) :

$$E = 1,850 + 0,00057, c_i$$

on a :

$$\frac{dE}{dt} = 0,00057 \frac{dc_i}{dt}$$

et par suite

$$\frac{dE}{k - E} = k' dt,$$

k et k' étant des constantes. L'intégration donne :

$$E_t = E_e - \frac{p}{e^{at}}, \quad (1)$$

E_t étant la force électromotrice après le temps t ; E_e , celle qui correspond à la concentration extérieure ; p et a sont des constantes ; e , la base des logarithmes naturels, et t , le temps.

$$\begin{array}{ll} \text{Pour } t = \infty & \text{on a } E_t = E_e \\ \text{Pour } t = 0 & E_t = E_e - p \end{array}$$

p donne la valeur de la polarisation à la fin de la décharge.

Moore² a déterminé expérimentalement les vitesses de variation de la force électromotrice fin décharge et fin charge ; ces courbes sont tracées en pointillé dans les figures 36 et 37.

1. *Die Theorie des Bleiaccumulators*, Dolezalek, p. 71.

2. *Physical Review*, t. IV, p. 353 ; 1897.

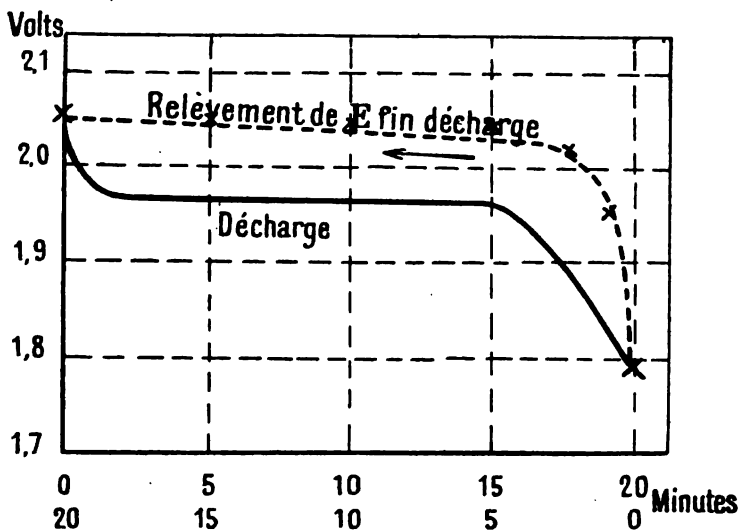


FIG. 36. — Relèvement de la force électromotrice à la fin de la décharge.

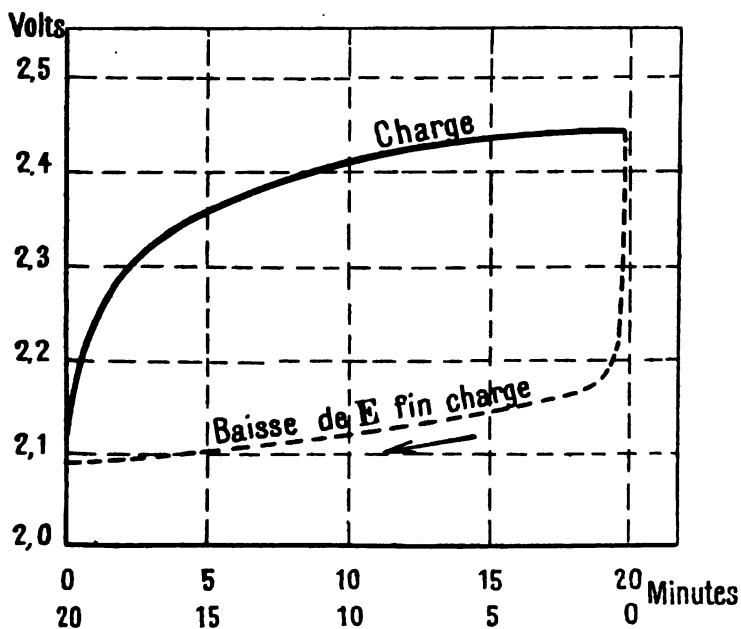


FIG. 37. — Abaissement de la force électromotrice à la fin de la charge.

En appliquant l'équation (1), dans laquelle on fait :

$$p = 2,052 - 1,788 = 0,264 \quad \text{et} \quad a = 0,883,$$

on obtient pour les différents temps t les valeurs indiquées par les croix dans la figure 36, qui montrent la validité de la loi.

Dans le cas de la charge (fig. 37), il y aurait évidemment à considérer, en outre, la diffusion du sulfate de plomb d'après ce qui a été expliqué dans la théorie des ions.

Réversibilité. — La variation de la force électromotrice pendant la charge et pendant la décharge pouvait faire penser que les phénomènes dont l'accumulateur est le siège ne sont pas complètement réversibles. Il n'en est rien cependant, si on admet que, la diffusion

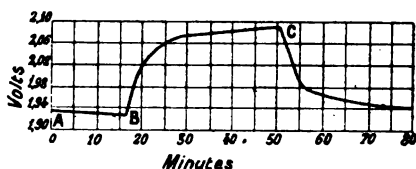


FIG. 38. — Variation de la force électromotrice pendant le passage brusque de l'état de décharge à celui de charge, et *vice versa*.

ne se faisant qu'avec une certaine difficulté, l'acide libéré à la charge rend la concentration plus élevée autour de la matière active; tandis qu'à la décharge la combinaison de l'acide à l'état de sulfate de plomb diminue cette concentration à une valeur inférieure à la concentration de l'acide intermédiaire. Ainsi considéré, l'accumulateur est parfaitement réversible, contrairement aux hypothèses de Elbs et Darrieus, et ses propriétés mécaniques suffisent à expliquer les différences de force électromotrice.

Dolezalek¹ a d'ailleurs vérifié cette assertion par l'examen de la courbe des forces électromotrices obtenues en passant rapidement de la charge à la décharge (Voir fig. 38).

L'intensité du courant, soit de charge, soit de décharge, était maintenue constamment égale à 2 ampères. Les abscisses sont proportionnelles aux temps et les ordonnées aux forces électromotrices obtenues à l'aide de la différence de potentiel aux bornes et de la résistance intérieure $r = 0,025$ ohm. Le segment AB correspond à

1. Wiedm. Ann., t. LXV, p. 894-916; 1898; — *l'Éclairage électrique*, t. XVII, p. 492.

la partie moyenne d'une courbe de décharge normale. En B, on renversait rapidement le sens du courant; la force électromotrice de l'accumulateur ne remontait pas brusquement, mais progressivement, et, pour prendre la valeur qui correspondait à la charge, il fallait que l'élément fût traversé par environ 10 ampères-minutes. En C, on renversait encore une fois le sens du courant; il se produisait un phénomène analogue, la force électromotrice baissait progressivement

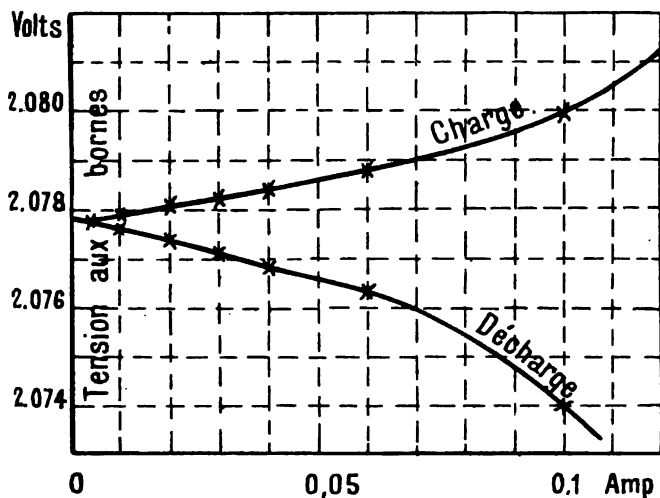


FIG. 39. — Forces électromotrices en charge et en décharge pour de très petites intensités.

et atteignait la valeur qui correspondait à la décharge quand l'élément avait laissé passer à peu près la même quantité d'électricité que ci-dessus.

Dolezalek a fait également des mesures sur un gros accumulateur de « Watt-Acc-Werke » de Berlin, ayant une capacité de 200 ampères-heures environ et renfermant six plaques positives et sept négatives de dimensions $280 \times 170 \times 4$ millimètres, écartées de 10 millimètres. La résistance intérieure, calculée d'après l'acide employé (25 0/0), atteignait 0,00025 ohm. Les courants étant de très faible intensité, la perte en volts due à cette résistance ne dépassait pas 0,00003 volt, valeur tout à fait négligeable et qui permettait de considérer la différence de potentiel mesurée aux bornes comme donnant la valeur de la force électromotrice. En mesurant ainsi la force électromotrice en charge et en décharge pour de faibles intensités, Dolezalek a obtenu les résultats qu'expriment les courbes (fig. 39). Ces courbes

montrent que, pour 0,1 ampère (0,0017 ampère par décimètre carré), la différence entre les forces électromotrices de charge et de décharge est seulement de 0,006 volt, soit 0,3 0/0 de la tension totale. Cette différence devient seulement 0,0002 volt, soit 0,1 pour 1.000 avec une intensité de 0,01 ampère. Ce qui tend bien à prouver la réversibilité de l'accumulateur.

CHAPITRE VII

RÉSISTANCE INTÉRIEURE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Au point de vue pratique, ce ne sont pas les variations de la force électromotrice qui sont les plus importantes à considérer, mais bien plutôt celles de la différence de potentiel aux bornes.

On sait que, si on appelle E la force électromotrice, r la résistance intérieure de l'accumulateur, et I l'intensité du courant, on a pour la différence de potentiel e aux bornes :

$$e = E + rI \text{ pendant la charge}$$

et

$$e = E - rI \text{ pendant la décharge.}$$

Avant d'examiner les variations de la différence de potentiel, il est donc indispensable de faire suivre l'étude de la force électromotrice de celle de la résistance intérieure.

Mesure de la résistance intérieure. — La résistance intérieure des accumulateurs peut se mesurer par les méthodes ordinaires¹ (Mance, Munro, etc.). Comme il s'agit de valeurs beaucoup plus faibles que dans le cas des piles, on obtient plus de précision en prenant un nombre impair d'éléments et en montant en opposition $\frac{n+1}{2}$ et $\frac{n-1}{2}$ de ces éléments, de façon à n'avoir, comme force électromotrice, que celle d'un élément et, comme résistance, celle des n éléments.

Dans la méthode de Kohlrausch, employée, comme on sait, pour éviter la polarisation dans la mesure de la résistance des électro-

¹ Armagnat, *Instruments et Méthodes de mesures électriques industrielles*, p. 458-459.

lytes, on dispose l'accumulateur dans un des bras du pont de Wheatstone dans lequel on a remplacé la pile par un générateur à courants alternatifs et le galvanomètre par un téléphone sensible.

Ces méthodes ont d'ailleurs le grave inconvénient de ne permettre la détermination de la résistance de l'élément qu'à circuit ouvert.

Pour la mesure de la résistance intérieure des accumulateurs à circuit fermé, on peut employer la méthode générale suivante : on détermine au même instant la valeur de la force électromotrice E et celle de la différence de potentiel e , pendant que l'élément débite à l'intensité connue I , et on déduit la résistance r de la formule :

$$r = \frac{E - e}{I}.$$

Mais les résultats ainsi obtenus sont très incertains, surtout quand on emploie les méthodes ordinaires de mesure des forces électromotrices ; pendant la période d'ouverture, en effet, la force électromotrice varie très rapidement, comme on sait.

Plus exactes sont les méthodes telles que celle de Munro, dans lesquelles la mesure de E et e se fait par l'emploi du condensateur.

M. G. Roux a donné de la méthode de Munro la variante suivante, qui est très appropriée au cas des accumulateurs.

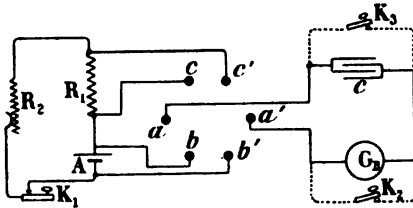


FIG. 40. — Méthode G. Roux.

1^o Méthode G. Roux. — Le diagramme complet de la méthode est clairement indiqué dans la figure 40.

A est l'accumulateur étudié ;

R_1 , une résistance connue permettant la mesure de l'intensité ; C est un condensateur à capacité variable ; K_3 , sa clef de court-circuit ; G_B est un galvanomètre balistique ; K_2 , sa clef de court-circuit. Enfin $abca'b'c'$ est un inverseur à mercure.

Pour effectuer la mesure, l'accumulateur étant en décharge, par exemple, on met d'abord le commutateur dans la position $ac, a'c'$. La capacité étant C_2 , on a une élongation ϵ_2 , telle que :

$$kC_2R_1I = \epsilon_2.$$

On supprime les communications, on décharge le condensateur à l'aide de la clef K_3 , on met le galvanomètre en court-circuit avec

la clef K_2 , puis on place l'inverseur en position $aba'b'$. A ce moment on déshunte le galvanomètre, puis on ouvre la clef K_1 , ce qui produit une nouvelle élancement ϵ_1 , telle que :

$$kC_1 (E - e) = \epsilon_1,$$

C_1 étant la nouvelle capacité.

On tire de ces équations ainsi que de $r = \frac{E - e}{I}$ la valeur de la résistance intérieure :

$$r = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{C_2}{C_1} R_1.$$

2° *Méthode de E. Wythe Smith.* — W. Smith¹ a imaginé la modification suivante de la méthode de Mance, qui permet la mesure de la résistance à circuit fermé.

La figure 41 indique le montage; l'accumulateur à essayer a une résistance intérieure b et une force électromotrice e ; r est la résistance du circuit extérieur contenant une force électromotrice E , par exemple celle de la dynamo employée à charger l'élément.

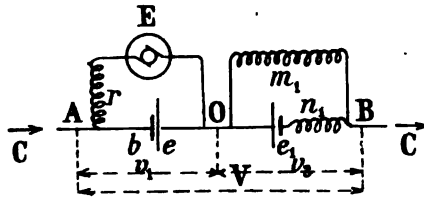


FIG. 41. — Méthode Smith.

En O, un circuit auxiliaire est relié à ce circuit et comprend la force électromotrice e_1 et les résistances m_1 et n_1 , réglées de façon que les points A et B soient au même potentiel; la résistance n_1 comprend la résistance intérieure de l'élément e_1 .

Si on suppose qu'un courant d'intensité C traverse les deux circuits en série, la différence de potentiel entre A et B sera maintenant V ; v_1 et v_2 étant les différences de potentiel entre A et O d'une part, et O et B d'autre part, on a :

$$V = v_1 + v_2,$$

puis

$$C = \frac{v_1 + e}{b} + \frac{v_1 + E}{r} = \frac{v_2 - e_1}{n_1} + \frac{v_2}{m_1}.$$

¹ Société physique de Londres, 24 juin 1892; — *Lumière électrique*, t. XLV, p. 185.

D'où on déduit :

$$v_1 = \frac{brC - re - bE}{b + r}$$

et

$$v_2 = \frac{m_1 n_1 C + m_1 e_1}{m_1 + n_1}$$

Par suite

$$V = \frac{brC - re - bE}{b + r} + \frac{m_1 n_1 C + m_1 e_1}{m_1 + n_1}$$

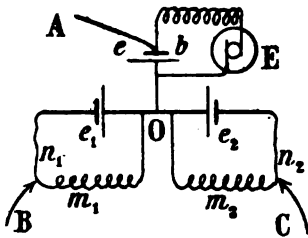
Pour $C = 0$, on sait que $V = 0$. Il s'ensuit alors :

$$\frac{-re - bE}{b + r} + \frac{m_1 e_1}{m_1 + n_1} = 0.$$

Et on a par conséquent :

$$V = C \left(\frac{br}{b + r} + \frac{m_1 n_1}{m_1 + n_1} \right).$$

Si on mesure la résistance apparente R_1 entre A et B, on a :



$$R_1 = \frac{V}{C},$$

d'où

$$R_1 = \frac{br}{b + r} + \frac{m_1 n_1}{m_1 + n_1}.$$

FIG. 42. — Méthode Smith.

Si on prend alors trois circuits (fig. 42) reliés au point commun O, les résistances m_1, m_2, n_1, n_2 étant ajustées pour que les points A, B et C soient au même potentiel, les résistances apparentes entre les points A et B, A et C, et B et C auront les valeurs suivantes :

$$R_1 = \frac{br}{b + r} + \frac{m_1 n_1}{m_1 + n_1};$$

$$R_2 = \frac{br}{b + r} + \frac{m_2 n_2}{m_2 + n_2};$$

$$R_3 = \frac{m_1 n_1}{m_1 + n_1} + \frac{m_2 n_2}{m_2 + n_2}.$$

De ces trois équations on tire :

$$\frac{br}{b+r} = \frac{R_1 + R_2 - R_3}{2} = x$$

et la résistance intérieure b de l'élément s'exprime en fonction de cette valeur x par

$$b = x + \frac{x^2}{r} + \frac{x^3}{r^2} + \text{etc.}$$

Comme dans le cas d'un accumulateur x est petit par rapport à r , on peut se contenter des deux premiers termes et prendre

$$b = x + \frac{x^2}{r}.$$

On peut reprocher à cette méthode d'être trop compliquée.

D'autres méthodes plus simples ont été imaginées pour permettre

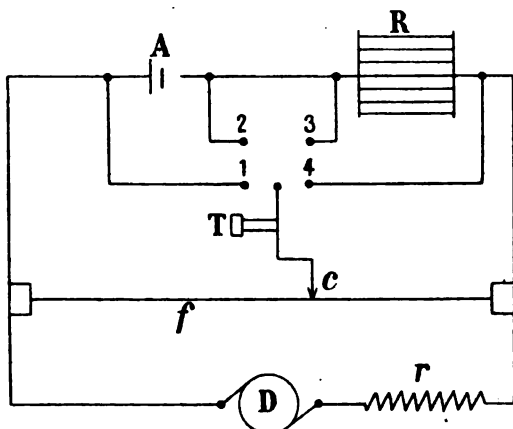


FIG. 43. — Méthode C. Boccali.

la mesure de la résistance à circuit fermé. Telles sont les méthodes de Boccali, Uppenborn, Fröhlich, Nernst et Haagn, qui toutes reposent sur des variantes du pont de Wheatstone.

3^e Méthode de C. Boccali¹. — La méthode employée par Boccali est une modification de celle de Kohlrausch pour la mesure des résistances liquides. La bobine d'induction est remplacée ici par la dynamo de charge, dont le courant présente des ondulations qui font produire au téléphone le son dont le minimum indique la condition d'équilibre.

La figure 43 indique le montage : A est l'accumulateur à essayer ;

1. *Electrotechn. Zeitschr.*, 1891, p. 51 ; — *Lumière électrique*, t. XL1, p. 388.

R, une résistance très faible qui sert d'étalon; f est le fil de nickeline d'un pont à curseur; D, la dynamo de charge (Boccali employait une dynamo Lahmeyer pour galvanoplastie, donnant 4 volts à 2.000 tours); T est le téléphone.

Afin d'éliminer les résistances des fils des connexions qui ne sont pas négligeables par rapport à celles de l'accumulateur, les deux bornes de celui-ci et celles de la résistance R sont reliées à quatre godets de mercure. En plaçant successivement l'extrémité du téléphone dans chacun d'eux, on fait quatre lectures sur le fil divisé et on obtient ainsi les deux longueurs de fil dont le rapport est égal à celui des résistances que l'on compare.

Pour mesurer la résistance de l'accumulateur pendant sa décharge, la disposition est identique; mais le fil f doit être assez fort pour supporter le courant de décharge sans chauffer, et la dynamo D est remplacée par un interrupteur à manivelle. Par la rotation de celui-ci, on produit des ondulations du courant de décharge qui permettent d'effectuer la mesure à l'aide du téléphone. En donnant au circuit dérivé de l'interrupteur une résistance suffisamment élevée, on rend négligeables les variations de l'intensité de décharge qui proviennent de la rotation de l'interrupteur.

Dans les mesures ainsi effectuées, Boccali employait une résistance de 2 ohms, celle de l'étalon de comparaison étant égale à 0,007 ohm. Dans ces conditions, l'intensité de décharge étant de 17 ampères, la dérivation de l'interrupteur n'absorbait que 1,5 ampère.

4° *Méthode de Uppenborn* ¹. — Uppenborn a modifié la méthode de Kohlrausch de façon à faire varier à volonté l'intensité dans les éléments dont on veut déterminer la résistance intérieure.

La figure 44 indique la disposition employée : quatre éléments semblables ou quatre groupes d'éléments semblables sont placés dans les quatre branches d'un pont de Wheatstone. Les forces électromotrices étant égales, la fermeture du pont entre C et D ne modifie pas l'intensité du courant de décharge, qui passe dans le circuit de A à B. Une bobine d'induction J fournit du courant alternatif. Les branches CAD, CBD étant identiques, il n'y a aucune chute de potentiel alternatif entre A et B, qu'on peut par conséquent relier à volonté sans que cela influe sur la valeur de la résistance.

On place alors entre les bornes A et B un voltmètre V et le circuit

1. *Elektrotechn. Zeitschr.*, 1891, p. 157; — *Lumière électrique*, t. XLI, p. 495.

de décharge renfermant l'ampèremètre a et le rhéostat r . On peut ainsi mesurer simultanément la différence de potentiel, l'intensité et la résistance des éléments groupés par deux en tension et deux en dérivation.

Le fil divisé MN permet la lecture directe de cette résistance, le pont de mesure étant constitué par les bras MH, HN, la résistance de comparaison R et les éléments.

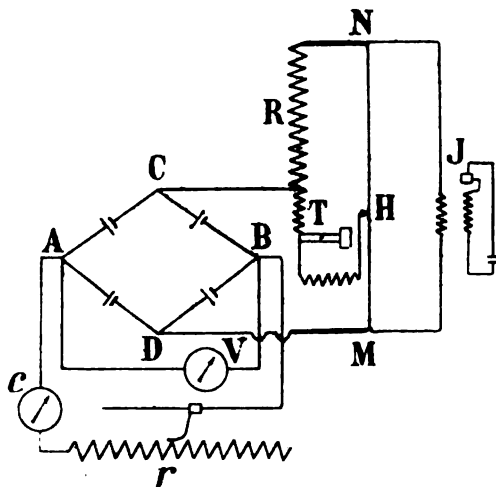


FIG. 44. — Méthode Uppenborn.

Cette méthode a le grave inconvénient d'exiger l'emploi de quatre éléments semblables.

5° *Méthode de Frælich*¹. — Frælich a modifié la méthode de Kohlrausch de façon à permettre la mesure de la résistance de l'élément traversé par des courants d'intensité variable et en n'employant qu'un seul élément.

La figure 45 indique le schéma du montage.

E est l'élément à essayer; P, une batterie dont le courant est rendu alternatif à l'aide de l'interrupteur rotatif I; r_2 et r_3 sont des résistances fixes; r et r_4 , des résistances variables, la première permettant de faire varier l'intensité de l'élément, la deuxième servant au réglage de l'équilibre du pont. Les résistances r_2 et r_4 sont choisies de telle façon que le courant de l'élément, passant dans cette dérivation, soit très faible. g est un galvanomètre ou un ampèremètre et g_1 une résistance égale à celle de g .

¹ *Elektrotechn. Zeitschr.*, 1891, p. 370; — *Lumière électrique*, t. XLI, p. 496.

Pendant la mesure de la résistance de l'élément, g , est inséré dans le circuit; on insère ensuite le galvanomètre g et on détermine l'intensité du courant qui traverse E.

On obtient directement la résistance u réduite de r et de la résistance de l'élément. On en déduit facilement cette dernière.

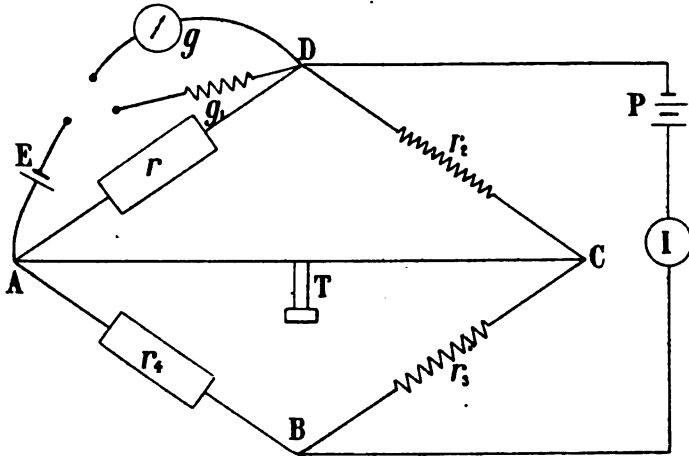


FIG. 45. — Méthode Frœlich.

6^e Méthode de Nernst et Haagn¹ modifiée par Gahl². — La figure 46 montre le schéma du montage avec la méthode Nernst et Haagn modifiée par Gahl.

W_1 est l'élément dont on veut mesurer la résistance intérieure.

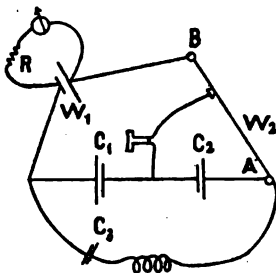


FIG. 46. — Méthode Nernst et Haagn, modifiée par Gahl.

Cet élément est chargé et déchargé directement sur un circuit d'éclairage à 110 volts, un certain nombre de lampes étant disposées en tension avec lui. La résistance de ce circuit de même que celle d'un voltmètre branché sur l'élément pour en suivre les variations de tension étant considérablement plus élevées que la résistance de l'élément, leur influence sur la mesure peut être complètement négligée.

Comme il s'agit ici de très faibles résistances, la bobine d'induc-

1. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. III, p. 421 ; 1897.

2. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 429 ; 1901 ; — *Éclairage électrique*, p. 68 ; 13 avril 1901.

tion employée a son circuit à fil fin, avec l'interrupteur en tension, branché sous 110 volts, et le courant alternatif est fourni par le circuit à gros fil, fixé aux deux extrémités du pont, le condensateur C_2 étant dans ce circuit et empêchant le passage du courant continu de l'élément. Les deux condensateurs de comparaison C_1 et C_2 sont composés d'environ 50 feuilles d'étain de 4 décimètres carrés séparées par du papier paraffiné.

Le bras AB du pont se compose d'un fil de rhéotan ayant 1 mètre de longueur et 3 millimètres de diamètre; il est monté sur une planchette, et soudé à ses extrémités à un bloc de laiton terminé par une tige épaisse qui plonge dans un godet de mercure. Des contacts semblables sont employés à tous les points où on veut éviter une résistance de contact. Le téléphone utilisé comporte une bobine composée d'un petit nombre de spires d'un fil assez fort, ce qui diminue sa résistance.

On obtient très aisément et avec grande rapidité la résistance intérieure d'un accumulateur dans tous ses différents états, en étalonnant empiriquement le pont. Pour cela, on remplace W , par une série de résistances connues pour lesquelles on détermine le point du contact glissant correspondant au repos du téléphone. On gradue ainsi le bras AB sur lequel on n'a plus qu'à lire ensuite directement la résistance de l'élément.

7° *Méthode Bruger.* — Le Dr Th. Bruger¹ emploie une méthode qui se rattache en principe aux méthodes précédentes, mais qui évite l'emploi de condensateurs.

La figure 47 montre la disposition du montage : a et b sont deux résistances sans induction ni capacité, et de valeur pas trop élevée; x est l'accumulateur à mesurer qui décharge sur la résistance R ; y et z sont deux accumulateurs supplémentaires dont les constantes n'ont pas besoin d'être exactement connues, mais qui se trouvent en état normal de charge; d est un fil tendu de résistance faible, divisé en ohms et sur lequel un contact glissant G vient limiter la résistance r ; w désigne la résistance

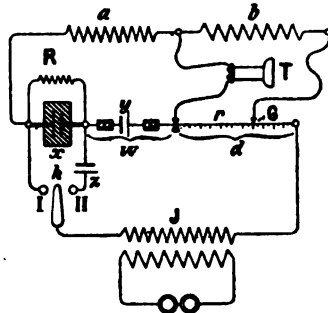


FIG. 47. — Méthode Bruger.

1. *Centralblatt f. Accumulatoren und Elementenkunde*, t. II, p. 197; 1901; — *Eclairage électrique*, t. XXIV, p. 100.

totale de y et des contacts des conducteurs; h est un commutateur; J, la bobine d'induction pour la production de courants alternatifs, et T, un téléphone.

Par cette disposition, on élimine l'action du courant continu provenant de l'accumulateur d'essai.

Si on place d'abord le commutateur h dans la position I, on a, lorsque G est dans une position telle que le téléphone ne vibre plus, la résistance étant alors r_1 ,

$$\frac{a}{b} = \frac{x + w}{r_1}. \quad (1)$$

En plaçant h dans la position II, la résistance d'équilibre devenant r_2 , on a :

$$\frac{x + a}{b_1} = \frac{w}{r_2}. \quad (2)$$

De ces deux équations on tire :

$$x = \frac{a(r_1 - r_2)}{b + r_2}. \quad (3)$$

En général a et b sont grands par rapport à r , de sorte que, si une approximation de 1 0/0 environ suffit, on peut négliger r_2 devant b , et on a alors :

$$x = \frac{a}{b} (r_1 - r_2). \quad (3a)$$

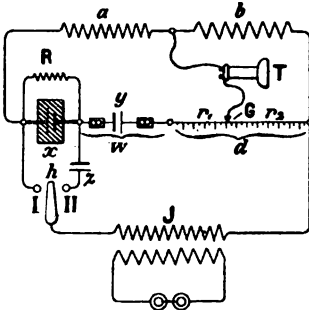


FIG. 48. — Méthode Bruger modifiée.

$r_1 - r_2$ est lue directement, et $\frac{a}{b}$ est choisi convenablement pour donner un rapport simple. Comme modification, on peut relier le contact glissant G directement au téléphone, comme l'indique le schéma de la figure 48. Par la mesure I, le conducteur d est divisé en deux résistances r_1 et r_2 , et par la mesure II, en deux autres, r'_1 et r'_2 . On a alors :

$$\frac{x + w + r_1}{r_2} = \frac{a}{b} \quad (1)$$

et

$$\frac{w + r'_1}{r'_2} = \frac{a + x}{b}. \quad (2)$$

D'où on tire :

$$x = \frac{(a + b)(r_2 - r'_2)}{b + r'_2},$$

et en négligeant r'_2 devant b :

$$x = \frac{a + b}{b} (r_2 - r'_2).$$

Cette disposition a sur la précédente l'inconvénient de donner pour la différence $r_2 - r'_2$ une valeur beaucoup plus petite et par suite moins précise que pour la différence $r_1 - r_2$.

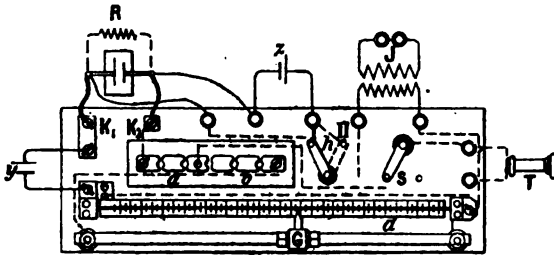


FIG. 49. — Schéma de l'appareil (méthode de Bruger).

La figure 49 représente le schéma de l'appareil construit par la maison Hartman et Braun pour la mesure des résistances d'accumulateurs, d'après la première méthode (fig. 47).

L'accumulateur x à essayer est relié aux bornes K_1 et K_2 au moyen de conducteurs souples de forte section. La clé S permet d'introduire dans le circuit le téléphone T ou de l'en retirer. Le commutateur h sert à effectuer les deux dispositions désignées ci-dessus par I et II ; d est la résistance graduée en ohms, et J , la bobine d'induction de faible résistance intérieure.

On effectue la mesure comme il est indiqué plus haut et on obtient ainsi la résistance réduite de x et de la résistance R placée en parallèle.

Variations de la résistance intérieure. — L'accumulateur au plomb jouit de la propriété d'avoir une résistance intérieure excessivement faible et qui peut être, comme on le verra plus loin, de l'ordre des centièmes d'ohm pour les petits éléments et des dix-millièmes pour les gros.

La résistance intérieure d'un élément donné n'a d'ailleurs pas une

valeur fixe ; mais elle varie, comme c'était à prévoir, avec les différents états de cet élément. D'autre part, on sait que la résistance des piles varie avec l'intensité du courant ; on pouvait présumer une même variation pour l'accumulateur au plomb.

Il est donc intéressant de rechercher d'abord la variation de la résistance de celui-ci avec les différents facteurs.

1° *Influence de l'intensité.* — W.-H. Preece¹ fit des essais sur de petits éléments Planté construits par la maison Elwell Parker C°, de Wolverhampton.

Il trouva pour la variation de la résistance intérieure en fonction de l'intensité les valeurs du tableau 53.

TABLEAU 53

INTENSITÉ DU COURANT DE DÉCHARGE en ampères	RÉSISTANCE INTÉRIEURE EN OHMS
4,39	0,7608
7,25	0,4607
15,84	0,2816
25,07	0,1969

Preece vérifia que cette diminution de la résistance ne provenait pas de l'augmentation de température : la température normale de l'élément étant 12°,5 C. il fit passer pour cela pendant vingt minutes des courants de différentes intensités et il mesura la température au moyen d'un thermomètre très sensible.

Preece obtint les chiffres du tableau 54.

TABLEAU 54

INTENSITÉ	TEMPÉRATURE
ampères	
5	Aucune modification de la température.
10	Modification insignifiante.
16	Environ 11°,75 C.
20	A peine 13° C.

1. Communication de W.-H. Preece à la « Royal Society », le 21 mai 1885.

W. Greef¹ trouva que la résistance décroît lorsque le débit augmente, d'abord très vite, puis plus lentement, et tend vers une limite. En faisant diminuer ensuite le courant, la résistance remonte, mais n'atteint pas les premières valeurs, et la différence est d'autant plus grande que la quantité d'électricité enlevée à l'élément est plus grande.

Les mesures de Preece et Greef tendent à montrer que la résistance intérieure dépendrait considérablement de l'intensité. Il faut remarquer cependant que ces expériences sont anciennes et que les méthodes permettant la mesure rigoureuse de la résistance d'un accumulateur à circuit fermé sont plus récentes.

Pour cette raison, doit-on plutôt s'en rapporter aux mesures suivantes de Haagn, qui prouvent que la résistance intérieure dépend très peu de l'intensité du courant qui traverse l'élément? Haagn² a déterminé, à l'aide de la méthode de Nernst, l'influence de l'intensité sur la résistance intérieure d'un petit accumulateur Pollak déchargé jusque 1,70 volt (la capacité débitée était de 2 ampères-heures). A cet état, il mesura la résistance intérieure pour différentes intensités et il trouva les valeurs suivantes (tableau 55):

TABLEAU 55

INTENSITÉ EN AMPÈRES	RÉSISTANCE INTÉRIEURE EN OHMS
0,00	0,0422
0,10	0,0421
0,20	0,0423
0,48	0,0423
0,65	0,0423
1,00	0,0423
0,00	0,0422

D'autres mesures effectuées au milieu de la décharge indiquaient également une valeur sensiblement constante ($r = 0,0187$ ohm).

2° *Influence des différents états de charge et de décharge.* — Hallwachs³ a déterminé, à l'aide de la méthode de Kohlrausch (emploi du

1. *Elektrotechn. Zeitschr.*, 1^{er} août 1895; — *Éclairage électrique*, t. IV, p. 514.
 2. *Inaugural Dissertation*, Göttingue, 1897; — *Zeitschr. f. physical. Chemie*, t. XXIII, n° 1; 1897.
 3. *Wied. Ann.*, t. XXII, p. 95; 1884.

téléphone et du courant alternatif), la variation de la résistance intérieure en charge et en décharge et a trouvé les valeurs du tableau 56.

TABLEAU 56

CHARGE		DÉCHARGE	
TEMPS EN HEURES	RÉSISTANCE EN OHMS	TEMPS EN HEURES	RÉSISTANCE EN OHMS
0	0,30	0	0,008
0,5	0,03	2	0,01
1	0,02	4	0,012
2	0,01	10	0,09
4	0,008	13	0,25

D'où il résulte que la résistance augmente considérablement à la fin de la décharge.

Häberlein¹ a également constaté une augmentation de résistance intérieure en décharge et une diminution en charge.

Boccali², en effectuant à l'aide de sa méthode les mesures de la résistance intérieure en circuit fermé, trouve en outre une légère augmentation de celle-ci vers la fin de la charge, lorsque apparaît le dégagement gazeux. Il indique en effet les valeurs suivantes (tableau 57) :

TABLEAU 57

CHARGE		DÉCHARGE	
TEMPS EN HEURES	RÉSISTANCE EN OHMS	TEMPS EN HEURES	RÉSISTANCE EN OHMS
2	0,0017	0	0,0022
4	0,0015	1	0,0025
5	0,0022	3	0,0028
6	0,0024	4	0,0030

qui se rapportent à un élément Farbaky-Schenek à 13 plaques 270 × 200 millimètres écartées de 7 millimètres.

Haagn³ a également mesuré la variation de résistance intérieure

1. *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 402; 1887.

2. *Elektrotechn. Zeitschr.*, p. 51; 1891.

3. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. II, p. 493, et t. III, p. 421

pendant le cours de la charge et de la décharge pour un élément Pollak, et il a trouvé les valeurs exprimées dans les deux courbes de la figure 50. Ces courbes, qui se rapportent à l'intensité de décharge

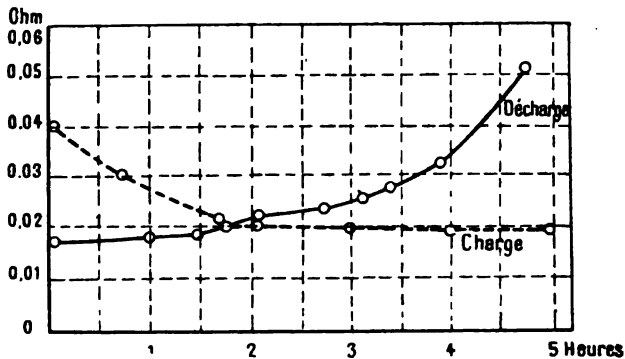


Fig. 50. — Variations de la résistance en charge et en décharge, d'après Haagn.

0,65 ampère et à l'intensité de charge 0,525 ampère, montrent que la résistance augmente pendant la décharge et qu'en charge elle repasse à peu près par les mêmes valeurs en sens inverse.

Le tableau 58 indique d'ailleurs les valeurs trouvées par Haagn.

TABLEAU 58

DÉCHARGE			CHARGE		
TEMPS	INTENSITÉ en ampères	RÉSISTANCE en ohms	TEMPS	INTENSITÉ en ampères	RÉSISTANCE en ohms
heures minutes			heures minutes		
0	0,67	0,0177	0	0,525	0,0399
1	0,66	0,0184	0,45	»	0,0309
1,28	0,65	0,0193	1,40	»	0,022
1,43	0,65	0,0213	2,5	»	0,021
2,5	0,645	0,0221	3,0	»	0,0199
2,40	0,635	0,0246	4,0	»	0,0194
3,10	0,625	0,0261	4,55	»	0,0191
3,23	0,620	0,0286			
3,50	0,60	0,0334			
4,43	0,35	0,0516			

Avec un élément Hagen pour télégraphes, les différentes valeurs de la résistance pendant la décharge poussée jusque 1,70 volt étaient celles exprimées par le tableau 59.

TABLEAU 59

DÉCHARGE		
TEMPS	INTENSITÉ en ampères	RÉSISTANCE en ohms
heures minutes		
0	1,5	0,0095
0,30	1,4	0,0098
1,5	1,4	0,0108
1,40	1,4	0,0126
2,0	1,3	0,0132
2,40	1,25	0,0163
3,5	1,1	0,0220

L'allure de la courbe, donnée par la figure 51, est semblable à celle de l'élément précédent.

Haagn a recherché l'influence des variations de concentration aux

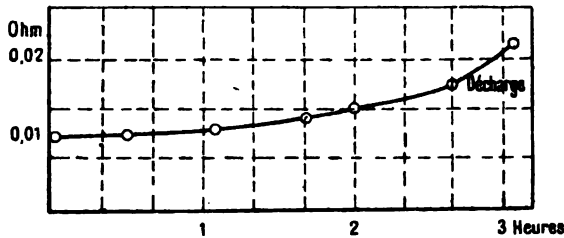


Fig. 51. — Variations de la résistance en décharge, d'après Haagn.

électrodes en effectuant sur le même élément des mesures comparatives de résistance intérieure après le même nombre d'ampères-heures débités, mais à des régimes différents. Il a trouvé ainsi les valeurs du tableau 60.

TABLEAU 60

DÉCHARGE RAPIDE (0,65 AMPÈRE)	DÉCHARGE LENTE (0,27 AMPÈRE)
ohm	ohm
0,0177	0,0165
0,0184	0,0171
0,0193	0,0181
0,0213	0,0206
0,0261	0,0251
0,0516	0,0475

valeurs qui montrent que la résistance est un peu plus faible dans le cas des décharges lentes, par suite d'une moindre baisse de la concentration.

Ce fait est facilement explicable par le rôle de la diffusion. Il est évident en effet que, pour un même nombre d'ampères-heures débités, la baisse de concentration de l'acide environnant la matière active doit être d'autant plus élevée que le temps de décharge a été moindre, puisque alors la diffusion agissant pendant un temps moindre, une plus petite quantité d'acide a passé de l'extérieur à l'intérieur des plaques.

Dolezalek et Gahl¹ ont obtenu, à l'aide de leur méthode ci-dessus décrite, les valeurs exprimées dans le tableau 61 suivant et qui se rapportent à un petit accumulateur composé de trois plaques : une positive à cadre empâté de matière active et deux négatives à grilles triangulaires également empâtées. La positive avait sur chaque côté une surface de matière active de $0^{\text{dm}^2},9$ et une surface totale, cadre compris, de $1^{\text{dm}^2},2$. Les négatives, un peu plus grandes, avaient une surface totale de $1^{\text{dm}^2},3$ sur chaque côté.

TABLEAU 61

DÉCHARGE A 2,5 AMP. — TEMPÉRATURE 20° C.

HEURES	MINUTES	RÉSISTANCE EN OHMS	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL en volts
0	»	0,0121	1,98
	15	0,0121	1,97
	30	0,0123	1,96
	45	0,0125	1,96
1	»	0,0129	1,945
	15	0,0134	1,935
	30	0,0141	1,92
	45	0,0148	1,90
2	»	0,0165	1,88
	15	0,0189	1,84
	25	0,0233	1,77

¹. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 429; 1901; — *Éclairage électrique*, t. XXVII, p. 69.

Ce résultat est exprimé également dans la figure 54, où la courbe I se rapporte à la variation de résistance et I' à celle de la différence de potentiel.

Comme précédemment, on remarque ici aussi une augmentation plus rapide de la résistance vers la fin de la décharge.

Répartition de la résistance intérieure. — L'accumulateur se composant de parties bien distinctes : électrolyte, supports, matière active, il est intéressant de rechercher quelle part de la résistance intérieure doit être attribuée à chacune d'elles.

1° *Electrolyte.* — D'après Fleming-Jenkin, les différentes valeurs de la résistivité des solutions d'acide sulfurique à différentes températures seraient données par le tableau 62, dans lequel les résistivités sont exprimées en ohms-centimètres.

TABLEAU 62

DENSITÉ à 15° C.	QUANTITÉ de H ² SO ⁴ en 0/0	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS C.							
		0	4	8	12	16	20	24	28
1,10	15	1,37	1,17	1,04	0,925	0,845	0,786	0,737	0,709
1,20	27	1,33	1,11	0,926	0,792	0,666	0,567	0,486	0,411
1,25	33	1,31	1,09	0,896	0,743	0,624	0,509	0,434	0,358
1,30	40	1,36	1,13	0,94	0,790	0,622	0,561	0,472	0,394
1,40	50	1,69	1,47	1,30	1,160	1,05	0,964	0,896	0,839
1,50	60	2,74	2,41	2,13	1,890	1,72	1,61	1,52	1,43
1,60	68	4,82	4,16	3,62	3,11	2,75	2,46	2,21	2,02
1,70	77	9,41	7,67	6,25	5,12	4,23	3,57	3,07	2,71

La résistivité diminue, comme on voit, avec la température. D'après F. Kohlrausch, la résistivité ρ_t à la température t s'exprimerait par la formule :

$$\rho_t = \rho_{18} [1 - \alpha (t - 18)],$$

ρ_{18} étant la résistivité à 18° C. Cette valeur, ainsi que celle du coefficient de température, est donnée par le tableau 63¹.

1. *Dictionnaire de Wurtz*, 2^e supplément, t. III, p. 3-8.

TABLEAU 63

QUANTITÉ DE H ² SO ₄ en 0/0	DENSITÉ	RÉSISTIVITÉ à 18° C. EN OHMS-CENTIMÈTRES	COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE α
1	»	21,990	0,0112
2,5	1,0161	9,249	0,0115
5	1,0331	4,833	0,0121
10	1,0673	2,574	0,0128
15	1,1036	1,855	0,0136
20	1,1414	1,544	0,0145
25	1,1807	1,406	0,0154
30	1,2207	1,365	0,0162
35	1,2625	1,392	0,0170
40	1,3056	1,483	0,0178
45	1,3508	1,636	0,0186
50	1,3984	1,866	0,0193
55	1,4487	2,204	0,0201
60	1,5019	2,705	0,0213
65	1,5577	3,466	0,0230
70	1,6146	4,679	0,0256
75	1,6734	6,639	0,0291
78	»	8,147	0,0323
80	1,7320	9,141	0,0349
81	»	9,577	0,0359
82	»	9,962	0,0365
83	»	10,210	0,0369
84	»	10,310	0,0369
85	1,7827	10,300	0,0365
86	»	10,180	0,0357
87	»	9,993	0,0349
88	»	9,775	0,0339
89	»	9,568	0,0330
90	1,8167	9,387	0,0320
91	»	9,230	0,0308
92	»	9,159	0,0295
93	»	9,213	0,0285
94	»	9,424	0,0280
95	1,8368	9,847	0,0279

Ces valeurs sont d'ailleurs exprimées par la courbe figure 52.

Elles montrent que la conductibilité est maxima vers la concentration 30 0/0. D'après Grotrian, la concentration donnant le maximum de conductibilité serait (tableau 64) :

TABLEAU 64

QUANTITÉ de H ₂ SO ₄ 0/0	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS C.
30,2	0
30,9	10
31,7	20
32,5	30
33,3	40
34,1	50
34,8	60
35,4	70

La diminution rapide de la résistance intérieure de l'acide sulfurique avec la température est importante à signaler. Au point de vue théorique, elle nous permettra d'expliquer différents phénomènes.

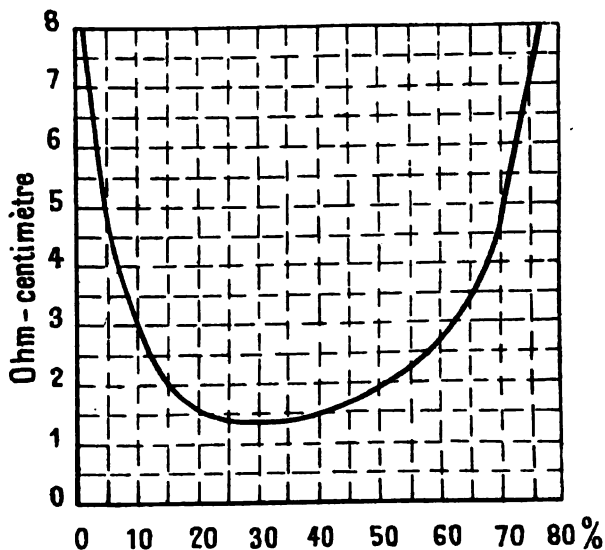


FIG. 52. — Courbe de résistivité des solutions d'acide sulfurique.

Les variations de la concentration de l'acide sulfurique qui se produisent, comme on sait, par suite des réactions chimiques en charge et en décharge, peuvent servir à expliquer en partie les variations de la résistance intérieure de l'accumulateur dans ses différents états.

Il y a lieu de remarquer à cet effet que les plus grandes variations de concentration se produisent non pas dans le liquide extérieur, mais dans l'acide qui imprègne la matière active. Ainsi par exemple, à la fin d'une décharge, on peut considérer que la concentration de l'acide autour de la matière active est tombée à une valeur très faible, la diffusion n'étant plus suffisante. Dans le calcul de la résistance intérieure, il y a donc lieu de faire intervenir deux termes : résistance du liquide extérieur (plus grande qu'à la fin de la charge) et résistance de l'acide des pores (résistance beaucoup plus grande qu'à la fin de la charge), dont la somme est évidemment plus grande que si on avait considéré tout l'acide avec une concentration moyenne.

Dolezalek¹ a d'ailleurs vérifié ce fait en mesurant la résistance intérieure d'un élément qui renfermait 800 centimètres cubes d'acide sulfurique de concentration 22,1 0/0, dans deux états différents : fin charge et après avoir utilisé 2,8 ampères-heures, la concentration étant alors descendue à 21 0/0. D'après les nombres de Kohlrausch, le rapport des résistivités des acides est égal à 1,02. Or le rapport des résistances de l'élément, mesurées dans ces deux états, est égal à 1,39, ce qui prouve bien l'augmentation de résistance plus grande au voisinage des électrodes.

2° *Electrodes*. — La résistance due aux électrodes se compose de la résistance du support et de celle de la matière active. Cette dernière est la plus importante ; cependant il n'y a pas, à notre connaissance, de mesures exactes de celle-ci. D'ailleurs, même en ne considérant que la matière active, il y aurait lieu de tenir compte non pas seulement de la résistance de la matière en elle-même (oxydes de plomb), mais aussi de celle des pores, qui sont remplis d'acide. On a vu dans quel sens peut varier cette dernière ; mais il n'y a pas de travaux relatifs à ces deux parties séparées, et il semble bien difficile de le faire. Tout ce qu'on sait, c'est que le sulfate de plomb formé pendant la décharge augmente la résistance due à la matière seule. Pour ces raisons, nous ne considérerons ici que la résistance due à l'électrode dans son ensemble.

Boccali a recherché quelle part de la résistance intérieure est à imputer à chacune des électrodes. Pour cela, il a monté chacune de celles-ci en regard d'une électrode de zinc. Le couple $Zn | PbO_2$ pouvait être déchargé directement ; sa force électromotrice atteignait

1. *Wied. Ann.*, t. LXV, p. 894-916 ; 1898.

2,6 volts ; par contre, pour décharger le couple Zn | Pb, il fallait envoyer un courant du plomb au zinc. Le tableau 65 indique les valeurs obtenues pour la résistance intérieure dans les deux cas.

TABLEAU 65

COUPLE Zn PbO ₂			COUPLE Zn Pb	
TEMPS	INTENSITÉ en ampères	RÉSISTANCE en ohms	TEMPS	RÉSISTANCE en ohms
heures minutes			heures minutes	
0,0	0,56	0,415	0,0	0,0390
1,0	0,55	0,416	0,5	0,0397
2,40	0,52	0,442	0,48	0,0483
5,0	0,41	0,251	1,0	0,0510
			1,40	0,0605

Boccali en conclut que c'est à l'électrode positive que réside la plus grande résistance.

Dolezalek et Gahl¹, par des mesures plus précises, arrivent à des conclusions différentes.

Pour déterminer la répartition de la résistance aux deux électrodes, ces auteurs emploient, lorsqu'il s'agit de mesures à circuit ouvert, une électrode intermédiaire. Ils préfèrent une électrode PbO₂ à une électrode Pb par suite de l'avantage qu'a la première de pouvoir être conservée à l'air.

En mesurant ainsi les résistances intérieures d'un élément composé d'une plaque positive à grande surface et d'une négative à grilles triangulaires, l'électrode intermédiaire étant semblable à la positive, on trouve pour l'élément fin charge : 1° contre la plaque à grande surface, 0,0174 ohm ; 2° contre la plaque à grilles triangulaires, 0,0189 ohm, à la température de 17° C. et pour une densité d'acide de 1,18.

Si on considère que les plaques positives ont une section de 135 centimètres carrés et la négative de 133 centimètres carrés, et que les distances sont de 1^{cm}, 4 entre les positives et 1^{cm}, 45 entre la positive et la négative, le calcul donne pour la résistance de la couche d'acide de densité 1,18, à la température de 18° C. : 1° contre

1. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 429; 1901 : — *Eclairage électrique*, t. XXVII, p. 69.

la plaque à grande surface, 0,0145 ohm ; 2° contre la plaque à grilles triangulaires, 0,0152 ohm.

Ces chiffres montrent que, pour l'accumulateur chargé, la résistance de l'acide forme la partie principale de la résistance totale. La résistance complémentaire a son siège dans la matière active, la résistance du support en plomb étant absolument négligeable, et aussi dans ce fait que les lignes de courant pénètrent dans les pores de la matière active, ce qui a pour conséquence de donner une distance réelle entre les plaques plus grande que la distance apparente ayant servi de base aux calculs.

L'élément précédent, monté à deux plaques, était ensuite déchargé à 4 ampères et la résistance à chaque électrode était mesurée de la même façon, en interrompant de temps en temps le courant et en faisant chaque fois la mesure cinq minutes environ après l'interruption.

Les valeurs obtenues sont exprimées par les courbes de la figure 53 qui montrent que la résistance de la positive croît considérablement, tandis que celle de la négative varie peu. Les courbes sont irrégulières parce que, comme on le verra plus loin, la résistance varie rapidement après l'interruption du courant et que les différentes mesures ne sont pas faites exactement à des moments correspondants.

Cette méthode de l'électrode intermédiaire ne pouvait pas servir à la mesure en circuit fermé, car, dans ce cas, l'électrode se serait chargée d'un côté et déchargée de l'autre. D'autre part, dans la disposition précédente, les plaques ne travaillaient que d'un côté, ce qui ne représente évidemment pas les conditions pratiques.

Les auteurs montent alors la plaque positive dont on veut déterminer les variations de résistance entre deux négatives de bien plus grande capacité, de même construction que ci-dessus. Comme les recherches précédentes ont montré que la résistance des négatives varie peu, en faisant encore moins travailler celles-ci, on peut négliger cette variation. Il suffit alors de mesurer la résistance d'un tel accumulateur pour obtenir les variations dues à la positive seule.

Dans la figure 54, on trouvera le résultat de telles mesures effectuées sur trois plaques de différents systèmes.

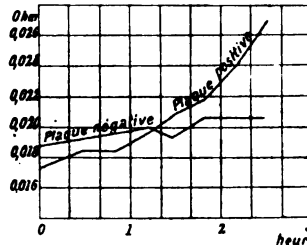


FIG. 53. — Résistance en décharge de la positive et de la négative.

I se rapporte à une plaque à cadre et matière empâtée; II, à une plaque à âme et matière empâtée, et III, à une plaque à grande surface.

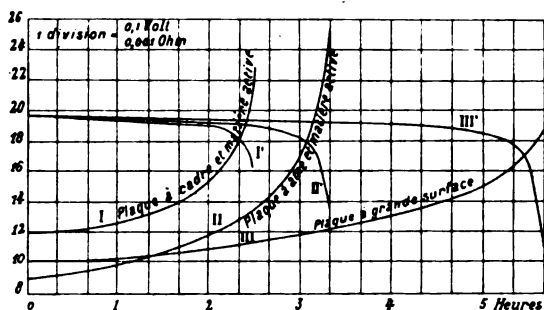


FIG. 54. — Résistance des positives de différents types.

Les courbes montrent très nettement la dépendance entre les résistances (I, II et III) et les différences de potentiel (I', II', III'). La chute de la tension correspond à une augmentation de la résistance intérieure. Les plaques II et III étaient déchargées à 3 ampères; la plaque I, plus petite, à 2,5 ampères seulement.

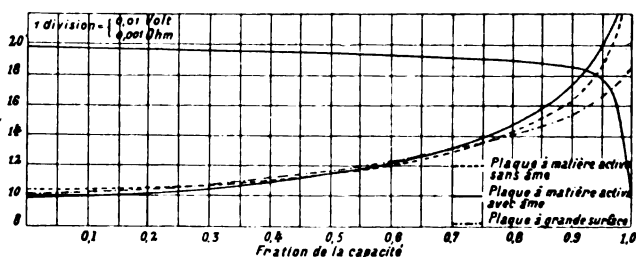


FIG. 55. — Résistance des positives de différents types.

Dans la figure 55, on a ramené les valeurs précédentes à égale grandeur de plaque, égal écartement et égale capacité. La capacité considérée ici se rapporte à la quantité d'électricité que peuvent fournir les éléments jusqu'à la différence de potentiel de 1 volt.

Ces dernières courbes indiquent qu'à égale intensité les résistances des plaques de constructions différentes diffèrent peu.

Dans la figure 56, les mesures ont été effectuées sur les mêmes plaques, à deux intensités différentes (3 ampères et 5,1 ampères). Dans les deux cas, l'augmentation de résistance (courbes A₁, B₁) correspond exactement à la diminution de la différence de potentiel

(courbes A₂, B₂). Comme dans le cas de la décharge plus rapide, la quantité d'électricité débitée est moindre, on peut conclure d'après les courbes que la résistance ne dépend pas seulement de cette quantité d'électricité, mais aussi de l'intensité du courant de décharge, les fortes intensités accélérant l'augmentation de résis-

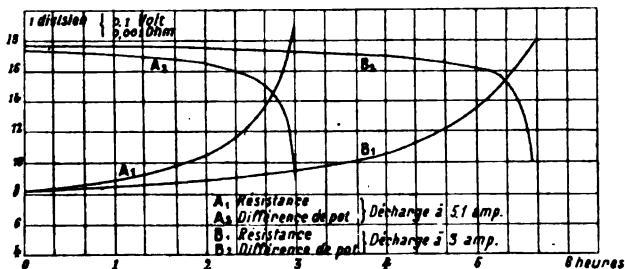


FIG. 56. — Influence de l'intensité sur la résistance.

lance, comme on l'a déjà vu d'après les travaux de Haagn. On peut expliquer ce fait théoriquement par une dilution plus grande de l'acide dans les plaques, quand l'intensité est plus élevée.

Si on coupe le courant fin décharge et qu'on mesure la variation de résistance d'un accumulateur immédiatement après l'interruption, on trouve, comme le montre la figure 57, une courbe tombant d'abord très rapidement, puis de plus en plus lentement jusqu'à égalisation complète des densités de l'acide des plaques et du liquide extérieur. La résistance fin décharge atteignait ici 0,0267 ohm. Après quatorze heures de repos, elle s'était abaissée à 0,0146 ohm, soit près de la moitié.

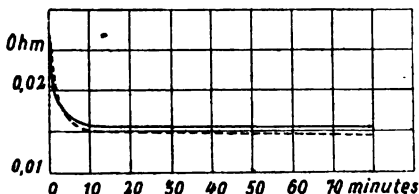


FIG. 57. — Variation de résistance d'un élément après la décharge.

Les auteurs démontrent que la diminution de la résistance est bien due dans ce cas à la diffusion : comme la conductibilité spécifique de l'acide sulfurique est, d'après F. Kohlrausch, une fonction linéaire jusqu'à la concentration 20 0/0, et que, d'autre part, la vitesse de diffusion peut être prise en première approximation proportionnelle à la différence de concentration entre le liquide imprégnant la matière active et le liquide extérieur, on peut représenter

la conductibilité C_t de l'accumulateur au temps t par l'équation :

$$C_t = C_m - \alpha e^{-\beta t},$$

C_m étant la conductibilité après rétablissement complet ($t = \infty$); α étant la différence $C_m - C_0$ entre la conductibilité finale et la conductibilité initiale; e , la base des logarithmes naturels, et β , une constante qui tient compte du coefficient de diffusion, de la section des pores, de l'épaisseur de la matière active, etc.

La résistance R_t au temps t aura par suite pour valeur :

$$R_t = \frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_m - \alpha e^{-\beta t}}.$$

Dans la figure 57, on a représenté par la courbe ponctuée les valeurs obtenues à l'aide de cette équation. Cette courbe diffère très peu de celle donnée par les mesures. On avait ici comme valeurs des différents facteurs $C_m = 68,5$; $\alpha = 31,1$; $\beta = 0,249$.

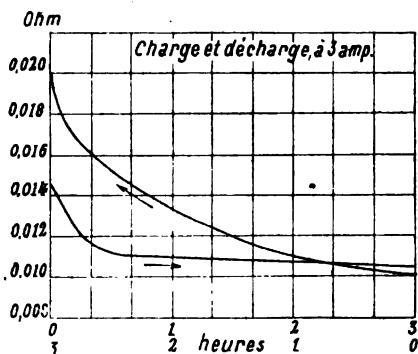


FIG. 58. — Variation de la résistance en charge et en décharge.

La variation de la résistance pendant la charge est donnée par la figure 58, qui se rapporte à la même positive que dans le cas précédent. Après décharge à 3 ampères, l'élément était isolé quatorze heures, puis chargé à la même intensité. Dans la figure, les chiffres supérieurs des abscisses se rapportent à la charge; les inférieurs, à la décharge.

Cette expérience réfute l'affirmation fréquemment soutenue d'une augmentation de la résistance à la fin de la charge, par suite du dégagement gazeux. La figure 58 montre bien une petite augmentation sur la résistance au commencement de la décharge, mais celle-ci est due à la sulfatation provoquée par le repos de quatorze heures.

Elle réfute également la thèse de Gladstone et Hibbert, qui admettent pour la résistance intérieure fin charge une valeur 5 fois plus grande que la valeur minima et qui expliquent ce fait par une augmentation à 50 0/0 H^2SO^4 de la concentration de l'acide impré-

nant les plaques. Ces auteurs admettent d'ailleurs aussi une diminution de résistance au début de la décharge de 0,0115 à 0,0038 ohm, qu'ils expliquent par une diminution à la concentration 30 0/0 H²SO⁴ de l'acide imprégnant les plaques.

Les résultats précédents se rapportent exclusivement aux plaques positives. Pour vérifier que les négatives ne variaient pas de résistance pendant les essais, Dolezalek et Gahl effectuaient l'expérience suivante : une positive à grande surface était montée entre les deux négatives; l'élément déchargé jusqu'à 1 volt donnait 16,6 ampères-heures et la résistance montait de 0,0102 à 0,0213 ohm. A ce moment la positive était remplacée par une semblable, et la décharge continuée pendant une demi-heure montrait une constance de tension et de résistance, cette dernière étant égale à 0,0116 ohm. La densité de l'acide diminuant pendant la décharge, la mesure indiquait pour la résistance d'un centimètre cube d'acide 1,39 pour l'acide initial et 1,58 pour l'acide final.

Comme les rapports $\frac{0,0102}{0,0116}$ et $\frac{1,39}{1,58}$ sont sensiblement égaux, on peut en déduire que les négatives n'ont pas varié de résistance pendant l'essai.

Des expériences entreprises pour mesurer la variation de résistance due aux négatives seules ont donné les résultats exprimés par la figure 59, dans laquelle les courbes I et I' se rapportent à la résistance et à la différence de potentiel d'une négative à cadre empâté de matière active, et II et II', aux mêmes variables d'une négative également empâtée, mais à âme. La première donne, comme on voit, une élévation plus rapide de la résistance fin décharge. Une plaque à grille donnerait une élévation moins rapide que la plaque à âme.

Dans tous les cas, cette augmentation ne survient que lorsque la tension aux bornes de l'élément est déjà très faible.

Des observations de Dolezalek et Gahl, on peut conclure que dans la pratique, où les décharges ne sont jamais poussées aussi loin, la

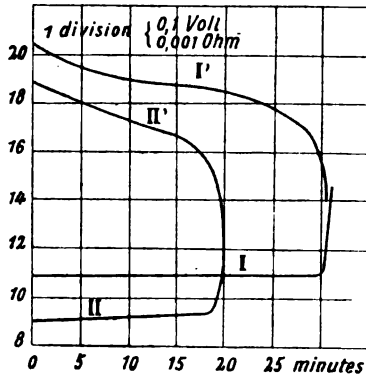


FIG. 59. — Résistance des négatives en décharge.

variation de résistance due aux positives est la plus importante.

Au point de vue pratique, on a cherché différentes formules permettant de calculer rapidement la résistance intérieure d'un accumulateur quelconque.

D'après Ayrton, on trouve approximativement la résistance intérieure d'un accumulateur en comptant 0,0015 ohm par décimètre carré de surface de plaques positives.

F. Loppé indique les formules suivantes pour la résistance des éléments :

$$R = \frac{2}{S} \text{ avec les plaques Planté}$$

et

$$R = \frac{0,008}{P} \text{ avec les plaques Faure,}$$

S étant la surface utile de toutes les plaques de l'élément, en décimètres carrés ;

P, le poids des électrodes en kilogrammes.

La surface S des électrodes d'un élément est :

$$S = 2(n - 1)s,$$

n étant le nombre de plaques, et s la surface utile d'une plaque.

Ces différentes formules ne peuvent évidemment qu'indiquer l'ordre de grandeur de la résistance intérieure, puisqu'elles ne tiennent pas compte des nombreux facteurs qui, comme nous venons de le voir, ont une très grande influence sur la valeur de celle-ci.

D'ailleurs, en pratique, on a peu souvent besoin de connaître la valeur exacte de la résistance intérieure, dont la mesure est toujours fort délicate. Ce qu'il importe le plus souvent de connaître, c'est la différence de potentiel (qui dépend de la résistance intérieure) dans les différents états de l'accumulateur ; cette dernière valeur se détermine très aisément, comme on le sait.

CHAPITRE VIII

DIFFÉRENCE DE POTENTIEL AUX BORNES DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Lorsqu'on mesure la différence de potentiel aux bornes d'un accumulateur, on la trouve essentiellement variable pendant les différents états de charge ou de décharge.

A la décharge à intensité constante, on constate pendant les premières minutes une baisse très rapide de la tension aux bornes ; c'est ce qu'on appelle le « coup de fouet » ; vient ensuite une période très longue (la plus importante de la décharge), pendant laquelle la tension ne diminue plus que très lentement. Une troisième période de baisse très brusque indique l'épuisement de l'élément ; cette partie se désigne sous le nom de « crochet » de la courbe. Elle se produit entre 1,90 et 1,70 volt, selon l'intensité.

La charge à intensité constante donne lieu à des phénomènes semblables, mais en sens inverse. C'est ainsi que, pendant les premières minutes, il se produit une augmentation rapide de la différence de potentiel. Celle-ci continue ensuite à s'accroître, mais beaucoup plus lentement jusqu'à la fin de la charge. A ce moment survient le dégagement gazeux, et la différence de potentiel croît brusquement jusqu'à la valeur 2,50 à 2,70 volts, dépendant de l'intensité du courant de charge.

On sait que, si on appelle E la force électromotrice, r la résistance intérieure, I l'intensité du courant, et e la différence de potentiel aux bornes, on a évidemment :

$$e = E + rI \text{ pendant la charge}$$

et

$$e = E - rI \text{ pendant la décharge.}$$

A intensité de charge ou de décharge constante, les variations de la différence de potentiel aux bornes pourront donc provenir, et de celles de la force électromotrice, et de celles de la résistance intérieure. Connaissant celles-ci, nous pouvons étudier celles-là.

Variations de la tension aux bornes pendant les divers états de charge et de décharge. — Dolezalek donne sur quelques points des explications un peu différentes de celles de Gladstone et Hibbert rela-

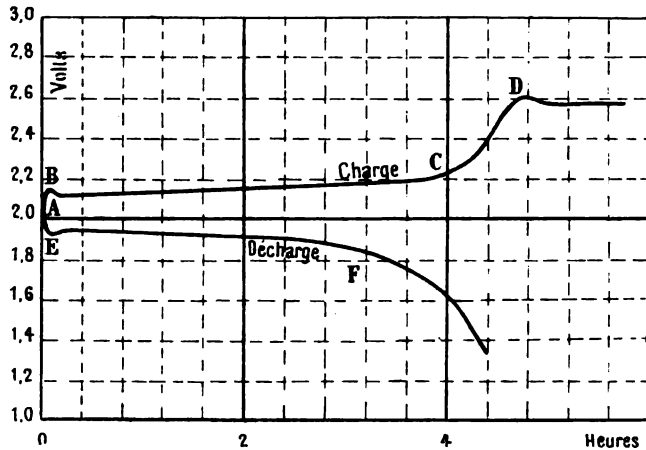


FIG. 60. — Différence de potentiel en charge et en décharge.

tivement aux variations de la force électromotrice aux différents états.

Il représente, par les courbes de la figure 60, les variations de la différence de potentiel aux bornes, pendant la charge et pendant la décharge.

En charge, l'augmentation initiale AB provient de la mise en liberté de H^2SO^4 , par suite de la décomposition du sulfate de plomb. Une petite diminution se fait sentir ensuite, due à une diminution de résistance intérieure causée par la décomposition du sulfate; cette baisse peut atteindre parfois quelques dixièmes de volt lorsque la sulfatation est profonde, ce qui se produit, par exemple, quand on laisse l'élément au repos à la fin d'une décharge. La lente montée BC provient de l'augmentation de la densité de l'acide, d'une pénétration plus profonde des lignes de courant dans la matière active, et d'une plus grande difficulté d'égalisation entre l'acide intérieur et l'acide extérieur.

Pour expliquer la partie CD pendant laquelle l'augmentation est très rapide, Nernst et Dolezalek¹ émettent l'hypothèse suivante: pendant la charge, l'acide se sature de sulfate de plomb. A la fin de la charge, le sulfate de plomb dissous est rapidement électrolysé, et alors la concentration des ions Pb^{++} diminue, ce qui a pour effet, comme on l'a vu, d'après l'équation

$$E = \frac{RT}{2} \log_{\text{nat}} \frac{C_p \cdot C_o}{[\text{Pb}^{++}] [\text{PbO}_2^-]}$$

de Liebenow, d'augmenter fortement la force électromotrice. Bientôt la concentration des ions Pb^{++} devient si faible que le travail de séparation ϵ_p est devenu égal à celui nécessité par la formation des bulles d'hydrogène gazeux à la surface du plomb. Dès cet instant ce ne sont plus les ions Pb^{++} , mais les ions H^+ , qui sont séparés. On tirerait des conclusions analogues de ce qui se passe à l'électrode positive.

A la fin de la charge, après le point D, on constate une légère diminution de quelques centièmes de volt, diminution qui peut provenir de ce que les bulles gazeuses agissent mécaniquement pour égaliser les concentrations d'acide intérieur et extérieur.

En suivant la courbe de décharge, on trouve d'abord une baisse brusque AE de la différence de potentiel, qui provient de ce que la formation de sulfate a produit une diminution de concentration de l'acide dans le voisinage immédiat de l'électrode. On constate ensuite quelquefois un minimum E qui peut être expliqué par la formation d'une solution sursaturée de sulfate de plomb; on sait, en effet, que la solubilité du sulfate de plomb baisse avec la dilution. La diminution de concentration d'acide autour de la matière active peut donc déterminer une sursaturation du sulfate de plomb et, par suite, une augmentation de la concentration des ions Pb^{++} , ce qui, d'après l'équation précédente de Liebenow, provoque une diminution de la force électromotrice.

La partie principale de la décharge se traduit par une baisse lente EF due à la diffusion de plus en plus difficile de l'acide extérieur vers l'intérieur de la plaque, et à une pénétration des lignes de courant dans la matière active. Cette baisse se produit d'ailleurs d'autant plus rapidement que l'intensité de décharge est élevée.

1. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, 1900.

L'allure de la courbe d'une décharge à intensité constante peut varier avec les conditions de la charge précédente.

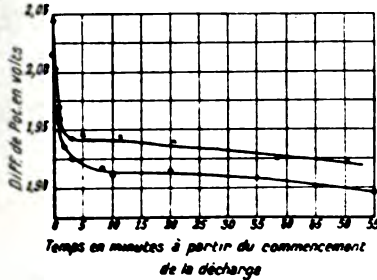


FIG. 61. — Courbes de décharge.

On doit, d'ailleurs, faire remarquer ici que la charge à potentiel constant, appliquée à un élément Tudor n° H L. A., se faisait à 2,508 volts et ne durait que quatre-vingt à quatre-vingt-dix minutes, l'intensité minima étant 10 ampères, tandis que la charge à intensité constante, effectuée à 20 ampères et arrêtée à 2,58 volts, durait de deux cents à deux cent vingt minutes.

Les temps de charge étant ainsi très différents, on peut évidemment expliquer la différence d'allure des courbes de décharge par une concentration plus élevée de l'acide dans les pores de la matière active quand la charge a eu lieu plus rapidement, la diffusion ayant eu moins d'action.

On constate également pour la même raison que la différence de potentiel à la décharge se maintient à des valeurs plus élevées, quand la

Cahen et Donaldson¹ ont constaté qu'après une charge à potentiel constant, la courbe de décharge d'un élément se maintient à des valeurs plus élevées qu'après une charge à intensité constante, ainsi qu'on le voit d'après la figure 61.

On doit, d'ailleurs, faire remar-

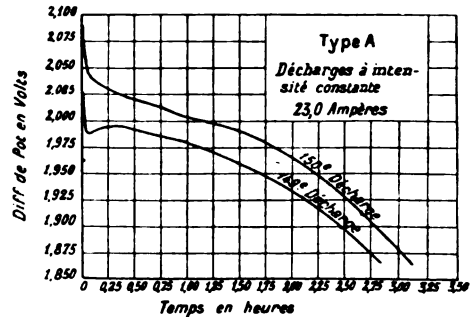


FIG. 62. — Courbes de décharge.

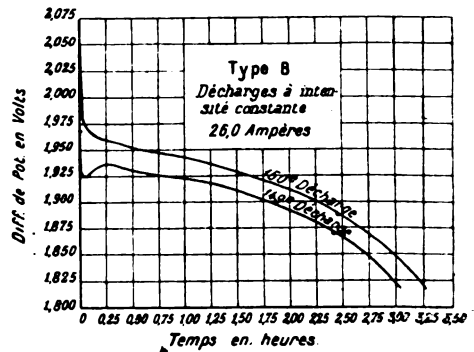


FIG. 63. — Courbes de décharge.

1. Travaux de l'Association Britannique; — *Éclairage électrique*, t. XVIII, p. 506.

décharge suit immédiatement la charge, que lorsqu'il y a un intervalle de repos assez long entre les deux. C'est ce qu'indiquent nettement les figures 62 et 63, dans lesquelles la 149^e décharge suivait la charge après quatorze heures d'isolement, tandis que la 130^e décharge avait lieu quelques minutes seulement après la charge.

Dans ces deux figures, qui se rapportent à des expériences de C. Heim ¹, A est un élément à positives Planté et négatives Faure; B, un élément à positives et négatives Faure.

Comme on le voit, dans le cas où il y a une pause assez longue entre la charge et la décharge, la différence de potentiel descend d'abord rapidement pour remonter ensuite à un second maximum. On a vu que Dolezalek attribue cette partie de la courbe à la production d'une solution sursaturée de sulfate de plomb. C. Heim donne une explication différente des allures des courbes dans les deux cas. Après le repos de quatorze heures à la fin de la charge, il y a sensiblement égalisation entre les concentrations extérieure et intérieure des plaques. Comme il se forme, dès le début de la décharge, de l'eau dans les pores de la matière active, la force électromotrice diminue d'abord. Mais, par suite de l'effet Joule, et peut-être aussi par la chaleur de dilution de l'acide sulfurique, la température s'élève dans les pores, et il en résulte une diminution de la résistance intérieure, et par suite un relèvement de la différence de potentiel. Quand la décharge suit immédiatement la charge, la force électromotrice est plus élevée par suite d'une plus haute concentration dans les pores de la matière active. Au début de la décharge, la force électromotrice baisse vite; mais, comme la température de l'élément est plus élevée que précédemment, il n'y a pas de variation sensible de la température dans les pores, et la différence de potentiel baisse constamment.

Variations de la tension anodique et de la tension cathodique. — Franz Streintz ² a cherché à se rendre compte de l'influence de chacune des électrodes sur la variation de la tension aux bornes d'un accumulateur en charge et en décharge. Il se servit pour cela d'une électrode supplémentaire en zinc amalgamé et trouva la courbe de décharge due à la positive très peu variable, tandis que celle donnée par la négative montait très rapidement.

1. *Elektrotech. Zeitschr.*, t. XXI, n^o 14 à 25; 1900; — *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 435.

2. *Annales de Wiedmann*, n^o 11, p. 344; 1889.

C'était évidemment là un cas tout particulier, car on verra plus loin que, le plus généralement, c'est l'inverse qui se passe, puisque c'est le plus souvent la positive qui limite la capacité d'un élément.

Pendant la charge, Streintz trouve pour la positive une courbe qui croît peu à peu pendant qu'à

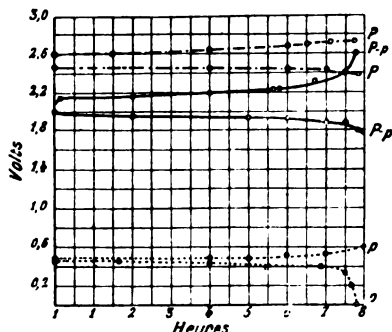


FIG. 64. — Tensions anodique et cathodique mesurées avec l'électrode-zinc.

la négative la variation est très faible au début et qu'ensuite la courbe reste constante.

La figure 64' montre d'ailleurs l'allure des courbes ainsi obtenues sur un petit élément Tudor.

Ici la lame de zinc était placée dans un récipient se trouvant à l'extérieur de l'élément, et rempli d'une solution de sulfate de zinc. Ce récipient

était mis en communication avec l'électrolyte par l'intermédiaire d'un tube recourbé rempli de la solution de sulfate de zinc et fermé à ses deux extrémités par du papier parcheminé.

Dans la figure, les courbes P se rapportent à l'électrode positive, p à l'électrode négative et P — p à la différence de potentiel aux bornes de l'élément. En charge, c'est la courbe supérieure de P qu'il faut considérer, tandis que c'est la courbe inférieure pour p; pendant la charge, le potentiel de l'électrode négative se rapproche, en effet, de celui du zinc. En décharge, au contraire, il faut considérer la courbe inférieure de P et la courbe supérieure² de p.

Avec une électrode supplémentaire en cadmium, on obtiendrait pour P et p des courbes semblables, mais avec des ordonnées un peu inférieures d'une même quantité. le potentiel du cadmium se rapprochant davantage du plomb spongieux que celui du zinc.

Nous avons déterminé les courbes de variation de potentiel à

1. *Éclairage électrique*, t. XVIII, p. 449.

2. On peut reconnaître ici que, pendant la décharge, c'est la négative qui limite la capacité, son potentiel ayant varié de

$$0,6 - 0,5 = 0,1 \text{ volt,}$$

tandis que la positive n'est pas encore à son crochet. On remarque aussi que la charge n'a pas été terminée et que le potentiel de la négative n'a pas atteint la valeur constante due au dégagement d'hydrogène, pendant que celui de la positive n'a pas présenté non plus son accroissement final.

chaque électrode, en nous servant de l'électrode supplémentaire en plomb spongieux libre dans le liquide. Dans la figure 65, on trouvera rassemblées les courbes de décharge relatives à un même élément, mais renfermant des acides de concentrations différentes, les indices 1, 2, 3, 4, 5 et 6 se rapportant respectivement aux concentrations 14, 18, 22, 26, 30, 34° B.

Les courbes supérieures indiquent les variations de potentiel des positives pendant la décharge, et les courbes inférieures les variations correspondantes des négatives. Dans le cas particulier étudié ici (positives et négatives genre Faure au début de leur fonctionnement), la chute de différence de potentiel aux bornes de l'élément provient dans tous les cas des positives, les négatives étant encore loin de leur crochet. Les négatives conservent pendant tout le cours de la décharge un potentiel beaucoup plus constant que les positives ;

en revanche le crochet se produit beaucoup plus rapidement quand la décharge a été poussée suffisamment loin, ce qui a été fait dans une expérience où la négative 5, placée entre des positives à plus grande capacité, donnait la partie pointillée 55' comme courbe terminale de la négative.

Dans la figure 66, nous avons représenté le cas d'un élément qui avait déjà effectué un très grand nombre de décharges, et dont les positives en plomb doux avaient augmenté de capacité, tandis que celle des négatives avait fortement diminué.

Alors qu'au début du fonctionnement l'allure de la décharge des négatives était donnée par la courbe pointillée presque parallèle à

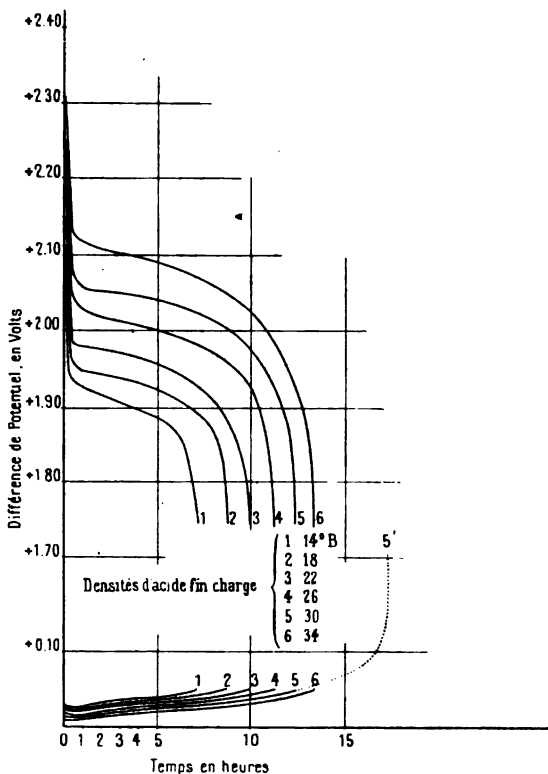


FIG. 65. — Tensions anodique et cathodique mesurées avec l'électrode supplémentaire en plomb spongieux.

l'axe des x , après un long service, la tension cathodique (due aux négatives) croît beaucoup plus rapidement dès le début, et le crochet se fait moins brusquement, comme le montre la courbe $e -$.

On peut remarquer, d'après la figure 65, que, pendant la décharge, les courbes dues aux positives diffèrent considérablement plus que celles dues aux négatives, dans le cas de concentrations différentes d'acide.

Ce phénomène peut être expliqué par ce fait que, dans le premier

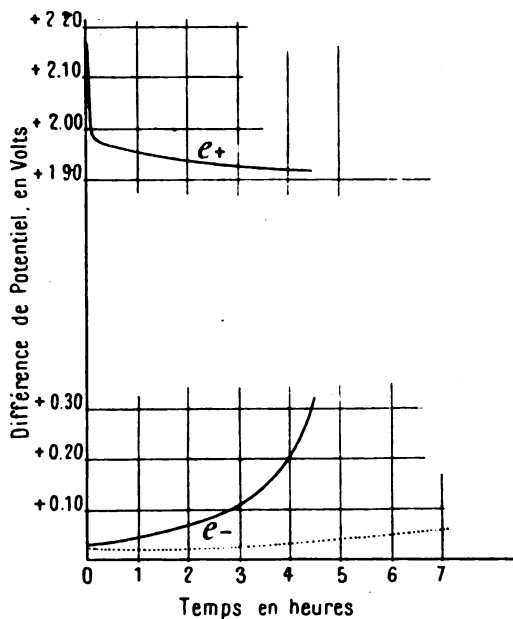


Fig. 66. — Courbes de variation de la tension cathodique en décharge.

cas, on mesure le couple $Pb | PbO_2$, qui varie, comme on sait, avec la concentration. Dans le second cas, c'est le couple $Pb | Pb$, dont la valeur reste toujours nulle, quelle que soit la concentration. Les petites différences observées ici sont dues aux variations de la résistance intérieure.

Pendant la charge, on obtient les courbes représentées en figure 67, qui se rapportent aux mêmes éléments soumis à la même intensité et aux mêmes concentrations que dans la figure 65.

Ainsi qu'on le voit, la tension anodique finale est d'autant plus élevée que la concentration de l'acide est plus forte ; c'est l'inverse

qui a lieu avec les négatives, de telle sorte que la différence de

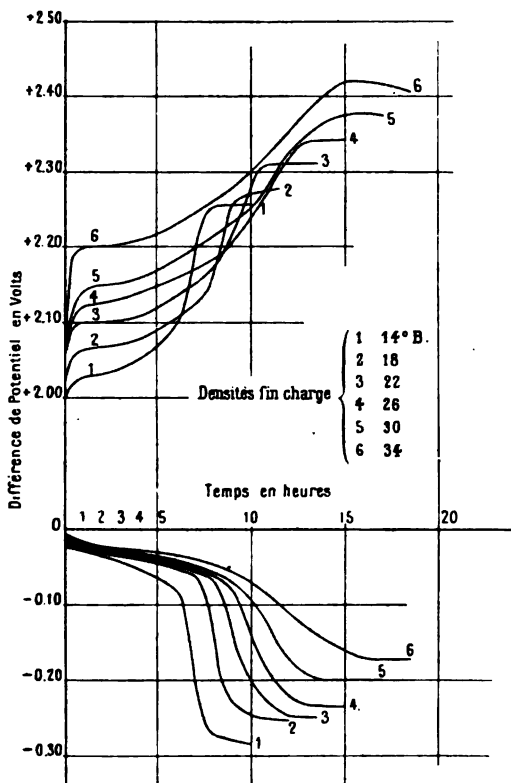


Fig. 67. — Tensions anodique et cathodique mesurées avec l'électrode supplémentaire en plomb spongieux.

potentiel finale aux bornes varie très peu avec la concentration. On a ici les valeurs suivantes (tableau 66) :

TABLEAU 66

CONCENTRATION en DEGRÉS BAUMÉ	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL FINALE, EN VOLTS		
	AUX POSITIVES	AUX NÉGATIVES	AUX BORNES
14	2,255	0,285	2,54
18	2,28	0,255	2,535
22	2,31	0,245	2,555
26	2,34	0,235	2,575
30	2,375	0,20	2,575
34	2,405	0,17	2,575

Dans leur première partie, les courbes des négatives sont très voisines, pendant que celles des positives sont très différentes, pour la même raison qui a été indiquée à propos des courbes de décharge.

Les valeurs obtenues pour la tension cathodique à la fin de la charge montrent que la surélévation de tension que nécessite le dégagement d'hydrogène est d'autant plus faible que la concentration de l'acide est élevée. De telle sorte que, pour un acide suffi-

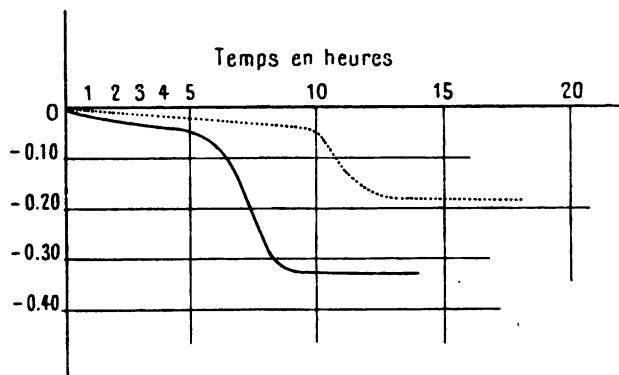


FIG. 68. — Courbes de variation de la tension cathodique en charge.

samment concentré, il ne doit plus y avoir décharge des ions Pb^{++} sur la négative, avec production de plomb-métal, c'est-à-dire réduction du sulfate de plomb, mais décharge immédiate des ions H^+ . C'est là le même fait que nous exprimons, d'autre part, en parlant de l'augmentation des actions locales à la négative, lorsque croît la concentration de l'acide sulfurique.

La figure 68 montre les courbes de charge relatives aux deux mêmes négatives dont les courbes de décharge sont données en figure 66. On constate ici que la tension finale correspondant au dégagement d'hydrogène est plus élevée pour la négative en service depuis très longtemps (courbe en trait plein) que pour la même négative neuve (courbe pointillée), dans les mêmes conditions d'intensité de charge et de densité de courant, fait qui peut très bien être attribué à une diminution de porosité et à une augmentation de résistance intérieure.

U. Schoop¹ a étudié, avec l'électrode supplémentaire au mercure, l'allure des courbes de décharge due aux positives et aux négatives.

1. *Zeitschr. f. Elektrotechnik*, t. XIX, p. 102; 25 février 1900; — *Éclairage électrique*, t. XXIV, p. 62.

Dans ce cas, pour une force électromotrice de l'élément égale à 2 volts, on a pour la force électromotrice du couple : plaque positive | électrode supplémentaire, la valeur 1,05 volt, la première formant l'électrode positive ; et pour celle du couple : plaque négative | électrode supplémentaire, la valeur 0,95 volt, l'électrode positive étant constituée ici par cette dernière. On obtiendra donc les différences de potentiel aux bornes de l'élément en ajoutant les valeurs des deux lectures.

$$1,05 + 0,95 = 2,00 \text{ volts.}$$

U. Schoop a étudié comparativement les courbes de décharge de plaques à grille (genre Faure) et de plaques à grande surface (genre Planté).

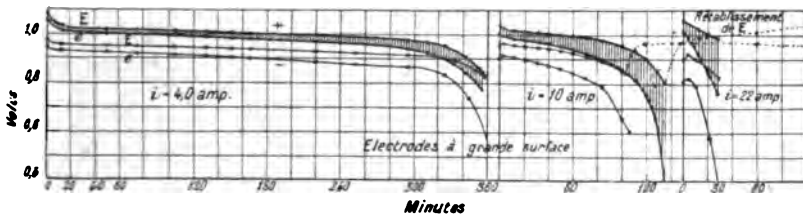


FIG. 69. — Tensions anodique et cathodique en décharge, mesurées avec l'électrode supplémentaire au mercure.

La figure 69 se rapporte aux plaques à grande surface ; elle indique les variations de force électromotrice E et de différence de potentiel e pour la positive et la négative, avec trois intensités différentes de décharge. Pour le régime faible, le crochet des deux plaques survient

1. Les constantes de ces plaques étaient les suivantes :

	POSITIVE	NÉGATIVE	POSITIVE	NÉGATIVE
	A GRANDE SURFACE	A GRANDE SURFACE	A GRILLE	A GRILLE
Poids des plaques formées et séchées à l'air (queues comprises), en grammes...	2396	2328	1250	1160
Poids des plaques non formées (sans queues), en gr.	2050	2050	1130	1130
Surface de contact avec l'acide, en décim. carrés...	34,6	34,6	5,4	5,4
Surface plane avec l'acide, en décimètres carrés.....	5,75	5,75	5,4	5,4
Épaisseur des plaques, en millimètres.....	11	11	6	6

Les plaques à grille étaient du type Hagen. La densité de l'acide employé était 1.17.

en même temps. En élevant le régime, celui de la cathode se produit le premier. La figure 70 indique la même variation pour les plaques à grilles empâtées; au régime faible, le crochet de la positive survient le premier; c'est l'inverse qui se produit au régime élevé.

Mugdan¹ a déterminé les variations de potentiel aux deux électrodes pendant la charge et la décharge.

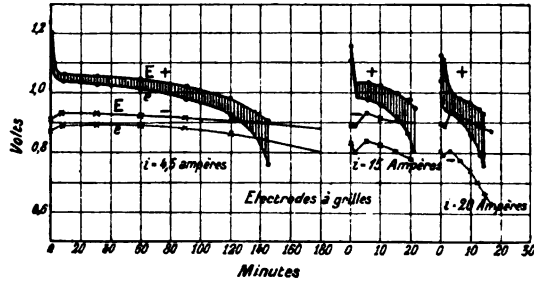


FIG. 70. — Tensions anodique et cathodique en décharge, mesurées avec l'électrode supplémentaire au mercure.

On a vu, à propos de la théorie osmotique (p. 150), que la variation de la force électromotrice avec la concentration doit être environ 1,4 fois plus grande à la positive qu'à la négative.

Il en résulte que si, pendant la décharge, la concentration de l'acide diminue également aux deux plaques, le potentiel de la positive doit varier 1,4 fois plus rapidement que celui de la négative.

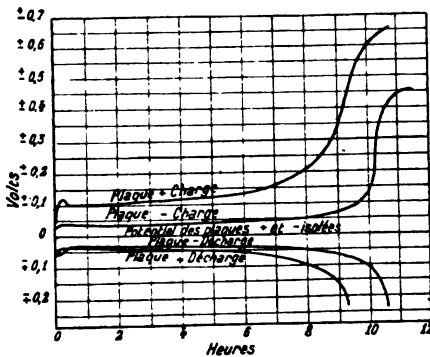


FIG. 71. — Tensions anodique et cathodique en charge et en décharge.

Les variations de potentiel de la positive et de la négative pour une décharge et une charge lentes. Les deux plaques considérées ici

1. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. XXIII, p. 320; 1899; — *Éclairage électrique*, 28 avril 1900; p. 155.

étaient des plaques à grilles de mêmes dimensions et renfermant la même quantité de Pb dans la matière active; elles étaient montées dans deux éléments placés en série et comparées comme potentiel, la positive avec une positive non traversée par le courant et la négative avec une négative également isolée.

La quantité d'électrolyte était suffisante pour qu'il n'y ait pas de variation sensible dans sa densité pendant la décharge. Les intensités de charge et de décharge étaient égales.

Les courbes de la négative restent symétriques par rapport à l'axe des abscisses; pour la positive, la courbe de charge s'éloigne plus que celle de décharge.

Avant la fin de la charge de la positive, à 0,15 volt environ, commence la décharge des ions SO^1 avec dégagement d'oxygène.

On peut constater aussi ici que la capacité de la positive est plus faible que celle de la négative.

Mugdan représente par l'équation

$$x = B \log \frac{p}{(p - Ay)}$$

la forme logarithmique des courbes de décharge, x étant la chute de potentiel au temps y sur le potentiel initial; $(p - Ay)$ exprime la concentration dans les plaques, en appelant p la concentration extérieure, y le temps de déchargé et A une constante dépendant du type de plaque et de l'intensité du courant.

Sur la tension de polarisation de l'acide sulfurique. — On sait que, lorsqu'on opère l'électrolyse, en présence de deux électrodes inattaquables par l'électrolyte, on constate, après suppression du courant, qu'il règne aux bornes de la cuve électrolytique une tension qu'on appelle la tension de polarisation.

Pour qu'il y ait électrolyse, il faut que la tension appliquée soit plus grande que la tension de polarisation. D'autre part, lorsqu'il y a en solution différents anions et différents cathions, pour qu'il y ait électrolyse, il suffit que la tension appliquée soit suffisante pour mettre en liberté à la fois l'un des cathions et l'un des anions présents dans l'électrolyte. Le Blanc¹, qui a établi ces principes, a aussi donné les valeurs de tension de la polarisation² relatives à différents acides, sels et bases.

1. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XII, p. 97.

2. Voir la *Théorie des ions et l'Electrolyse*, p. 120, HOLLARD.

Nernst¹ a mesuré les tensions anodiques et cathodiques de différents ions. Ces valeurs, que l'on trouvera dans le tableau 67, sont très intéressantes à examiner ici.

TABLEAU 67

CATHIONS	TENSIONS CATHODIQUES EN VOLTS	ANIONS	TENSIONS ANODIQUES EN VOLTS
Ag ⁺	- 0,78	I ⁻	0,52
Cu ⁺⁺	- 0,34	Br ⁻	0,94
H ⁺	0,0	O ⁻	1,08
Pb ⁺⁺	+ 0,17	Cl ⁻	1,31
Cd ⁺⁺	+ 0,38	OH ⁻	1,68
Zn ⁺⁺	+ 0,74	SO ⁰	1,9
		HSO ⁰	2,6

Elles se rapportent à des concentrations normales, c'est-à-dire renfermant $\frac{P}{n}$ grammes par litre, P étant le poids de la molécule-gramme de l'élément et n sa valence.

On voit que, pour séparer l'hydrogène dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, il faut une tension égale à :

$$1,9 + 0 = 1,9 \text{ volt,}$$

tandis que, pour séparer le plomb, il faut 0,17 volt en plus, et pour le zinc 0,74 volt en plus. D'après ce que nous avons dit plus haut, il devrait être impossible de séparer le plomb à la cathode pendant la charge de l'accumulateur au plomb et encore moins le zinc dans l'accumulateur au zinc.

L'explication de cette anomalie a été donnée par Nernst et vérifiée par Caspari². Elle provient de ce fait que le travail nécessaire pour la formation des bulles d'hydrogène à la surface d'un métal augmente d'autant plus que le métal considéré a une faible capacité d'occlusion, ce qui est le cas du plomb. En somme, la production d'hydrogène à la surface d'un métal ordinaire n'est pas réversible ; elle exige une surélévation de tension variable avec chaque métal.

1. *Berl. Ber.*, t. XXX, p. 4547; 1897; — *la Théorie des ions*, p. 123, Hollard.

2. *Zeitschr. physical. Chemie*, t. XXX, p. 89; 1899.

Les chiffres donnés par Nernst et Glaser se rapportent au platine. Ces auteurs constituaient un circuit formé par un galvanomètre très sensible, la cuve électrolytique et une force électromotrice variable. Dans la cuve plongeaient les deux électrodes, dont l'une était un fil

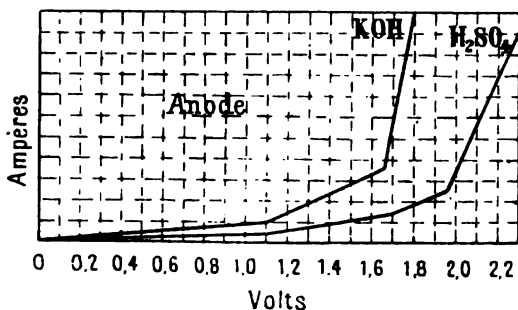


FIG. 72. — Courbes de polarisation anodique.

de platine dont la pointe seule émergeait d'un tube de verre, tandis que l'autre était une grande lame de platine. Dans ces conditions,

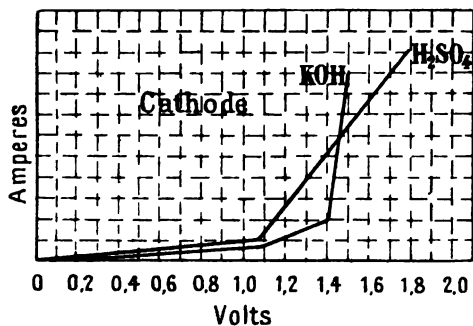


FIG. 73. — Courbes de polarisation cathodique.

l'intensité du courant dépend surtout de la tension de polarisation à la pointe de platine. Le dégagement d'un gaz ou la précipitation d'un métal à cette pointe se font alors sentir par une brusque variation de l'intensité. La tension de polarisation sur la grande lame influe peu sur l'intensité. C'est ainsi que Nernst et Glaser obtinrent les courbes (fig. 72 et 73) relatives à la tension de polarisation anodique et cathodique de l'acide sulfurique en comparaison avec la potasse. Dans les deux cas, on obtient à la cathode un premier coude à 1,08 volt relatif à la mise en liberté de l'hydrogène, le coude étant plus prononcé

avec l'acide sulfurique, qui renferme plus d'ions \bar{H}^+ que la potasse. Celle-ci donne un coude très prononcé à 1,40 volt, point qui correspond à la mise en liberté du potassium.

A l'anode, le premier coude, à 1,08 volt, correspond aux ions \bar{O} . Il est peu prononcé avec l'acide sulfurique, qui renferme ces ions en très petit nombre. Vers 1,68 volt, le deuxième coude correspond aux ions \bar{OH} , très nombreux dans la potasse et plus nombreux que les ions \bar{O} dans l'acide sulfurique. Enfin, pour ce dernier, on obtient un troisième point vers 1,95 volt; ce sont alors les ions \bar{SO}^+ qui se déchargent.

Dans l'accumulateur au plomb, la tension nécessaire pour séparer à la fois les ions \bar{SO}^+ à l'anode et les ions Pb^+ à la cathode est, d'après les chiffres de Nernst,

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

en supposant la concentration normale, soit :

$$\frac{98}{2} = 49 \text{ gr. H}^2\text{SO}^4 \text{ par litre.}$$

A la fin de la charge, lorsque se séparent les ions H^+ , une surélévation de tension est nécessaire, cette surélévation pouvant varier, en général, de 0,10 à 0,30 volt, selon la concentration de l'acide, et augmentant, comme nous l'avons vu d'après la figure 67, lorsque la concentration diminue.

Étude de la partie initiale de la courbe de décharge. — On a vu que la courbe de décharge peut présenter dans certains cas, au début, un minimum. Celui-ci cependant n'existe pas toujours et ne présente pas toujours la même forme.

U. Schoop¹ a récemment déterminé expérimentalement les conditions de cette baisse initiale de tension². En pratique, on a, en effet,

1. *Centralblatt f. Accumulatoren-, Elementen- und Accumobilienkunde*, t. III, p. 93 et 109; 1902; — *Eclairage électrique*, t. XXXII, p. 142.

2. Cet auteur a expérimenté sur un élément à trois plaques (deux négatives et une positive) du type à grille, empâtées mécaniquement. L'élément était rempli d'acide de densité 1,17. Après dix décharges et charges, une série d'essais était effectuée pendant laquelle l'élément était déchargé 30 fois au régime d'une heure (22,8 ampères). Les principaux facteurs étaient notés et on déterminait la variation de la tension ainsi que celle de la force électromotrice par la méthode d'interruption de courant. Pendant les cinq premières minutes, on faisait une détermination toutes les trente secondes, puis toutes les cinq minutes.

souvent besoin de connaître celle-ci pour définir la capacité pratiquement utilisable lorsqu'on limite cette capacité quand la tension aux bornes a baissé d'une proportion déterminée (en général on admet une baisse de tension d'environ 10 0/0 de la valeur initiale).

En effectuant les mesures à l'aide de l'électrode supplémentaire au mercure, U. Schoop a reconnu que l'inconstance de la tension au commencement de la décharge provient principalement des plaques négatives. Une petite baisse survient bien aussi fréquemment aux positives; mais cette baisse, provenant du rôle de la diffusion, posséderait, en général, d'après cet auteur, un autre caractère que celle des négatives.

Pour les lentes décharges, la poche initiale de la courbe est à peine remarquable, et cette courbe prend une valeur plus élevée que dans le cas de décharges rapides, car alors l'appauvrissement de l'acide à l'intérieur des plaques survient plus lentement que dans ce dernier cas.

Ce phénomène se présente lorsque, après une charge lente, on effectue immédiatement une décharge à intensité élevée. Avec un intervalle de repos croissant entre la charge et la décharge, la poche de la courbe disparaît de plus en plus rapidement.

Les courbes *e* de la figure 74 montrent l'influence du repos après une charge normale; la décharge était effectuée à 22,8 ampères après quinze heures de repos; la température de l'acide était 19° C., et la densité de l'acide 1,205.

Les courbes *a* se rapportent à une décharge normale en une heure; après charge à 5 ampères, l'élément était déchargé immédiatement à 22,8 ampères, la température de l'acide étant 20° C. et la densité 1,200.

Dans les courbes *b*, la décharge, au même régime que précédemment, suivait immédiatement une charge à 20 ampères poussée jusqu'au dégagement abondant de gaz.

Après une décharge lente, en trente heures, poussée jusqu'à 1,70 volt, on chargeait à 24 ampères, puis on déchargeait immédia-

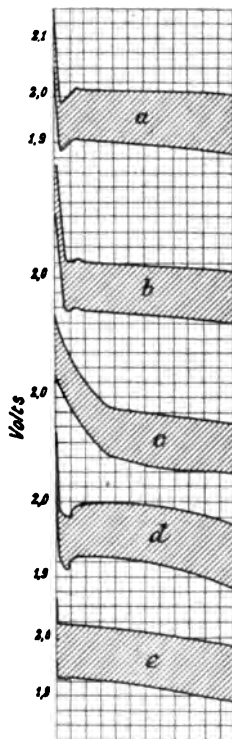


Fig. 74. — Force électromotrice et différence de potentiel au début de la décharge.

tement à 22,8 ampères, et on obtenait ainsi les courbes *c*, à la température d'acide 25° C. et la densité d'acide 1,150.

Dans les expériences (courbe *d*), la charge avait lieu à 5 ampères seulement, et elle était suivie immédiatement d'une décharge à 22,8 ampères; la température de l'acide était 15° C.

Dans tous les cas, la courbe de la force électromotrice (courbe supérieure) est parallèle à celle de la différence de potentiel (courbe inférieure).

La courbe *c* se distingue de toutes les autres par ce fait que la tension ne baisse pas en quelques secondes à la valeur de 1,93 volt, mais se maintient, au début, à des valeurs plus élevées. A la charge précédente effectuée à 23 ampères jusqu'à violent dégagement gazeux, on constatait que la densité de l'acide à la fin ne s'élevait qu'à 1,15, malgré la quantité d'électricité chargée qui correspondait à la décharge. On pouvait en conclure qu'une assez grande quantité d'acide sulfurique était restée combinée à l'intérieur des plaques. Cette densité plus faible expliquait aussi que la tension moyenne était ici inférieure à celle des autres cas.

La courbe *d* est la plus expressive de toutes; elle montre une poche plus arrondie que celle de *a*; son minimum est atteint en deux minutes. La température de l'acide était 15° C. au début de la décharge.

En expérimentant sur un élément renfermant deux positives et une négative, l'auteur obtenait les mêmes résultats.

De ces expériences on peut conclure que la formation du minimum initial de la courbe et la forme de la poche ainsi obtenue dépendent des facteurs suivants :

- 1° Intensité de la charge précédente ;
- 2° Durée de l'intervalle de repos entre la charge et la décharge ;
- 3° Densité et température de l'acide ;
- 4° Intensité du courant de décharge.

Lorsqu'on interrompt la décharge et qu'après un long repos déterminé on continue cette décharge à l'intensité initiale, on ne remarque, dans aucun cas la nouvelle formation d'un minimum à la courbe.

L'auteur a comparé également les courbes obtenues avec des plaques d'épaisseurs différentes. A cet effet, il a essayé des éléments composés d'une négative entre deux positives (pour l'étude des négatives) et d'une positive entre deux négatives (pour l'étude des positives), ces plaques étant d'épaisseurs variables : 2, 3, 4, 5, 7, 8 millimètres. Il a trouvé ainsi que la poche initiale de la courbe est d'au-

tant plus accentuée et dure d'autant plus longtemps que l'épaisseur est plus grande.

Les courbes des figures 75 et 76 indiquent les résultats obtenus, les plaques ayant comme dimensions en surface, 180×130 millimètres, et l'intensité de décharge étant égale à 13 ampères. La limite pratique de la décharge est représentée dans chaque cas par le trait interponctué. On voit que, au début, la tension aux bornes et la force électromotrice n'atteignent leur valeur normale (correspondante à la densité présente de l'acide) qu'après un temps d'autant plus long que la plaque est plus épaisse : ainsi la plaque de 8 millimètres

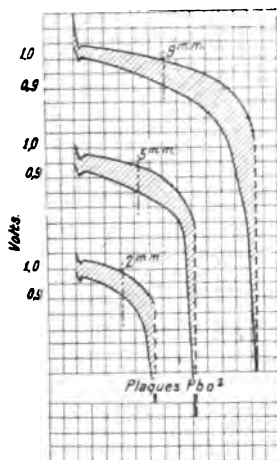


FIG. 75. — Tension initiale pour des plaques d'épaisseur différente.

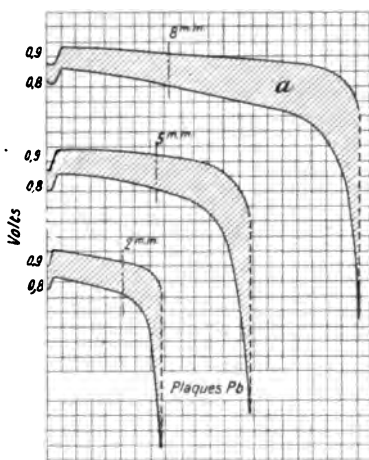


FIG. 76. — Tension initiale pour des plaques d'épaisseur différente.

exige cinq minutes, tandis qu'il ne faut que deux minutes pour celle de 2 millimètres d'épaisseur.

Ce dernier fait montre déjà qu'il s'agit ici d'un phénomène de diffusion. Comme, d'autre part, les courbes de tension aux bornes et de force électromotrice sont absolument parallèles, sauf dans le dernier tiers de la décharge, U. Schoop en conclut que la baisse initiale de tension doit être expliquée non par une variation de résistance intérieure, mais bien par une variation de la force électromotrice¹.

1. La méthode de l'interruption de courant, employée par U. Schoop, ne nous paraît cependant pas suffisamment précise, étant donnée la variation rapide de la force électromotrice après ouverture du circuit, pour qu'on puisse déduire de ces expériences qu'il ne peut pas y avoir, en même temps qu'une variation de force électromotrice, également une variation de résistance intérieure pendant cette période instable du début.

Pour cette raison, il combat l'hypothèse de Heim, qui donne comme cause de la poche initiale la variation de température dans les pores de la matière active, variation qui influencerait non sur la force électromotrice, mais sur la résistance intérieure.

Antérieurement, U. Schoop avait expliqué¹ ce phénomène en admettant que l'hydrogène occlus crée non seulement une diminution de surface, mais encore qu'en s'oxydant en eau il produit une dilution de l'électrolyte, cause de la baisse de force électromotrice. Quand l'hydrogène a disparu, en même temps qu'une plus grande surface de plomb spongieux devient intéressée dans les réactions, la diffusion ramène dans la matière de l'acide plus concentré, et la force électromotrice remonte.

Mais cette hypothèse ne satisfait plus cet auteur, car elle n'explique pas le même phénomène au début de la charge; aussi se rallie-t-il à l'explication donnée par Dolezalek qui admet, comme on a vu, la production d'une solution sursaturée de sulfate de plomb, cause de la baisse momentanée de force électromotrice. Une preuve de l'influence d'une diffusion de la solution de sulfate de plomb est donnée par l'instabilité plus grande de la courbe de décharge au début, lorsque la charge précédente a été effectuée à faible intensité et qu'il n'y a pas d'intervalle entre la charge et la décharge. Le fait que la poche de la courbe ne se produit pas toujours ne serait pas explicable par l'action de la diffusion de l'acide, car dans le cas de décharge rapide la diffusion est toujours vive, tandis que la formation d'une solution concentrée ou saturée de sulfate de plomb dépend d'autres circonstances.

Variation de la différence de potentiel avec l'intensité. — Si la force électromotrice et la résistance intérieure possédaient, pour un état bien déterminé de charge ou de décharge, une valeur constante, il serait possible de calculer d'après la formule :

$$e = E \pm rI,$$

la différence de potentiel aux bornes en fonction de l'intensité. Malheureusement il n'en est pas ainsi et, pour un état bien déterminé de l'élément, la force électromotrice notamment varie avec l'intensité. Même en appliquant celle-ci pendant un temps aussi court que possible, le temps d'une mesure, quelques secondes par exemple, on trouve que

¹ *Zeitschr. f. Elektrotechnik*, t. XIX, p. 102, 1900; — *Éclairage électrique*, t. XXIV, p. 62.

la force électromotrice a momentanément varié dans le sens du courant, augmentant pour un courant de charge et diminuant pour un courant de décharge. La résistance intérieure variant également, c'est à l'expérience seule qu'on doit s'adresser pour avoir la variation de la tension aux bornes en fonction de l'intensité.

L'étude de celle-ci, pour un courant instantané (s'il est permis d'appeler ainsi un courant maintenu pendant deux à trois secondes), a été effectuée par U. Schoop.

U. Schoop¹ a déterminé la variation de tension aux bornes d'un accumulateur pour des intensités de décharge croissant jusqu'au court-circuit. Les intensités étaient maintenues pendant une très courte durée, deux à trois secondes, et les forces électromotrices déterminées par la méthode de l'interruption de courant. Afin de mesurer la chute de tension correspondant respectivement à chacune des électrodes positive et négative, il était fait usage ici de l'électrode supplémentaire au sulfate mercurieux.

Les résultats de ces expériences sont nettement exprimés par les courbes (*fig.* 77 à 82). Les figures 77, 78 et 79, de gauche, se rapportent à des plaques constituées par une seule pastille encadrée². Les figures 80, 81 et 82, de droite, sont relatives aux plaques à grille³.

Dans la figure 77, on a tracé les courbes de variation de la force électromotrice E et de la différence de potentiel e aux bornes de l'élément, en fonction de l'intensité du courant de décharge. Les figures inférieures donnent respectivement les mêmes valeurs pour l'électrode positive et pour l'électrode négative. Dans tous les cas, les courbes en traits pleins affectées de l'indice 1 se rapportent à l'élément à l'état chargé, et celles en traits ponctués affectées de l'indice 2, à l'élément déchargé après un débit de trois heures à l'intensité normale de 25 ampères (pour l'élément à plaques composées d'une seule pastille encadrée).

Pour les deux types de plaques étudiées, on remarque que la chute

¹ *Centralblatt f. Accumulatoren- und Elementenkunde*, t. II, p. 157; — *Eclairage électrique*, t. XXIX, p. 98.

² L'élément était composé de deux positives de 13 millimètres d'épaisseur et de trois négatives de 9 millimètres d'épaisseur; le poids total de l'élément atteignait 13 kilogrammes. La densité de l'acide était 1,18.

³ L'élément renfermait trois positives et quatre négatives de dimensions : hauteur, 200 millimètres; largeur, 125 millimètres; épaisseur, 3 millimètres. Le poids total de l'élément était égal à 5 kilogrammes. La densité de l'acide était 1,18.

de tension, en fonction de l'intensité, est considérablement plus élevée à la négative qu'à la positive. En revanche, la force électromotrice reste beaucoup plus constante à la négative qu'à la positive¹.

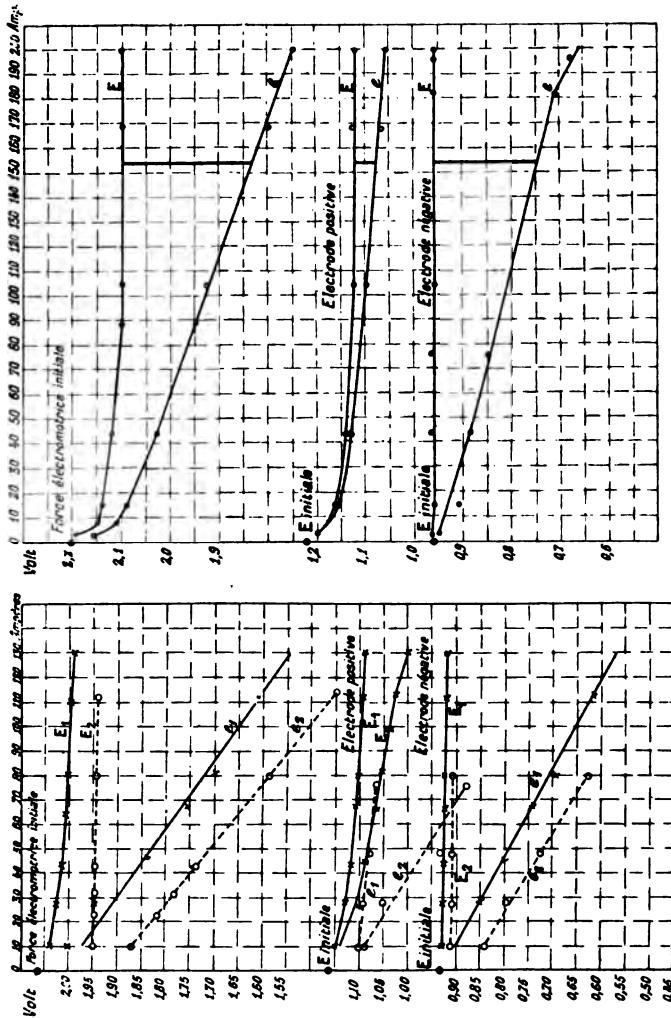


FIG. 77, 78, 79, 80, 81 et 82. — Courbes de variation de la tension avec l'intensité de décharge.

Ce phénomène peut paraître singulier, puisqu'on sait que la porosité de la négative est plus grande que celle de la positive

1. Ce fait est explicable, comme nous l'avons déjà vu, par la migration des ions SO_4 , qui se fait vers la négative pendant la décharge et vers la positive pendant la charge, de telle sorte que, dans les pores de la négative, la concentration reste beaucoup plus constante que dans ceux de la positive.

Comme, d'autre part, la résistance intérieure, qui est très petite, ne peut l'expliquer, U. Schoop émet la supposition qu'à l'électrode positive l'épuisement provient du manque d'acide à l'intérieur de la plaque; tandis qu'à la négative il est déterminé principalement par la nature physique et la quantité du plomb spongieux actif.

En pratique, ce ne sont pas les valeurs instantanées qui sont les plus intéressantes, car, en général, l'application du courant dure un temps plus ou moins long, pendant lequel il y a variation et de la force électromotrice et de la résistance intérieure, de telle sorte que l'on doit considérer ici la variation de la différence de potentiel moyenne en fonction d'une intensité constante pour un temps bien déterminé, ou encore inversement la variation de l'intensité moyenne en fonction d'une tension constante appliquée aux bornes de l'élément pour ce même temps.

Deux problèmes différents se présentent alors, selon qu'il s'agit d'un temps correspondant, soit à une décharge ou à une charge complète, soit encore à une décharge ou à une charge partielle. Le premier cas répond à l'utilisation la plus courante des accumulateurs; dans le second, c'est le fonctionnement des batteries-tampon qui est à considérer.

Nous avons déterminé, pour des décharges et charges complètes, la valeur des différences de potentiel moyennes pour un même élément déchargeant à des densités de courant différentes ($d = 0,5$ à $2,5$ ampères par décimètre carré), et fonctionnant dans des acides de concentrations différentes (14 à 34° B. ¹).

Le tableau 68 contient les principales mesures intéressantes de ces essais. Dans tous les cas, la capacité était limitée ici par les positives. Les colonnes 3, 4 et 5 de ce tableau indiquent comment, pour

1. Dans ces essais, il était fait usage d'éléments du type Faure. Les plaques positives étaient constituées par des quadrillages en plomb antimonieux, à augets empâtés; les plaques négatives étaient du type à pastilles.

On choisissait six éléments absolument semblables et donnant la même capacité dans les mêmes conditions d'intensité de courant, de concentration d'acide, de température, etc., puis on réglait dans chacun d'eux la concentration aux six valeurs, 14, 18, 22, 26, 30 et 34° B. Après quelques décharges destinées à éliminer l'influence des états antérieurs, on effectuait les décharges aux différents régimes, en arrêtant à 1,70 volt aux bornes pour les densités 0,5, 0,75 et 1,25 ampère : dm^2 et à 1,60 volt aux bornes pour la densité 2,5 amp. : dm^2 . Toutes les charges étaient effectuées au régime normal 0,5 amp. : dm^2 . Les différences de potentiel étaient mesurées à l'aide de l'électrode supplémentaire en plomb spongieux. On appliquait, pour le rendement en quantité, la valeur 0,90. Rappelons ici que la surface apparente de plaques est égale à $2nhl$, en appelant n le nombre de positives de hauteur h et de largeur l .

TABLEAU 68

CONCENTRATION de l'acide en degrés Baumé (prise fu charge)	DÉCHARGE				CHARGE				RAPPORT $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$	RENDEMENT EN ÉNERGIE correspondant à un rendement en quantité $p = 0.90$	
	DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm ² de surface apparente	TEMPS DE CHARGE en heures	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL moyenne en volts		DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm ² de surface apparente	TEMPS DE CHARGE en heures	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL moyenne en volts				
			aux positives	aux négatives			aux positives	aux négatives			
14	0,5	7,20	1,894	0,034	1,860	8,00	2,089	-0,080	2,160	0,861	0,775
18	—	8,75	1,920	0,034	1,886	9,75	2,114	-0,071	2,185	0,863	0,777
22	—	9,90	1,950	0,028	1,922	11,00	2,153	-0,067	2,220	0,866	0,779
26	—	11,20	1,986	0,026	1,960	12,50	2,182	-0,072	2,254	0,869	0,782
30	—	12,40	2,016	0,023	1,993	13,80	2,215	-0,068	2,283	0,872	0,785
34	—	13,35	2,054	0,024	2,030	14,80	2,269	-0,061	2,330	0,874	0,784
14	0,75	4,05	1,888	0,050	1,838	6,75	2,094	-0,081	2,175	0,845	0,760
18	—	5,05	1,914	0,044	1,870	8,40	2,121	-0,071	2,192	0,853	0,768
22	—	5,80	1,933	0,045	1,888	9,65	2,148	-0,076	2,224	0,849	0,764
26	—	6,65	1,973	0,040	1,933	11,10	2,180	-0,077	2,257	0,856	0,770
30	—	7,35	2,001	0,038	1,963	12,25	2,227	-0,074	2,301	0,853	0,768
34	—	8,35	2,030	0,039	1,991	13,90	2,264	-0,063	2,327	0,856	0,770
14	1,25	1,87	1,871	0,069	1,802	5,19	2,111	-0,101	2,212	0,815	0,733
18	—	2,42	1,904	0,064	1,840	6,72	2,122	-0,075	2,197	0,837	0,753
22	—	2,87	1,928	0,069	1,859	7,97	2,163	-0,083	2,246	0,828	0,747
26	—	3,43	1,961	0,060	1,901	9,52	2,198	-0,086	2,284	0,832	0,749
30	—	3,87	1,991	0,059	1,932	10,75	2,234	-0,074	2,298	0,841	0,757
34	—	4,20	2,026	0,058	1,968	11,66	2,266	-0,071	2,337	0,842	0,758
14	2,50	0,62	1,815	0,114	1,701	3,47	2,101	-0,097	2,198	0,774	0,697
18	—	0,86	1,847	0,113	1,734	4,76	2,132	-0,081	2,203	0,787	0,708
22	—	1,05	1,867	0,102	1,765	5,83	2,146	-0,064	2,210	0,798	0,718
26	—	1,40	1,899	0,101	1,798	7,77	2,184	-0,067	2,251	0,799	0,719
30	—	1,60	1,926	0,100	1,826	8,88	2,208	-0,069	2,277	0,802	0,722
34	—	1,75	1,960	0,103	1,857	9,71	2,251	-0,071	2,322	0,800	0,721

la même densité de courant de décharge, la différence de potentiel moyenne croît aux positives et décroît aux négatives, avec la concentration ; la différence de potentiel moyenne aux bornes est donnée

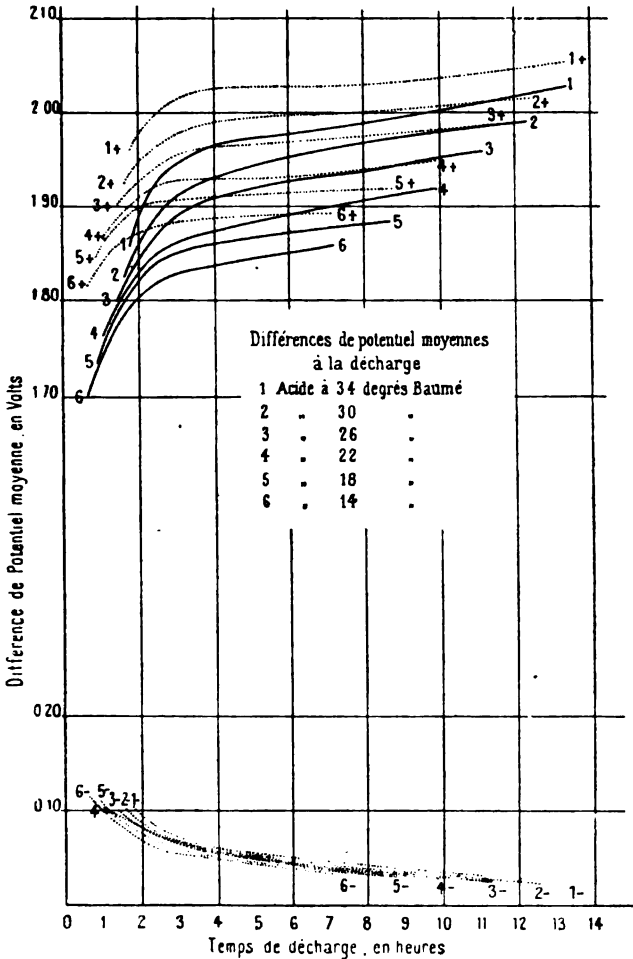


FIG. 83. — Courbes des tensions moyennes à la décharge.

par la différence des deux précédentes valeurs. Les colonnes 9, 10 et 11 se rapportent à la charge, les différences de potentiel moyennes aux négatives étant précédées du signe —, les différences de potentiel moyennes aux bornes (colonne 11) sont, en valeur absolue, la somme des valeurs données par les colonnes 9 et 10.

Dans la figure 83, nous avons tracé, d'après les expériences pré-

cédentes, les courbes de variation de la différence de potentiel moyenne en fonction du temps de décharge pour les différentes concentrations. Les courbes en trait plein sont relatives à la tension aux bornes de l'élément, celles en traits pointillés affectées de l'indice + ou - indiquent la variation de tension anodique ou cathodique dans le cas où on fait usage de l'électrode supplémentaire-plomb spongieux.

Le tableau 68 nous avait montré que la tension moyenne aux bornes est, pour la même densité de courant de décharge, d'autant plus élevée que la concentration de l'acide est elle-même plus élevée. Les courbes nous indiquent qu'il en est encore ainsi lorsqu'on rapporte la variation, non à la densité de courant, mais au temps de décharge. La tension anodique suit la même loi.

En ce qui concerne la tension moyenne cathodique, on trouve que sa variation en fonction de la concentration est assez faible; mais, tandis que le tableau indique pour les concentrations faibles une tension positive supérieure (ce qui signifie que c'est dans le cas des concentrations faibles que la tension cathodique agit le plus fortement pour faire baisser la tension aux bornes), d'après les courbes, au contraire, on constate que cette tension cathodique moyenne est plus élevée pour les fortes concentrations, à égalité de temps de décharge.

Cette anomalie apparente s'explique aisément si on tient compte de ce fait que, à égalité de temps de décharge, l'intensité et, par suite, la quantité d'électricité débitées sont plus élevées lorsque la concentration augmente¹. Il est assez naturel, dans ces conditions, que la tension cathodique moyenne s'élève avec la concentration, la plus grande capacité débitée agissant à la fois sur la force électromotrice et surtout sur la résistance intérieure pour augmenter la différence de potentiel moyenne entre la négative en décharge et la négative témoin au repos.

Les expériences précédentes sont relatives à des décharges et charges complètes. Il convient d'étudier maintenant la variation de tension en fonction de l'intensité dans le cas où ces opérations ne sont que partielles, comme il arrive dans le fonctionnement des batteries-tampon.

Pour la déterminer, nous avons soumis un élément² à des périodes

1. On se rappellera que, dans toutes ces expériences, la capacité était limitée par les positives.

2. L'élément d'essai était du type Faure : positives à augets empâtés, négatives à pastilles. Concentration de l'acide, 29° B.

de décharge et de charge de temps égaux et d'intensités croissantes.

On verra plus loin qu'il n'est pas indifférent d'effectuer ces mesures à n'importe quel état de décharge et de charge. Le tableau 120 de la page 363 nous montrera que les positions fin charge ou fin décharge sont instables.

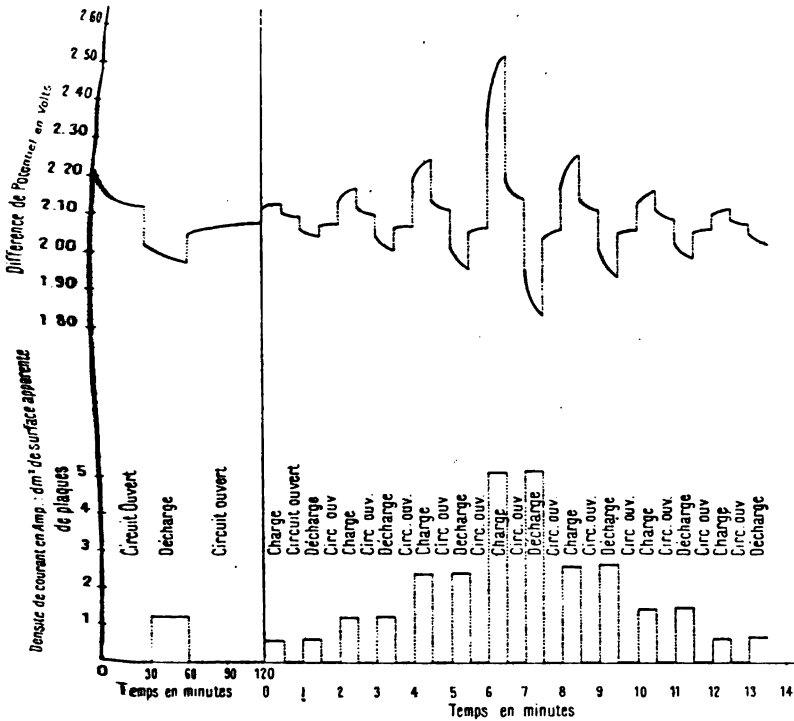


FIG. 84. — Variation de la différence de potentiel avec l'intensité (périodes successives de charge et de décharge).

Afin d'effectuer les mesures dans la partie stable, l'élément était dans la position de décharge et environ à 1/6 de celle-ci. La figure 84 indique d'ailleurs clairement la marche des essais.

En prenant la valeur moyenne des différences de potentiel pendant chacune des périodes de trente secondes, on peut tracer la courbe de variation des différences de potentiel et forces électromotrices en fonc-

tion de la densité de courant, et on obtient ainsi les courbes¹ de la figure 85.

Ces courbes peuvent être sensiblement considérées comme des droites dans les limites ordinaires de l'intensité. Extrapolées vers l'intensité nulle, les courbes e et E aboutissent aux mêmes points, ce qui est évident; mais il paraît y avoir entre le point neutre de charge et celui de décharge une petite différence (environ 0,015 volt)

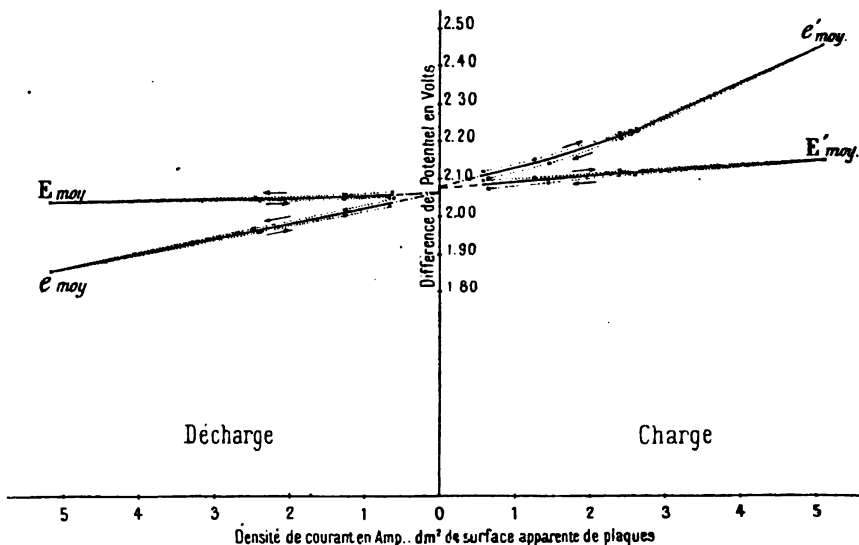


FIG. 85. — Courbes caractéristiques d'un accumulateur.

qui représente une zone d'instabilité de la force électromotrice, différente, même pour de très faibles intensités, entre l'état charge et l'état décharge.

Nous avons représenté en pointillé les valeurs obtenues dans les deux sens du cycle parcouru, et en trait plein les valeurs moyennes. Les différences proviennent du fait que, dans la série d'expériences

1. Ces courbes peuvent servir de caractéristiques pour les accumulateurs de batteries-tampon. Elles n'ont évidemment de signification que si on indique le temps des périodes successives, qui est ici égal à trente secondes. Elles donnent aussi l'indication précieuse de l'intensité moyenne, pendant la période considérée, que peut débiter ou charger l'accumulateur soumis à une différence de potentiel constante. Dans le cas particulier donné ici comme exemple, on pourrait conclure des courbes que, soumis à une différence de potentiel constante de 2,26 volts, l'élément chargerait à une densité de courant moyenne de 3 amp. : dm² pendant une période de trente secondes.

représentée par la figure 84, dans le sens des intensités croissantes, une charge suit toujours une décharge d'intensité plus faible, ce qui donne pour la force électromotrice et, par suite, pour la différence de potentiel, une valeur plus élevée que dans le sens des intensités décroissantes, dans lequel une charge suit toujours une décharge d'intensité plus élevée. La moyenne donne évidemment la valeur exacte.

La variation de la tension aux bornes en fonction de l'intensité est également dépendante de la concentration. On trouvera cette dépendance dans le tableau de la page 366 relatif à des décharges et charges partielles à intensités variables et pour les concentrations différentes 10, 29 et 40° B.

Variation de l'intensité de courant lorsque la différence de potentiel est maintenue constante. — Si, au lieu de charger à intensité constante, on maintient aux bornes de l'élément une différence de potentiel U constante, l'intensité du courant varie évidemment en fonction de la force électromotrice E et de la résistance intérieure r , d'après la loi connue :

$$I = \frac{U - E}{r}.$$

Les variations de la force électromotrice et de la résistance intérieure pendant la charge permettent d'expliquer l'allure de la courbe de charge à potentiel constant.

Les courbes des figures 86 et 87, déterminées par A.-A. Cahen et J.-M. Donaldson¹, montrent les variations de l'intensité pendant une charge à potentiel constant d'un élément Tudor². On voit que le courant, très élevé au début, tombe ensuite très rapidement pendant environ la moitié du temps de charge, par suite de l'augmentation de la force électromotrice; la courbe baisse ensuite de moins en moins rapidement pour tendre à devenir asymptotique à l'axe des temps.

1. *Travaux de l'Association Britannique*, 1899; — *Éclairage électrique*, t. XVIII, p. 505.

2. Cet élément, du type n° II L. A., se composait de deux positives et de trois négatives. Ses constantes étaient les suivantes :

Capacité en ampères-heures.....	140	120	108
Intensité correspondante en ampères.....	14	24	36

Les charges au potentiel constant 2,508 volts suivaient des décharges à 36 ampères poussées jusque 1,815 volt. La densité d'acide fin charge était de 1,173.

Ces auteurs ont constaté aussi pendant la plupart des expériences que, tout à fait au début de la charge, le courant croît pendant quelques instants avant de descendre rapidement. En étudiant avec

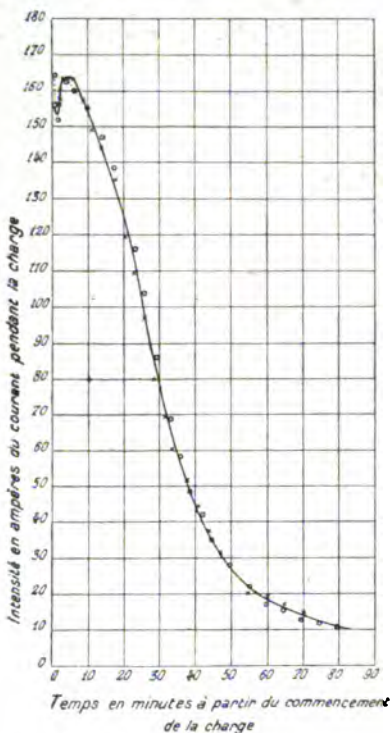


FIG. 86. — Courbe de charge à potentiel constant.

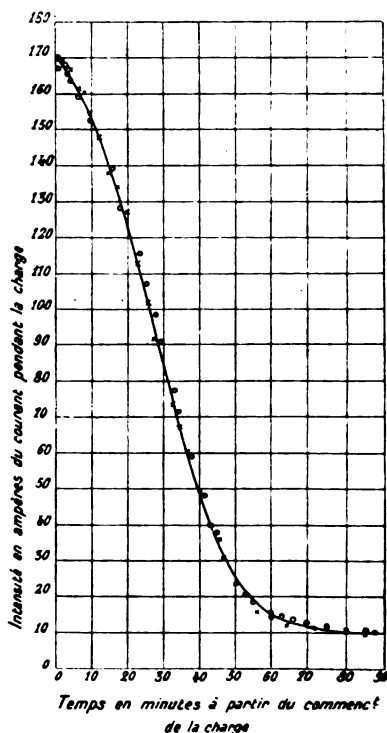


FIG. 87. — Courbe de charge à potentiel constant.

soin les premières minutes de charge et en faisant de très fréquentes lectures pendant cette première période, ils obtinrent l'allure initiale représentée à plus grande échelle en figure 88, qui indique qu'il se produit d'abord une première baisse rapide de l'intensité, puis que celle-ci remonte pour atteindre un deuxième maximum avant de baisser normalement. Cahen et Donaldson attribuent ce phénomène à un dégagement de l'hydrogène en quantité supérieure à celle nécessaire pour la réduction du sulfate, d'où il doit résulter soit une augmentation de résistance, soit une augmentation de la force électromotrice, causes de la baisse initiale de l'intensité. Ceci est une pure hypothèse que les auteurs n'ont pas réussi à vérifier en insufflant de l'air dans le liquide de façon à expulser l'hydrogène pendant

la charge. L'allure des courbes n'était pas modifiée par cette opération dont ils attribuent l'insuccès à l'insuffisance des jets d'air employés.

C. Heim¹, qui a fait aussi de nombreuses expériences sur la charge à potentiel constant, a constaté également le deuxième maximum de la courbe d'intensité; mais il l'explique d'une tout autre façon. Dès les premiers instants de la charge, la force électromotrice augmentant rapidement, il en résulte une baisse brusque d'intensité. Pour expliquer le second maximum de la courbe, l'auteur fait intervenir l'influence de la température et de la résistance intérieure. Il admet que, dans les premiers instants de la charge, la concentration dans les pores de la matière active dépasse 30 0/0, qui est le point de conductibilité maxima, et que l'augmentation de résistance intérieure agit avec l'augmentation de la force électromotrice pour faire baisser l'intensité.

La résistance intérieure de l'élément résidant surtout dans les canaux étroits de la matière active, c'est donc en cet endroit principalement que l'effet Joule doit avoir le plus d'importance. Or, par suite de la haute densité de courant du début, il peut résulter une rapide élévation de température en ces points. Si on considère alors que la conductibilité de l'acide s'élève d'au moins 1,6 0/0 par degré C., on peut s'expliquer, avec l'auteur, que le relèvement de l'intensité provient de cette diminution de la résistance intérieure. Celle-ci est d'ailleurs bientôt compensée par l'augmentation lente de la force électromotrice, et la courbe d'intensité baisse ensuite progressivement.

Cette hypothèse explique que le second maximum se produit d'autant plus rapidement que la différence de potentiel et par suite l'intensité de charge sont élevées et aussi que les épaisseurs de matière active sont plus faibles, car alors l'égalisation de la concentration et

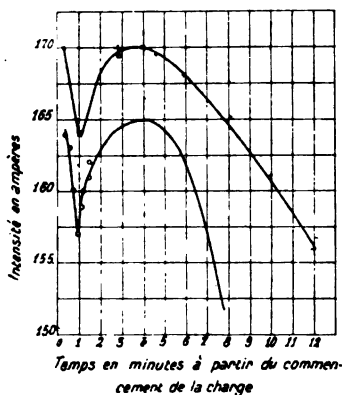


FIG. 88. — Partie initiale de la courbe de charge à potentiel constant.

¹ *Elektrotechn. Zeitschr.*, t. XXI, n° 14 à 25; 1900; — *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 425.

celle de la température se font plus rapidement. C'est ainsi que C. Heim a obtenu les valeurs suivantes :

	Élément A		Élément B	
Différence de potentiel de charge, en volts.....	2,402	2,502	2,342	2,442
Temps après lequel s'est produit le deuxième maximum, en minutes.....	3,4	2,3	5,5	4,3

qui se rapportent, A, à un élément à positives Planté et négatives

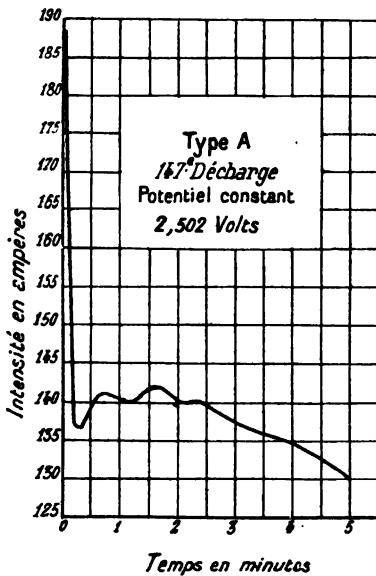


FIG. 89. — Partie initiale de la courbe de charge à potentiel constant.

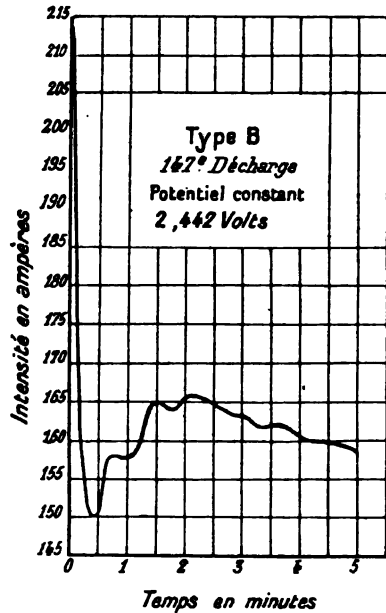


FIG. 90. — Partie initiale de la courbe de charge à potentiel constant.

Faure, et, B, à un élément à positives et négatives Faure⁴. L'allure

1. Les constantes de ces éléments étaient d'ailleurs les suivantes :

	A	B
Nombre de plaques positives.....	3	4
— négatives.....	4	5
Dimensions des plaques en millimètres :		
hauteur.....	185	260
largeur.....	170	118
épaisseur des positives.....	12	6 à 7
— négatives.....		5
Densité de l'acide.....	1,215 (25°, 6 B.)	1,151 (19° B.)
Poids total d'électrodes, en kilogrammes.	15,8	14,56
Capacité en ampères-heures :		
au régime de 3 heures.....	69	66
— 1 heure.....	49	46

des courbes d'intensité, déterminée très exactement par C. Heim pendant les premières minutes de la charge, montre, comme on le voit sur les figures 89 et 90, des irrégularités qui proviennent justement des fluctuations de la force électromotrice et de la résistance intérieure.

L'allure de la courbe de charge à potentiel constant a été déterminée théoriquement par P. Girault¹ dans le cas d'un élément ayant un excès de négatives et dont les positives sont à très grande surface et à très faible épaisseur de matière active.

Il considère la surface active totale s de la positive partagée en deux parties : s_1 , occupée par le protoxyde PbO au temps t , et s_2 , occupée au même instant par le peroxyde PbO_2 .

On remarquera d'ailleurs que les conclusions seraient les mêmes en supposant la surface s_1 occupée, non par du protoxyde, mais par du sulfate PbSO_4 , que l'auteur considère ici comme surface morte.

Appelant E_1 et E_2 les forces contre-électromotrices dues respectivement au protoxyde et au peroxyde ; u , la différence de potentiel constante aux bornes de l'élément ; ρ_1 et ρ_2 , les résistances spécifiques en ohms par centimètre carré de surface pour le protoxyde et le peroxyde, on a évidemment pour les intensités i_1 et i_2 passant au temps t par les surfaces s_1 et s_2 :

$$i_1 = \frac{u - E_1}{\frac{\rho_1}{s_1}}, \quad (1)$$

$$i_2 = \frac{u - E_2}{\frac{\rho_2}{s_2}}, \quad (2)$$

en négligeant les résistances de l'électrolyte et de la négative.

En désignant, d'autre part, par s_0 la surface occupée par le peroxyde avant charge, au temps $t = 0$, et par k la surface en centimètres carrés de PbO transformé en PbO_2 par ampère-heure traversant la surface s_1 , il vient :

$$s_2 = s_0 + k \cdot \int_0^t i_1 dt \quad (3)$$

et

$$s_1 = s - s_2 = s - s_0 - k \cdot \int_0^t i_1 dt. \quad (4)$$

1. *Industrie électrique*, t. VII, p. 453.

En portant cette dernière valeur dans (1), on a alors :

$$i_1 = \frac{u - E_1}{\rho_1} \left(s - s_0 - k \cdot \int_0^t i_1 dt \right),$$

d'où on tire, en différentiant,

$$\frac{di_1}{i_1} = -k \cdot \frac{u - E_1}{\rho_1} \cdot dt.$$

L'intégration donne :

$$i_1 = (i_1)_0 \cdot e^{-k \cdot \frac{u - E_1}{\rho_1} \cdot t} = (i_1)_0 \cdot e^{-mt},$$

en posant :

$$m = k \cdot \frac{u - E_1}{\rho_1}.$$

Mais, au temps $t = 0$, l'intensité initiale $(i_1)_0$ est évidemment égale à :

$$(i_1)_0 = \frac{u - E_1}{\rho_1} \cdot (s - s_0),$$

et la valeur de i_1 devient :

$$i_1 = \frac{u - E_1}{\rho_1} \cdot e^{-mt} \cdot (s - s_0). \quad (5)$$

En portant cette valeur dans l'équation (3), puis celle de s_2 ainsi obtenue dans l'équation (2), on en déduit pour l'intensité i_2 :

$$i_2 = \frac{u - E_2}{\rho_2} \cdot [s - e^{-mt} \cdot (s - s_0)], \quad (6)$$

et pour le courant total à l'instant t :

$$i = i_1 + i_2 = e^{-mt} \cdot (s - s_0) \cdot \left[\frac{u - E_1}{\rho_1} - \frac{u - E_2}{\rho_2} \right] + \frac{u - E_2}{\rho_2} \cdot s, \quad (7)$$

expression de la forme :

$$i = A + B \cdot e^{-mt}, \quad (8)$$

dans laquelle m est une constante pour un même élément et a la valeur

$$m = k \cdot \frac{u - E_1}{\rho_1}. \quad (9)$$

A et B ne sont des constantes pour un même élément que si on considère toujours celui-ci dans le même état au début de la charge. Elles ne seront évidemment pas les mêmes quand la décharge précédente aura été poussée plus ou moins loin.

P. Girault a vérifié l'exactitude de l'équation (8) en comparant les valeurs ainsi calculées aux valeurs déterminées par expérience pour un élément Blot de 100 centimètres carrés de surface positive, chargé à la tension constante 2,70 volts. On a pour l'intensité calculée, dans ce cas particulier,

$$i = 76,2 + 107,1 \cdot e^{-0,0926t},$$

Le tableau 69 montre la concordance assez rigoureuse entre le calcul et l'expérience.

TABLEAU 69

TEMPS <i>t</i> EN MINUTES	INTENSITÉ EN AMPÈRES		TEMPS <i>t</i> EN MINUTES	INTENSITÉ EN AMPÈRES	
	EXPÉRIENCE	CALCUL		EXPÉRIENCE	CALCUL
0	183,1	183,3	22	85,7	»
1	175	»	23	85,7	»
2	159,5	164,5	24	85,7	86,75
3	154	»	25	85,3	»
4	148,9	148,9	26	85,3	»
5	138,8	»	27	83,8	»
6	133,2	136,2	28	83,5	»
7	128,5	»	29	83,1	»
8	121,7	125,6	30	82,9	»
9	121,2	»	31	82,6	»
10	119	117	32	81,0	81,05
11	114,2	»	33	80,7	»
12	109	109,9	34	80,2	»
13	107,1	»	35	80	»
14	103,5	»	36	79,5	»
15	102,4	»	37	79,5	»
16	100	99	38	79,3	»
17	97,6	»	40	79,3	»
18	95,3	»	45	—	»
19	92,9	»	50	—	»
20	90,5	91,7	60	78,55	79,40
21	87,2	»			

CHAPITRE IX

CAPACITÉ DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

On appelle capacité d'un accumulateur la quantité d'électricité que celui-ci peut fournir pendant une décharge. En appelant Q cette capacité, I l'intensité de la décharge, et t le temps de celle-ci, on a d'une façon générale :

$$Q = \int Idt.$$

et la mesure de la capacité s'obtient en traçant la courbe de variation de l'intensité en fonction du temps et en intégrant. Lorsque la décharge a lieu à intensité constante, il suffit de faire le produit de celle-ci exprimée en ampères par le temps exprimé en heures pour obtenir la capacité en ampères-heures.

On a vu, par l'allure des courbes de décharge, que la différence de potentiel aux bornes d'un élément qui débite baisse très lentement pendant la plus grande partie de la courbe pour ensuite tomber brusquement jusqu'à 0, et même s'inverser lorsque le courant peut être maintenu comme lorsqu'il s'agit d'éléments de capacité différente déchargeant en tension. Le point où la baisse rapide commence, ce que l'on appelle le « crochet », survient pour une différence de potentiel comprise entre 1,90 et 1,70 volt, soit en moyenne 1,80 volt, cette valeur dépendant de la rapidité de la décharge et aussi de la densité de l'acide employé; elle est d'autant plus élevée que l'acide employé est plus concentré et que la décharge est plus lente.

Pour montrer cette influence, nous donnons dans les courbes des figures 91 et 92 le résultat d'expériences que nous avons effectuées sur des éléments à plaques positives et négatives Faure. Toutes ces courbes se rapportent au même élément placé dans des conditions

différentes : l'indice I se rapporte à une décharge avec une concentration très élevée (34° B.); l'indice II, à une concentration normale

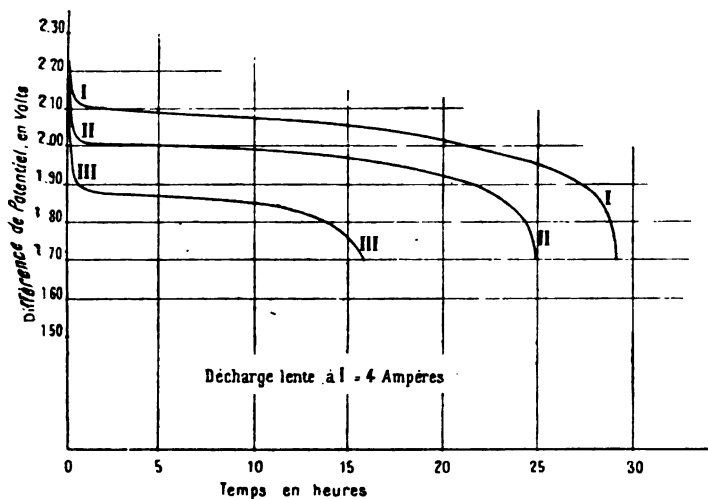


FIG. 91. — Courbes de décharge.

(26° B.), et l'indice III, à une concentration très faible (14° B.). La

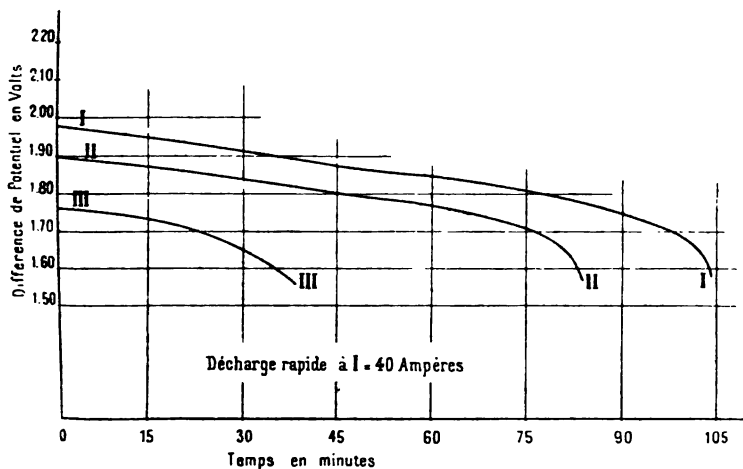


FIG. 92. — Courbes de décharge.

figure 91 se rapporte à l'élément déchargé à 4 ampères, et la deuxième, au même élément déchargé à 40 ampères. Comme on le voit, le crochet se produit vers 1,87 volt pour la courbe I de la

figure 91, alors qu'il n'a lieu qu'au-dessous de 1,60 volt pour la courbe III de la figure 92.

En pratique, il n'y a pas intérêt à descendre au-dessous du crochet pour différentes raisons : d'abord la capacité recueillie après lui est très faible par rapport à la capacité totale ; d'autre part, lorsqu'on pousse les décharges trop loin, c'est au détriment de la durée ; enfin, comme on doit maintenir dans les circuits d'utilisation une tension sensiblement constante, on devrait, dans le cas de décharges très poussées, augmenter considérablement vers la fin le nombre des éléments en tension, ce qui augmenterait les frais d'installation et d'entretien dans des proportions que ne compenserait pas l'augmentation de capacité, les derniers éléments étant d'ailleurs très mal utilisés.

Pour ces différentes raisons, on ne doit jamais, en pratique, dépasser le crochet de la courbe, et on appelle « capacité totale utilisable » celle obtenue jusqu'en ce point. Dans ces conditions, la baisse de tension entre le début et la fin de la décharge atteint environ 10 0/0, en mettant à part la période instable du début, que l'on appelle le coup de fouet.

Sur l'utilisation de la matière active. — S'il était possible d'engager dans les réactions chimiques de la décharge toute la matière active des plaques, c'est-à-dire de transformer tout le Pb spongieux de la négative en sulfate de plomb et tout le PbO^2 de la positive en sulfate de plomb (avec ou sans une petite quantité d'oxyde inférieur), il suffirait théoriquement de 3^{er},86 de Pb spongieux et de 4^{er},46 de PbO^2 pour obtenir une capacité de 1 ampère-heure. D'autre part, la consommation de H^2SO^1 serait au maximum, en admettant la double sulfatation complète, 3^{er},66 H^2SO^1 par ampère-heure.

En pratique, quand une décharge est terminée et qu'on se trouve au crochet de la courbe, on constate que la plus grande partie du peroxyde et du plomb spongieux est restée inutilisée et que l'électrolyte renferme encore une très forte proportion d'acide sulfurique.

Si la capacité est limitée malgré cette abondance de matières actives, c'est que, comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, l'acide sulfurique, quoiqu'en excès dans le liquide extérieur, est bientôt en défaut à l'intérieur des pores de la matière active. En effet, la consommation de H^2SO^1 est sensiblement proportionnelle au nombre d'ampères-heures débités, tandis que la diffusion ou les courants de concentration amènent à l'intérieur des pores une qua n-

tité de H^2SO^4 qui va sans cesse en diminuant lorsque les lignes de courant pénètrent plus profondément dans la matière active, pendant que, d'autre part, la section des pores devient de plus en plus petite, la formation de sulfate augmentant le volume des matières actives. On sait que la loi de Fick indique, pour la quantité d'acide diffusé, une valeur proportionnelle à la section des pores et inversement proportionnelle à leur longueur.

Un fait qui confirme cette assertion est, comme on l'a vu, le rétablissement de la force électromotrice pendant le repos après une décharge. Or on trouve dans ces conditions qu'après un repos prolongé, l'élément est capable de donner encore un certain nombre d'ampères-heures, quelquefois assez élevé.

On peut en conclure que le « coefficient d'utilisation » de la matière active défini par le rapport entre le poids de la matière réellement engagée dans les réactions pour une décharge (jusqu'au crochet) et le poids total de celle-ci, est toujours très inférieur à 1 en pratique.

Dans des expériences que nous avons effectuées en vue de la détermination de ce coefficient, nous n'avons jamais pu dépasser la valeur 0,60', encore fallait-il se placer dans des conditions exceptionnelles : décharges excessivement lentes, très faible épaisseur de matière active, concentration élevée d'acide sulfurique, etc. Des plaques à grilles empâtées, donnant les plus grandes capacités spécifiques

Il faut théoriquement $3^{sr},86$ Pb et $4^{sr},46$ PbO^2 par ampère-heure, il faudra compter en pratique, dans les meilleures conditions,

$$\frac{3,86 + 4,46}{0,60} = 13^{sr},86$$

environ de matière active par ampère-heure. Si on considère, d'autre part, que la masse du support entre au moins pour 35 0/0 dans la masse totale de la plaque, on trouve un minimum de

$$\frac{13,86}{0,65} = 21^{sr},32 \text{ de plaques par ampère-heure.}$$

et par suite une capacité massique maxima de :

$$\frac{1000}{21,32} = 46,9 \text{ ampères-heures par kilogramme de plaques.}$$

Le rapport entre la masse d'un élément (plaques, électrolyte, bac et autres accessoires) étant égal à 1,5 en moyenne, il faudra au minimum :

$$21,32 \cdot 1,5 = 32 \text{ grammes d'élément par ampère-heure,}$$

et on obtiendra comme capacité massique maxima :

$$\frac{1000}{32} = 31,2 \text{ ampères-heures par kilogramme d'élément,}$$

et comme énergie massique maxima :

$$31,2 \cdot 2 = 62,4 \text{ watts-heures par kilogramme d'élément.}$$

actuellement connues, offraient à un régime normal (sept heures environ) un coefficient d'utilisation égal à 0,35.

Avec des plaques positives d'un type à augets empâtés, on obtenait un coefficient variable de 0,34 à 0,21 pour des régimes de décharge compris entre dix heures et une heure. L'épaisseur de matière active ne dépassait pas ici 3 millimètres.

Des plaques d'un type à pastilles, dont l'épaisseur de matière active atteignait 8 millimètres, montraient un coefficient d'utilisation variable entre 0,33 et 0,11 pour des régimes de décharge de quinze heures à une heure.

Il convient de remarquer qu'en outre des difficultés de la diffusion, il y a lieu d'ajouter, comme causes de faible utilisation de la matière active, l'augmentation de la résistance intérieure, qui croît très vite quand la proportion de sulfate de plomb atteint 50 0/0, et aussi, comme l'a signalé Darrieus, la diminution de la force électromotrice, qui survient également vers cette teneur en sulfate.

Quoiqu'en pratique la quantité d'acide sulfurique soit toujours supérieure à la quantité théorique nécessaire, la capacité d'un élément peut être, dans certaines limites, dépendante de la quantité d'électrolyte. De celle-ci, en effet, dépend la variation plus ou moins grande de concentration de l'électrolyte, et par suite aussi la diffusion de l'acide, proportionnelle à la différence de concentration entre l'acide extérieur et l'acide des pores de la matière active.

Harry Wehrlin ¹ a déterminé cette influence de la quantité d'acide sur un élément de traction (type Wüste et Rupprecht). L'ensemble des plaques de cet élément pouvait être introduit dans deux récipients de grandeur différente, le premier pouvant renfermer 1.170 centimètres cubes d'acide sulfurique et le second 2.000 centimètres cubes. La concentration employée ici était 27° B., fin charge.

Dans chacun des cas, on mesurait les capacités aux différents régimes de décharge. Les résultats de ces expériences sont exprimés dans la figure 93.

Les courbes *a* et *b* indiquent la variation de capacité avec la durée de la décharge, dans le premier et le deuxième cas. Les courbes *a*₁ et *b*₁ se rapportent aux concentrations correspondantes de l'acide à la fin des décharges.

On voit clairement que la capacité est plus élevée lorsqu'il y a une plus grande quantité d'acide dans l'élément. Mais les différences

Centralblatt f. Accumulatoren- und Elementenkunde, t. II, p. 33 et 45; — *Revue électrique*, t. XXVII, p. 227.

entre les deux courbes sont d'autant plus faibles que l'intensité de décharge est plus grande. L'explication de ce phénomène est donnée par l'allure des courbes a_1 et b_1 , qui montrent que les concentrations

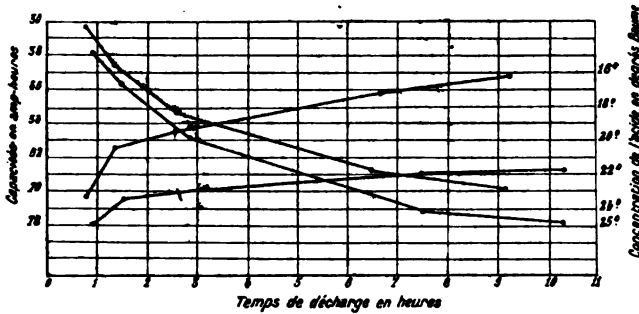


FIG. 93. — Courbes de capacité et de concentration d'acide à la fin de la décharge.

d'acide à la fin de la décharge sont beaucoup plus rapprochées dans le cas de décharges rapides que dans celui de décharges lentes.

Variation de la capacité en fonction de l'intensité de décharge. — W. Peukert¹ a cherché la loi qui relie la capacité et l'intensité de décharge. Il a effectué pour cela des essais de capacité à différents régimes sur une batterie Correns de 16 éléments type 3. Les différentes décharges étant poussées jusqu'à la même chute de tension et les charges ayant lieu à l'intensité normale, il trouva les valeurs suivantes (tableau 70) :

TABLEAU 70

INTENSITÉ du COURANT DE DÉCHARGE en AMPÈRES	DURÉE DE LA DÉCHARGE en HEURES	CAPACITÉ en AMPÈRES-HEURES
10	19,8	198
15	9,75	146
18	8,5	153
20	6,5	130
27,2	4,41	120
30	3,67	110

De ces résultats, il conclut que la relation entre le temps de décharge et l'intensité peut s'exprimer par la formule empirique

$$I^n \cdot t = \text{Const.} \quad (1)$$

1. *Elektrotechnische Zeitschrift*, n° 20, p. 287 ; 1897.

dans laquelle I représente le courant de décharge en ampères et t la durée de la décharge en heures. Cette équation, déduite du cas particulier précédent, fut reconnue générale par l'auteur, la valeur numérique de l'exposant n variant naturellement avec les différents systèmes. Pour la batterie Correns ci-dessus, on avait $n = 1,47$.

On trouvera d'ailleurs dans le tableau 71 suivant les valeurs de n pour plusieurs types d'accumulateurs étudiés par Peukert.

TABLEAU 71

SYSTÈME	TYPE	VALEUR DE n
Tudor (Accumulatorenfabrik A.-G.)	E	1,35
—	ES	1,48
Pollak	SK	1,36
—	R	1,51
Correns	H	1,72
—	Q	1,64
G. Hagen	A	1,39
—	B	1,39
De Khotinsky	N	1,55
—	X	1,55
Gülcher	A	1,38
—	C et E	1,38

L'équation (1) permet de calculer la capacité d'un élément pour une intensité quelconque, quand on connaît cette capacité pour une intensité déterminée. Soient, en effet, les capacités C et C_1 , correspondant aux intensités I et I_1 , et aux temps de décharge t et t_1 ; on a d'après l'équation (1):

$$I_1^n \cdot t_1 = I^n \cdot t.$$

Comme, d'autre part,

$$C_1 = I_1 \cdot t_1 \quad \text{et} \quad C = I \cdot t,$$

on en déduit :

$$C_1 \cdot I_1^{(n-1)} = C \cdot I^{(n-1)}$$

et

$$C_1 = C \left(\frac{I}{I_1} \right)^{(n-1)}. \quad (2)$$

F. Loppe¹ a vérifié également l'exactitude de cette formule et a,

1. *Bulletin de l'Association amicale des ingénieurs-électriciens*, Paris, t. III, p. 7; 1897.

en outre, dressé le tableau 72 qui en facilite l'emploi en évitant chaque fois l'élevation à des puissances fractionnaires. Ce tableau indique les rapports des capacités à la capacité correspondant au régime de décharge en dix heures pour des durées variant de vingt heures à quinze minutes et pour des valeurs de n variant de 1,10 à 2,00.

Les résultats du tableau 72 ont été exprimés graphiquement dans la figure 94, dont les courbes indiquent la variation du rapport des capacités en fonction du temps de décharge pour les différentes valeurs de l'exposant n .

Le tableau 73 donne, d'autre part, quelques valeurs de n trouvées par F. Loppe sur différents accumulateurs.

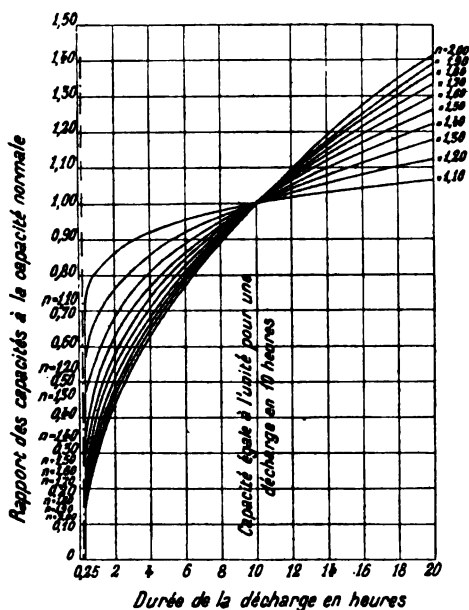


FIG. 94. — Courbes de variation de la capacité avec le temps de la décharge.

Dolezalek a déterminé théoriquement la courbe de capacité en fonction de l'intensité, à l'aide de la loi de diffusion de Fick.

Si on appelle c_e la concentration de l'acide extérieur, c_i la concentration dans les pores de la matière active, s la section des pores, et l leur longueur, on a pour la quantité Q d'acide se diffusant en une seconde :

$$Q = \frac{D \cdot s (c_e - c_i)}{l},$$

D étant le coefficient de diffusion.

D'autre part, la quantité d'acide par seconde Q' , nécessitée par le courant d'intensité I , s'exprime par :

$$Q' = kI,$$

k étant une constante.

Pour l'état stationnaire, on a $Q = Q'$ et, par suite,

$$kI = \frac{D \cdot s (c_e - c_i)}{l}. \quad (1)$$

TABLEAU 72

DUREE de la décharge en heures	RAPPORTS DES CAPACITÉS (la capacité correspondant au régime de décharge en 10 heures étant prise comme unité)									
	n = 1,10	n = 1,20	n = 1,30	n = 1,40	n = 1,50	n = 1,60	n = 1,70	n = 1,80	n = 1,90	n = 2,00
20	1,065	1,122	1,173	1,219	1,260	1,297	1,330	1,361	1,389	1,414
18	1,056	1,103	1,143	1,183	1,216	1,247	1,274	1,303	1,321	1,342
16	1,044	1,081	1,115	1,144	1,170	1,193	1,214	1,232	1,249	1,265
15	1,038	1,070	1,098	1,123	1,145	1,164	1,182	1,197	1,212	1,225
14	1,031	1,053	1,081	1,101	1,119	1,135	1,149	1,161	1,173	1,183
12	1,017	1,031	1,043	1,053	1,063	1,071	1,078	1,084	1,090	1,095
10	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
9	0,991	0,983	0,976	0,970	0,966	0,961	0,958	0,954	0,951	0,949
8	0,980	0,963	0,950	0,938	0,928	0,920	0,912	0,906	0,900	0,894
7	0,968	0,942	0,921	0,903	0,888	0,875	0,864	0,853	0,845	0,837
6	0,955	0,919	0,887	0,864	0,844	0,826	0,811	0,797	0,785	0,775
5	0,941	0,892	0,852	0,821	0,794	0,771	0,752	0,735	0,720	0,707
4	0,920	0,858	0,810	0,770	0,737	0,709	0,686	0,666	0,648	0,632
3	0,896	0,818	0,758	0,709	0,669	0,637	0,509	0,586	0,566	0,548
2	0,864	0,765	0,678	0,631	0,585	0,547	0,515	0,483	0,467	0,447
1	0,811	0,681	0,558	0,518	0,464	0,422	0,388	0,359	0,336	0,316
0,75	0,790	0,649	0,550	0,477	0,422	0,379	0,344	0,316	0,293	0,274
0,50	0,762	0,607	0,500	0,425	0,368	0,325	0,291	0,264	0,242	0,224
0,25	0,715	0,541	0,427	0,349	0,292	0,251	0,219	0,194	0,174	0,158

TABLEAU 73

TYPES D'ACCUMULATEURS	VALEUR n
Bœse (A. Dinin, constructeur)	1,55
Epstein, type A	1,45
— — B	1,32
— — M	1,58
— — S	1,20
Fabius Henrion	1,37
Valls et C ^{ie} (F. S. V.). Industriels, série A	1,58
— — Décharge rapide, série B	1,25
— — Grande capacité, série C	1,36
Gülcher. Stationnaires	1,35
— Transportables	1,47
Mouterde, Chavaud et George	1,40
Peyrusson (Pautier frères à Angoulême)	1,38
Société française de l'accumulateur Tudor	1,40
Société française pour la pulvérisation des métaux ..	2,00
Société pour le travail électrique des métaux	1,26
Société suisse de Marly-le-Grand (système Pollak) ..	
Poste fixe, décharge rapide, type R	1,53
Société suisse de Marly-le-Grand. Types SK et trans- portables	1,30

Après la fermeture du circuit de décharge, ce sont les couches extérieures de la matière active qui travaillent les premières; l'action électrolytique pénètre ensuite à l'intérieur de la matière proportionnellement à la quantité de courant. On peut donc écrire :

$$l = k' \cdot I \cdot t.$$

Pendant la décharge, la section des pores diminue considérablement par suite de la transformation de PbO^2 et de Pb spongieux en PbSO^4 . Cette variation est également proportionnelle à la quantité d'électricité, de sorte que, si on appelle s_0 la section initiale, on a pour la section après le temps t :

$$s = s_0 - k'' \cdot I \cdot t.$$

Quant à la valeur de $c_e - c_i$, elle peut être considérée comme constante. En effet, quel que soit le régime de décharge, celle-ci est en général terminée lorsque la force électromotrice baisse de 0,2 volt. Comme la force électromotrice ne dépend alors que de la baisse de concentration dans la matière active, $c_e - c_i$ possède une valeur constante.

En plaçant ces différentes valeurs dans l'équation (1) ci-dessus, il vient :

$$I^2 \cdot t + A \cdot I \cdot t = B,$$

A et B étant des constantes. Si on appelle C la capacité, on a $C = I \cdot t$ et l'équation devient :

$$C = \frac{B}{A + I}. \quad (2)$$

Dolezalek a vérifié expérimentalement cette loi : la courbe en traits

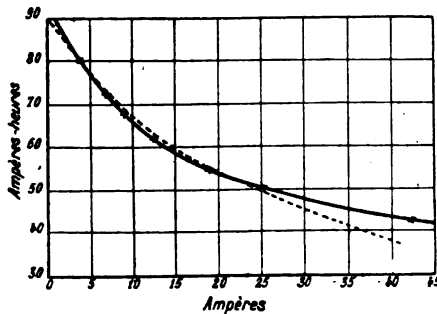


FIG. 95. — Courbes théorique et pratique de la variation de la capacité avec l'intensité de décharge.

pleins de la figure 95 représente la variation observée de la capacité

en fonction de l'intensité pour un accumulateur, et la courbe en traits pointillés la variation calculée à l'aide de l'équation (2), dans laquelle on a fait :

$$A = 28,9 \quad \text{et} \quad B = 2632.$$

On voit que les deux courbes sont très voisines aux faibles intensités et s'écartent aux intensités plus élevées. C'est qu'en effet la loi de Fick n'est applicable que pour les faibles différences de concentration, condition qui n'est pas atteinte avec les régimes élevés de décharge; pour ceux-ci, l'équation (2) n'est donc plus valable.

Liebenow¹ a trouvé comme formule empirique pour les intensités faibles :

$$C = \frac{M}{1 + \alpha I},$$

dans laquelle C est la capacité, I l'intensité et M et α des constantes. Cette équation est identique à celle (2) déterminée par Dolezalek.

Comme formule empirique générale, Liebenow² a donné :

$$C = \frac{A'}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}}, \quad (3)$$

A' et a étant des constantes.

Ces équations n'étant valables que pour les décharges à intensité constante, ce dernier auteur a traité théoriquement le cas de décharges à intensité variable.

Si on appelle C_t la quantité d'électricité qu'on peut encore tirer d'un accumulateur qui a déjà déchargé quelque temps à l'intensité i , on peut écrire :

$$C_t = C_{\max} - \int_0^t i dt - \int_0^t dc_t,$$

C_{\max} étant la capacité maxima qu'on peut obtenir avec une intensité très faible, $\int_0^t i dt$ étant la quantité d'électricité prise après le temps t , et $\int_0^t dc_t$ représentant la capacité latente de l'accumulateur.

Cette dernière quantité dc_t , dont la valeur s'annule pour les faibles régimes, dépend du temps dt pendant lequel le courant i a agi; elle

1. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, t. III, p. 71; 1896.

2. *Id.*, t. IV, p. 58; 1897.

est de plus fonction $\varphi(i)$ de l'intensité et $f(\theta)$ du temps θ écoulé depuis le commencement de la décharge. On peut ainsi écrire :

$$dc_t = \varphi(i) \cdot f(\theta) dt$$

et

$$C_t = C_{\max} - \int_0^t \left[i + \varphi(i) \cdot f(\theta) \right] dt. \quad (4)$$

Pour déterminer les fonctions $\varphi(i)$ et $f(\theta)$, on peut utiliser l'équation empirique (3) ci-dessus. Dans ce cas, on a évidemment :

$$C_t = 0, \quad t = \theta \quad \text{et} \quad i \text{ et } \varphi(i) = \text{Const.},$$

puisque l'on a affaire ici à une décharge complète à intensité constante. L'équation précédente devient alors :

$$0 = C_{\max} - it - \varphi(i) \int_0^t f(t) dt,$$

ou encore :

$$it = \frac{C_{\max}}{1 + \frac{\varphi(i)}{i} \frac{1}{t} \int_0^t f(t) dt}.$$

En identifiant avec l'équation (3), il vient :

$$\frac{\varphi(i)}{i} \frac{1}{t} \int_0^t f(t) dt = a \cdot t^{-0,5}.$$

Si on pose $\frac{\varphi(i)}{i} = k$, on trouve alors :

$$\int_0^t f(t) dt = \frac{a}{k} t^{0,5},$$

qui donne par différentiation et en faisant $t = \theta$:

$$f(\theta) = \frac{a}{2k \sqrt{\theta}}.$$

En substituant les valeurs de $\varphi(i)$ et de $f(\theta)$ ainsi obtenues dans l'équation (4), on obtient finalement :

$$C_t = C_{\max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\theta}} \right) i dt, \quad (5)$$

dont les constantes se tirent de l'équation (4) pour les décharges à intensité constante. L'intégration s'effectue quand on connaît i en fonction de t , ce qui est rare ; en pratique, on décompose la décharge en un grand nombre de décharges unitaires. Si on veut se servir de cette équation pour la détermination de la grandeur d'un élément pour un débit donné, on mesurera d'abord les constantes C'_{\max} et a' pour une surface de plaque de 1 décimètre carré. Si la surface cherchée est de n décimètres carrés, C_{\max} devient n fois plus grand, et a n fois plus petit, de sorte qu'on a pour une décharge complète, pour laquelle $C_t = 0$,

$$0 = nC'_{\max} - \int_0^t i dt - \frac{a'}{2n} \int_0^t \frac{i}{\sqrt{\theta}} dt.$$

D'après les données, on calcule :

$$\int_0^t i dt = B,$$

et

$$\frac{a'}{2} \int_0^t \frac{i}{\sqrt{\theta}} dt = C,$$

et il vient alors :

$$n = \frac{1}{2} \frac{C}{A} + \sqrt{B + \frac{1}{4} \left(\frac{C}{A} \right)^2},$$

en faisant également $C_{\max} = A$.

Cette équation permet de calculer la surface n de plaque à adopter.

Afin de rechercher la loi qui relie la capacité et l'intensité de décharge, S.-A. Montel¹ considère un pore de la matière active, ayant la forme cylindrique représentée en coupe par ABCD (fig. 96). Pendant la décharge, la sulfatation de la matière active provoque une diminution de volume de ce pore dont les limites deviennent MpC et DqN. Les points M et N se rapprochent de plus en plus, et il arrive un moment où la diffusion devient presque impossible, et la capacité est limitée par manque d'acide à l'intérieur de la matière.

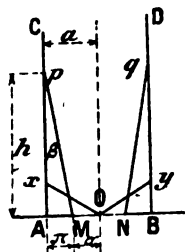


FIG. 96. — Pore dans la matière active.

On peut admettre que la surface totale des pores est beaucoup plus grande que la surface extérieure de la plaque, et que cette dernière peut être négligée devant la première.

1. *Centralblatt f. Accumulatoren und Elementenkunde*, t. II, p. 233; 1^{er} septembre 1901; — *Eclairage électrique*, t. XXIX, p. 403.

Dans ces conditions, si on pose :

$$Ap = h, \quad AM = n, \quad AO = a \quad \text{et} \quad MO = x,$$

la variation de volume v que subissent les pores, pendant le temps t depuis le commencement de la décharge, peut s'exprimer par

$$v = Kit, \quad (1)$$

i étant l'intensité, ou bien encore par :

$$v = Kc, \quad (2)$$

si on rapporte le temps t à l'épuisement de la plaque, et qu'on appelle c la capacité que fournit la quantité de matière active qui entoure les pores considérés.

Pour rechercher la fonction

$$h = f(t), \quad (3)$$

d'après laquelle l'action chimique pénètre à l'intérieur, on peut supposer que le point M se meut sur la ligne droite OA d'après la même loi. Il est évident, en effet, que, au fur et à mesure que le point M s'éloigne de A, la vitesse de son mouvement diminue, parce que le sulfate de plomb déjà formé autour de l'ouverture des pores rend plus difficile la formation de nouveau sulfate, le contact entre l'acide et le peroxyde étant ainsi contrarié.

Mais, simultanément, les mêmes difficultés se présentent pour la pénétration de l'acide vers l'intérieur, car, la section des pores devenant de plus en plus petite, la diffusion de l'acide devient de moins en moins active. On est donc en droit de supposer qu'une même loi relie les deux phénomènes.

En appelant β l'angle ApM , on a :

$$\text{tang } \beta = \frac{n}{h}$$

et, par suite,

$$n = \text{tang } \beta f(t); \quad (4)$$

$$x = a - \text{tang } \beta f(t). \quad (5)$$

En remplaçant Ki par la constante K' , il vient alors :

$$v = K't. \quad (6)$$

D'autre part, la variation du volume v est donnée géométriquement et est égale à :

$$v = h\pi a^2 - \frac{h}{3}(\pi a^2 + \pi x^2 + \sqrt{\pi a^2 \pi x^2}). \quad (7)$$

Les pores ont été jusqu'ici considérés comme illimités dans le sens de la longueur. En réalité, il y a lieu de considérer la surface terminale intérieure CD (fig. 97). En fait, quand l'action chimique arrive en CD', la situation est la même que lorsqu'elle a lieu sur Cp. Comme $CD' < Cp$, l'acide parvient plus rapidement en D' qu'en p. Il en résulte que $\tan \beta$ aurait ainsi tendance à diminuer; mais, en réalité, cette action devient très petite, car elle se produit au moment de l'épuisement de la plaque.

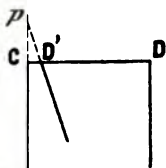


FIG. 97. — Pore dans la matière active.

$\tan \beta$ varie aussi avec la densité du courant de décharge.

En appliquant les formules ci-dessus dans le cas d'une décharge complète pour laquelle $x = 0$, on obtient :

$$v = \frac{2}{3} h\pi a^2 = \frac{\frac{2}{3} \pi a^3}{\tan \beta}. \quad (8)$$

Si la densité de courant augmente, $\tan \beta$ doit croître aussi.

Dans ce cas, la différence de concentration entre l'acide à l'entrée des pores et l'acide à l'intérieur augmente, et il se forme une quantité de sulfate proportionnellement plus grande à l'entrée des pores.

Dans le cas de faibles intensités de décharge, $\tan \beta$ possède déjà une valeur relativement élevée, parce que l'action chimique a lieu pendant la plus grande partie du temps, seulement à l'entrée des pores.

Si on appelle S la valeur que possède $\tan \beta$ lorsque la formation de sulfate commence à varier avec le courant de décharge et F (i) une fonction de i , on a :

$$\tan \beta - S = F(i). \quad (9)$$

Le nombre total de pores étant égal à N, la variation du volume total V et la capacité totale C deviennent égaux à :

$$V = Ne \quad \text{et} \quad C = Nc.$$

Par suite :

$$V = \frac{\frac{2}{3} \pi a^3 N}{S + F(i)}, \quad (10)$$

et

$$C = \frac{\frac{1}{K} \frac{2}{3} \pi a^3 N}{S + F(i)}; \quad (11)$$

ou encore, R étant une constante,

$$C = \frac{R}{S + F(i)}, \quad (12)$$

formule qui donne la variation de capacité d'une plaque positive ou négative en fonction de l'intensité, de telle sorte que la variation de capacité d'un accumulateur, en fonction de l'intensité du courant de décharge, peut s'exprimer par :

$$C = \frac{P}{Q + \varphi(I)}, \quad (13)$$

P et Q étant des constantes et $\varphi(I)$ une fonction de l'intensité I de décharge.

En faisant

$$\text{tang } \beta = Q + \delta I, \quad (14)$$

δ étant une constante, on a d'après (13) :

$$C = \frac{P}{Q + \delta I} \quad (15)$$

que l'on peut écrire :

$$C = \frac{Y}{1 + aI}. \quad (16)$$

et a étant des constantes.

On retrouve ainsi la formule empirique donnée par Liebenow pour les faibles densités de courant de décharge. Quand on a affaire à de fortes intensités de courant, tang β devient très grand et l'ouverture des pores est obstruée par la couche de sulfate AxO , OBy (fig. 96), qui s'oppose à la diffusion, et la formule (14) n'est plus valable. On a vu que Liebenow donne alors dans ce cas la formule empirique

$$C = \frac{A}{1 + \frac{B}{\sqrt{t}}}, \quad (17)$$

dans laquelle A et B sont des constantes et t le temps de décharge. On reconnaît facilement que, par l'augmentation de la densité de courant, $\frac{1}{\sqrt{t}}$ de (17) croît plus lentement que I de (16), ce qui s'ac-

corde pleinement avec les observations ci-dessus relatives à la formule (14).

Bien entendu, ces différentes équations (16) et (17) ne sont valables que pour les intensités de décharge constante.

Influence de l'épaisseur de la matière active sur la capacité. — Nous avons déterminé expérimentalement la variation de la capacité en fonction de l'épaisseur de matière active. A cet effet, des plaques à grille d'épaisseurs différentes, mais de même forme et possédant la même surface active, étaient empâtées, puis formées en positives et essayées dans les mêmes conditions; on déterminait ensuite pour chacune d'elles la courbe de variation de la capacité en fonction de l'intensité au début du fonctionnement, en prenant la moyenne d'un cycle complet d'intensité. Les courbes obtenues satisfaisaient d'ailleurs à la formule de Peukert, et pouvaient être représentées par les équations :

$$I^{1,38} \cdot t = 63,3 \text{ pour l'épaisseur } 11,0 \text{ mm.}$$

$$I^{1,38} \cdot t = 51,5 \quad \text{—} \quad 7,3 \quad \text{—}$$

$$I^{1,38} \cdot t = 40,5 \quad \text{—} \quad 3,8 \quad \text{—}$$

les plaques ayant une surface totale active d'environ $4^{\text{dm}^2},3$ (surface de contact de la matière active, avec l'électrolyte sur les deux faces).

La concordance était satisfaisante pour des limites assez étendues de l'intensité, ainsi qu'on le constate d'après le tableau 74.

TABLEAU 74

INTENSITÉ DU COURANT DE décharge en ampères	ÉPAISSEUR DE LA MATIÈRE ACTIVE					
	11,0 mm.		7,3 mm.		3,8 mm.	
	CAPACITÉ OBSERVÉE	CAPACITÉ CALCULÉE	CAPACITÉ OBSERVÉE	CAPACITÉ CALCULÉE	CAPACITÉ OBSERVÉE	CAPACITÉ CALCULÉE
2	48,5	48,6	38,4	39,6	31,0	31,1
5	35,2	34,3	27,5	27,9	22,6	22,0
8	29,0	28,7	23,0	23,4	17,9	18,4

Il est intéressant de remarquer que, dans les trois cas, la valeur de l'exposant n est constante.

En exprimant, d'après ces expériences, la variation de la capacité surfacique en fonction de l'épaisseur de matière active, on trouve pour les différentes densités de courant les courbes de la figure 98, qui peuvent être considérées dans les limites d'épaisseurs choisies ici comme étant sensiblement des droites, dont le coefficient angulaire diminue lorsque croît la densité de courant, ce qui signifie que, 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. L'explication en est assez simple, puisqu'on sait que la capacité est limitée, dans ces différents cas, par le défaut d'acide dans les couches profondes de la matière. Dans ces conditions, il est évident que la diffusion jouant un plus grand rôle dans les décharges lentes, l'augmentation de capacité en fonction de l'épaisseur se fera plus rapide que dans le cas des décharges à intensité élevée.

Nous avons représenté en pointillé, pour les deux courbes extrêmes, l'allure probable de la partie correspondante aux épaisseurs très faibles de matière active, épaisseurs qu'il devient très difficile de déterminer exactement.

Il convient d'ailleurs de remarquer que les épaisseurs portées ici étant celles des plaques qui ne possèdent pas d'âme, en réalité l'épaisseur de matière active qui travaille n'est que moitié de celle indiquée. Ceci est important pour la comparaison avec des plaques

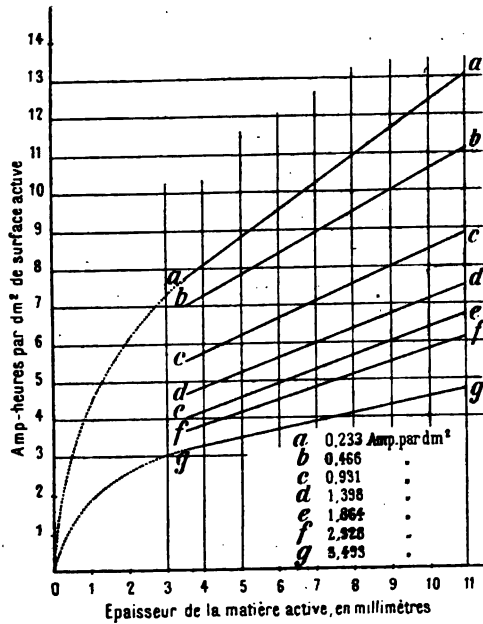


FIG. 98. — Courbes de variation de la capacité de plaques positives en fonction de l'épaisseur de la matière active.

genre Planté, dont la matière active ne travaille que d'un côté, l'autre étant en contact avec le plomb.

L'allure des courbes ci-dessus montre qu'entre les épaisseurs expérimentées ici la variation de la capacité Q en fonction de l'épaisseur e en millimètres peut se représenter empiriquement par la formule :

$$Q = a + b (e - 3,5).$$

Nous avons calculé la valeur de ces deux constantes a et b pour chacune des densités de courant employées, et nous avons recherché la loi de variation de ces valeurs en fonction de la densité du courant d . Entre les densités de courant 0,5 et 2,5 ampères par décimètre carré, on trouve ainsi qu'on peut exprimer a et b par les équations :

$$\begin{aligned} d^n \cdot a &= C, \\ d^n \cdot b &= C', \end{aligned}$$

C et C' étant des constantes, et n un exposant ayant la même valeur dans les deux cas.

Ces trois équations permettent ainsi d'exprimer la valeur de la capacité en fonction des deux variables : épaisseur de matière active e , et densité de courant d . On obtient alors ici :

$$Q = \frac{3,71 + 0,438e}{d^{0,40}},$$

Q exprimant la capacité surfacique en ampères-heures par décimètre carré de surface totale active, e étant exprimé en millimètres et d en ampères par décimètre carré de surface totale active.

Cette formule empirique n'est valable que dans les limites ci-dessus indiquées. Elle n'est évidemment pas générale et se rapporte à l'empâtage spécial étudié, ainsi qu'à la densité d'acide adoptée (1,25 dans ce cas).

Si, au lieu de prendre la capacité initiale des plaques positives étudiées ici, on considère leur capacité maxima obtenue après un nombre de décharges variable avec l'épaisseur, on trouve que la droite représentative de la capacité en fonction de l'épaisseur de matière active s'infléchit vers l'axe des x , à partir de l'épaisseur 7 à 8 millimètres (rappelons que cela correspond à 3,5 à 4 millimètres d'épaisseur sous laquelle travaille la matière active).

Une formule empirique différente de la formule ci-dessus a été donnée par Liebenow. D'après cet auteur, on aurait pour la capacité Q :

$$Q = \frac{A}{1 + \alpha I e},$$

A et α étant des constantes, I l'intensité de courant, et e l'épaisseur de la plaque.

Des essais entrepris sur des négatives du même type que les positives qui viennent d'être étudiées ont donné les résultats exprimés par les courbes de la figure 99.

On trouve ici que la capacité, pour les régimes lents, croît beaucoup plus rapidement avec l'épaisseur de matière active que dans le cas des positives; aux régimes rapides, la capacité croît, au contraire, moins vite en fonction de l'épaisseur.

Il convient de remarquer que ces valeurs se rapportent à la capacité initiale, la capacité des négatives baissant, comme on le verra plus loin, pendant le fonctionnement, et cette baisse se faisant d'autant

plus rapidement que l'épaisseur de la matière active est plus faible.

Influence de la porosité de la matière active sur la capacité. — La porosité de la matière active exerce une grande influence sur la capacité, puisqu'en effet c'est d'elle que dépend la section plus ou moins

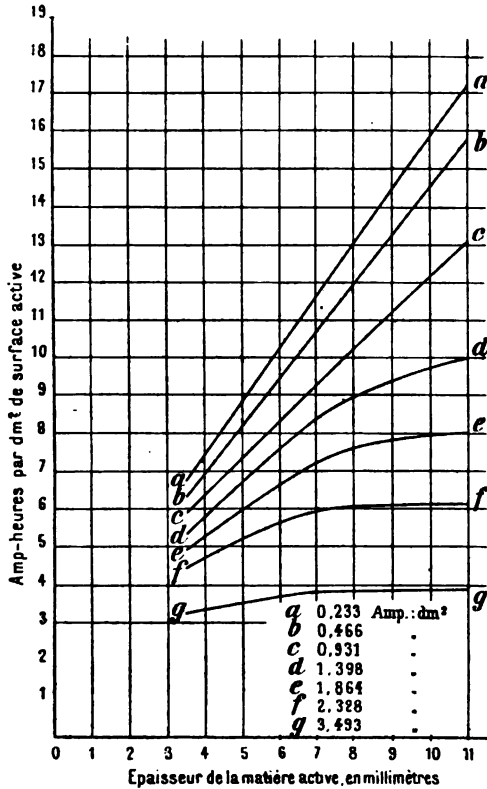


FIG. 99. — Courbes de variation de la capacité de plaques négatives en fonction de l'épaisseur de la matière active.

grande offerte par les pores et, par suite, la diffusion plus ou moins active et l'utilisation plus ou moins profonde de la matière.

En laissant de côté les plaques à formation autogène, et dont la matière active est constituée électrolytiquement ou électrochimiquement aux dépens du plomb du support, on peut déterminer, pour les plaques qui se composent d'un support quelconque empâté de matière active, quelles conditions on doit réaliser pour obtenir la plus grande porosité possible.

On peut appeler densité apparente de la matière active le rapport de la masse de Pb ou de PbO^2 (selon qu'on envisage la négative ou la positive) au volume total occupé.

La porosité pourra alors être exprimée par le rapport entre la densité réelle et la densité apparente.

La densité apparente du plomb spongieux ou du peroxyde résultant d'un empâtage déterminé doit dépendre évidemment :

- 1° De la densité apparente du sel ou de l'oxyde de plomb employé ;
- 2° Du rapport entre la masse moléculaire du plomb spongieux ou du peroxyde et celle du sel ou de l'oxyde de plomb employé ;
- 3° De l'addition de substance étrangère soluble ou volatile. Dans ce dernier cas, l'augmentation de la porosité est évidente.

Pour étudier les deux premiers cas, il est intéressant de comparer les densités des différents oxydes et sels de plomb employés ordinairement.

Dans le tableau 75, nous avons réuni quelques-unes de ces valeurs qui se rapportent aux densités réelles.

TABLEAU 75

SUBSTANCES	DENSITÉS
Plomb métallique.....	11,4
Minium.....	8,9
Litharge.....	9,3
Peroxyde anhydre.....	9,4
— hydraté.....	7,0
Sulfate de plomb.....	6,2
Chlorure de plomb, fondu.....	5,7

Quand il s'agit de substances pulvérisées, comme le minium ou la litharge employés ordinairement, la densité apparente, obtenue en tassant à la main la matière dans un volume déterminé, est beau-

coup plus faible que la densité réelle et peut varier d'après le degré de blutage. Elle est en général de 4 à 4,5, le minium étant presque toujours un peu plus léger. Il est évident que la matière active sera d'autant plus poreuse que la substance employée aura une densité apparente moindre.

La porosité dépendra en outre du rapport entre la masse de l'oxyde ou du sel de plomb empâté et la masse du Pb ou du PbO^2 correspondant. Le rapport entre la masse moléculaire des différents sels et oxydes de plomb et celui du plomb sera donc intéressant à ce point de vue. Nous avons résumé ces valeurs dans le tableau 76.

TABLEAU 76

SUBSTANCES	FORMULES	MASSÉS MOLÉCULAIRES	RAPPORT DES MASSÉS MOLÉCULAIRES pour 1 Pb
Plomb métallique..	Pb	207 *	1,00
Minium	Pb^2O^4 (1)	3.228	1,10
Litharge	PbO	223	1,08
Peroxyde	PbO^2	239	1,15
Sulfate de plomb..	$PbSO^4$	303	1,46
Chlorure de plomb.	$PbCl^2$	278	1,34

On peut conclure de ce tableau que, de toutes les substances ordinairement employées, c'est le sulfate de plomb qui donne la plus grande porosité; vient ensuite le chlorure, puis les oxydes dans l'ordre décroissant d'oxydation.

Dans les empâtages d'oxydes et d'acide sulfurique, on aura donc 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.

Nous avons vérifié ce fait en déterminant la capacité d'un quadrillage différemment empâté. Le tableau 77 exprime les résultats obtenus, les plaques étant, dans les différents cas, déchargées à la même intensité, avec la même concentration d'acide.

On y voit que, pour un empâtage donné, la capacité initiale de la plaque croît avec la proportion de sulfate, et que, pour une même proportion de sulfate, la capacité est supérieure quand on choisit un oxyde plus élevé.

1. Nous admettons cette formule théorique, quoique les miniums du commerce s'en écartent plus ou moins et soient en général moins riches en oxygène.

TABLEAU 77

NUMERO de l'essai	EMPATAGE	COMPOSITION DE LA MATIÈRE SÈCHE en 0/0			CAPACITÉ INITIALE de la plaque peroxydée en ampères-heures
		PbSO ₄	PbO	PbO ₂	
1	Litharge-acide sulfu- rique.....	50	50		6,0
2	Litharge-acide sulfu- rique.....	20	80		5,0
3	Minium-acide sulfu- rique.....	48,5	29,8	21,7	7,3
4	Minium-acide sulfu- rique.....	20,1	62,15	17,75	5,9
5	Peroxyde-protoxyde- acide sulfurique...	53,0	10,0	37,0	8,0

Quant à la valeur des densités apparentes du plomb spongieux ou du peroxyde, on peut admettre qu'elle varie, d'après les différents empâtages ordinairement employés, de 3,0 à 4,0 pour le premier, et de 3,5 à 4,5 pour le second.

C'est ce qui ressort du tableau 78, dans lequel on a mesuré la densité apparente de la matière empâtée, dont on a déduit, d'après la composition chimique, celle du Pb et du PbO₂, en supposant, évidemment, qu'il n'y ait ni contraction ni dilatation pendant la formation.

TABLEAU 78

EMPATAGE	COMPOSITION DE LA MATIÈRE AVANT FORMATION	DENSITÉ APPARENTE		
		DE L'EM- PATAGE (mesurée)	DU Pb spon- gieux (correspon- dante)	DU PbO ₂ (correspon- dante)
Minium-acide sulfu- rique.....	12SO ¹ Pb, 60PbO, 28PbO ²	4,45	3,90	4,50
Minium-acide sulfu- rique.....	5,2SO ¹ Pb, 66,3PbO, 28,5PbO ²	4,59	4,02	4,64
Litharge-acide sulfu- rique.....	11,2SO ¹ Pb, 88,8PbO	4,47	4,02	4,02
Peroxyde-proto- xyde-acide sulfu- rique.....	53SO ¹ Pb, 10PbO, 37PbO ²	4,36	3,15	3,63
Chlorures de plomb et de zinc, fondus.	90PbCl ² , 10ZnCl ²	4,70	3,15	3,63

On retrouve bien ici la vérification pratique des lois précédemment établies relativement à la porosité.

Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la capacité.

— La capacité de l'accumulateur croît avec la densité de l'acide sulfurique employé, jusqu'à un maximum, pour décroître ensuite avec les densités très élevées.

La densité correspondant au maximum de capacité a été trouvée égale à 1,1 (16 0/0 d'acide SO^4H^2) par Heim; de 1,22 à 1,27 (30 à 34 0/0 d'acide) par Earle, et de 1,22 à 1,25 par Schenek.

Dolezalek admet que le maximum de capacité doit correspondre au maximum de conductibilité de l'acide, soit à la densité 1,224 (30 0/0 H^2SO^4), et il explique ce phénomène de la manière suivante :

Au commencement de la décharge, les lignes de courant partent d'abord des couches extérieures de matière active, où elles trouvent une résistance intérieure moindre. Par suite de la polarisation de concentration qui se produit alors, elles pénètrent ensuite à l'intérieur de la matière, de telle sorte que la perte en volts rI qui se produit dans les pores est égale à la polarisation régnante aux couches extérieures. Cette condition doit être remplie nécessairement, car la matière active Pb et PbO^2 est très bonne conductrice et doit par conséquent posséder dans l'intérieur le même potentiel qu'extérieurement.

Lorsque la polarisation a atteint 0,2 volt, la différence de potentiel aux bornes de l'élément a baissé de 2,0 à 1,8 volt, et la décharge est terminée. Dans l'hypothèse émise ici, les lignes de courant ont dû pénétrer dans la matière active à une profondeur telle que la perte en volts dans les pores a atteint 0,2 volt. Or la résistance de ceux-ci est déterminée par la résistivité de l'acide sulfurique qu'ils renferment, de sorte que le produit rI aura atteint 0,2 volt d'autant plus tard, et par suite les lignes de courant auront pénétré d'autant plus profondément que la résistivité de l'acide sera plus faible. Comme les dissolutions d'acide sulfurique possèdent une résistivité minima pour la densité 1,224 (30 0/0 H^2SO^4), la capacité devra être maxima en ce point.

Nous avons recherché par expérience de quelle façon doit varier la capacité en fonction de la concentration ¹. Après avoir constaté que, pour des électrodes identiques et dans les mêmes conditions, la capa-

1. *Éclairage électrique*, t. XVIII, p. 201; 11 février 1899.

cité, faible avec les électrolytes peu concentrés, augmente progressivement jusqu'à un maximum pour diminuer à nouveau avec les fortes concentrations, nous nous sommes demandé si ce maximum était invariable ou s'il ne dépendait pas des régimes de décharge employés.

Les expériences étaient effectuées sur des plaques genre Faure, les positives comportant de petits alvéoles rectangulaires dans les - quels était logée la matière active, sous une épaisseur de 7 milli-

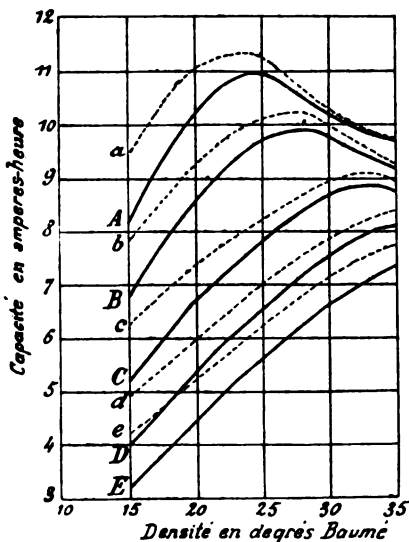


FIG. 100. — Courbes de variation de la capacité en fonction de la concentration de l'acide sulfurique.

férents régimes, en commençant et en terminant par les faibles intensités après avoir passé par les intensités élevées, de façon à parcourir un cycle complet dont on prenait la valeur moyenne ; on évitait ainsi l'erreur due aux états antérieurs, dont nous verrons l'influence dans le paragraphe suivant.

Les courbes de la figure 100 ont été tracées en partant des valeurs ainsi obtenues.

A et a	se rapportent à l'intensité $I = 0,50$	amp.
B et b	—	0,75 —
C et c	—	1,25 —
D et d	—	2 —
E et e	—	3 —

mètres, et les négatives étant à pastilles de plomb spongieux de très faible densité apparente. Les éléments étaient montés à trois plaques de 10 centimètres de côté. Toutes ces plaques étaient identiques, et, de plus, on avait fait une sélection pour ne conserver que des éléments ayant rigoureusement la même capacité dans les mêmes conditions de fonctionnement. Chaque élément était alors mis en essai avec une densité d'acide différente, et sur chacun d'eux on déterminait la courbe de variation de la capacité aux dif-

On a figuré en traits pleins la capacité jusqu'à la différence de potentiel minimum de 1,80 volt, et en traits pointillés celle qui correspond à 1,70 volt. Ces deux courbes ont la même allure avec, dans les ordonnées, une différence qui va diminuant quand la concentration augmente, cette diminution étant d'autant plus accentuée que l'intensité est plus faible; ce qui montre que c'est dans ces conditions qu'a lieu plus rapidement la chute de la différence de potentiel vers le crochet.

Ces courbes indiquent nettement que la concentration qui procure le maximum de capacité varie avec l'intensité du débit, comme le montre d'ailleurs le tableau 79, qui se rapporte à la différence de potentiel minimum 1,80 volt.

TABLEAU 79

INTENSITÉ DU COURANT DE DÉCHARGE	DENSITÉ CORRESPONDANTE AU MAXIMUM DE CAPACITÉ	CAPACITÉ CORRESPONDANTE
0,50 amp.	24,5° Baumé.	11 amp.-heures.
0,75 —	28,5 —	9,9 —
1,25 —	33 —	8,9 —
2 —	> 35 —	> 8,1 —
3 —	> 35 —	> 7,3 —

Les essais n'ont pas été prolongés au-dessus de 35° B., les densités supérieures ne pouvant être employées dans la pratique par suite de la sulfatation trop rapide du plomb spongieux de la négative.

En second lieu, nous avons étudié séparément au même point de vue la positive et la négative. Pour cela, chacune de celles-ci était essayée entre deux électrodes de nom contraire, dont la capacité était supérieure à celle de la plaque étudiée, et de plus, pour n'avoir que la variation du potentiel due à celle-ci, les différences de potentiel étaient prises entre la plaque étudiée et une électrode supplémentaire en plomb spongieux directement plongée dans l'électrolyte. La quantité de liquide renfermé dans chaque élément était d'ailleurs suffisante pour n'amener que de faibles variations dans la concentration pendant le fonctionnement.

Les courbes de la figure 101 se rapportent aux positives du type précédent. Ici les capacités exprimées sont les capacités totales, les décharges étant arrêtées lorsque la différence de potentiel spécifiée

plus haut atteignait 1,70 volt. Dans la plupart des cas, le crochet de la courbe de décharge se produit un peu avant et d'autant plus que

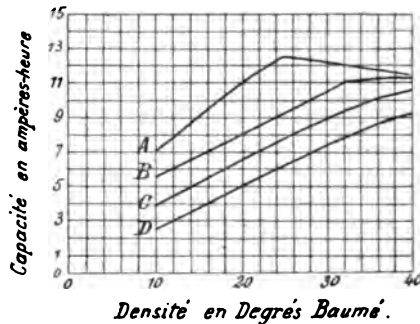


FIG. 101. — Variation de la capacité des positives avec la concentration.

la densité est forte et que la décharge est lente. Mais dans ces cas la capacité recueillie du crochet à 1,70 volt est faible ; aussi les chiffres obtenus, quoiqu'un peu supérieurs, sont voisins de la capacité totale utilisable.

La courbe A se rapporte à l'intensité $I = 0,5$ ampère.

—	B	—	—	1	—
—	C	—	—	2	—
—	D	—	—	4	—

Pour les décharges très lentes (durée vingt-cinq heures), la capacité maximum est donnée par la concentration 25° B. ; la capacité baisse ensuite très lentement quand la concentration augmente. Pour les

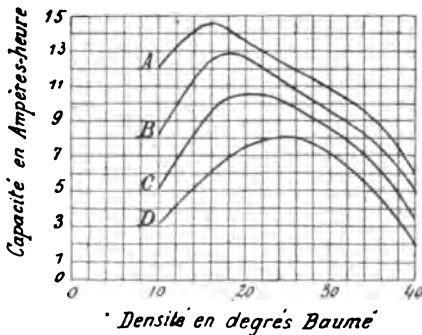


FIG. 102. — Variation de la capacité des négatives avec la concentration.

régimes plus élevés (durée de onze heures à deux heures), la capacité va croissant avec la concentration, entre 10 et 40° B., et d'autant plus rapidement que le régime est plus élevé.

Toute différente est l'allure des courbes de la figure 102, qui se rapportent aux négatives du même type que celles de la première expérience, mais d'épaisseur un peu plus faible. La différence de potentiel étant prise comme il a été dit plus haut, celle-ci débutait à une valeur assez

faible, montait lentement, puis plus rapidement, et le point où se produisait le crochet était compris entre 0,10 et 0,20 volt, la négative qui déchargeait étant électro-négative dans le couple. Toutes les décharges ont été poussées ici jusqu'à 0,20 volt; aussi les courbes qui se rapportent aux mêmes intensités que celle de la figure 101 expriment la capacité maximum utilisable de la négative.

La chute rapide de capacité vers les concentrations élevées n'est pas due uniquement, comme on pourrait le penser, aux actions locales plus énergiques. La détermination des rendements en quantité montre en effet que la diminution de celui-ci est loin d'être de l'ordre de grandeur des variations constatées, et qu'il y a bien réellement diminution de la capacité.

Le tableau 80 résume les résultats obtenus :

TABLEAU 80

INTENSITÉ DU COURANT DE DÉCHARGE	DENSITÉ CORRESPONDANTE AU MAXIMUM DE CAPACITÉ EN DEGRÉS BAUMÉ		CAPACITÉ CORRESPONDANTE (EN AMPÈRES-HEURES)	
	positive	négative	positive	négative
	0,5	25	16	12,5
1	> 40	18	> 11,2	12,9
2	> 40	21	> 10,6	10,6
4	> 40	25	> 9,2	8,1

De ces expériences, on peut conclure que la densité correspondant au maximum de capacité, pour un élément donné, est très variable avec l'intensité du courant de décharge et qu'elle croît avec cette dernière. Ainsi, alors que, pour des régimes lents, le maximum de capacité se produit pour la densité 1,20 (voisine de celle indiquée par Dolezalek), celle-ci peut s'élever à plus de 1,32 dans le cas de décharges rapides, et lorsque la capacité de l'accumulateur est limitée par la positive.

Au sujet de la capacité individuelle de chacune des électrodes, sans prendre pour absolues les valeurs données ci-dessus et qui se rapportent à un type de plaque déterminé¹, on peut dire que, pour la

1. Il est très admissible en effet que ces valeurs varient avec le type de plaque, l'épaisseur de matière active, etc.

positive, le maximum de capacité ne se produit vers la densité 1,20 que pour les régimes de décharge très lents et qu'il peut dépasser 1,38 pour les régimes élevés.

A la négative, au contraire, la capacité maxima ne coïncide avec une densité voisine de 1,2 que pour les régimes élevés; dans le cas des décharges lentes, la densité qui produit le maximum de capacité est plus faible et peut atteindre 1,12 pour les décharges très lentes¹.

A priori, ces différents faits paraissent en contradiction avec l'hypothèse émise par Dolezalek. Il n'en est rien cependant 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 à l'intérieur des pores de la matière active. On comprend très bien ainsi que la densité moyenne 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, et ceci par suite de la lenteur de la diffusion.

A la négative, l'électrolyse de l'acide sulfurique qui amène pendant la décharge les ions SO_4^{2-} peut expliquer que la densité correspondant au maximum de conductibilité puisse être atteinte dans les pores de la matière active pour une densité de l'acide extérieur inférieure à 1,2.

Aux deux électrodes, le rôle de la diffusion explique que la densité qui produit le maximum de capacité doit s'élever avec l'intensité du courant de décharge, puisqu'il se diffuse de l'extérieur à l'intérieur de la matière active d'autant moins d'acide que le régime est plus élevé.

Les raisons qui viennent d'être énoncées expliquent que très souvent la courbe de variation de la capacité en fonction de la concentration de l'acide ne présente pas de maximum dans les limites ordinaires des essais. C'est ce qui arrive quand on opère les décharges à intensité un peu élevée et lorsque la capacité est limitée par les

1. Comme conclusion pratique de ces expériences, on peut dire que, pour obtenir la meilleure utilisation possible des électrodes au point de vue capacité, on devrait cloisonner et adopter le plus souvent des densités élevées au positif et faibles au négatif. Ce cloisonnement présentant de graves inconvénients et n'étant généralement pas possible, on devra employer une concentration unique, qui sera d'autant plus forte que les régimes de décharge seront élevés, et aussi qu'il y aura un plus grand excès de négative, ce qui était le cas de la première expérience.

Bien entendu, on sera limité, dans cette voie ascendante, par l'accroissement des actions locales, qui font qu'en pratique on ne doit guère dépasser la concentration 35° B.

positives. Nous donnons comme autre exemple de ce fait la courbe de la figure 103, qui indique la variation de capacité en fonction de la concentration moyenne de l'acide d'après des expériences du Dr A. Pfaff¹.

Le tableau 81 résume d'autre part ces expériences effectuées sur des éléments transportables.

TABLEAU 81

	I	II	III	IV
Densité avant la charge, a en degrés Baumé.....	24,5	22	17	13
Densité avant la décharge, b en degrés Baumé.....	30	28	22	19
Densité moyenne, $\frac{a+b}{2}$ en degrés Baumé	27,5	25	19,5	16
Temps de charge, en heures.....	7,25	6,33	4,66	4,20
Temps de décharge, en heures....	6,66	5,83	4,33	3,92
Capacité en ampères-heures.....	33,3	29,25	21,7	19,8

Le maximum de capacité varie non seulement avec l'intensité du courant, mais aussi avec l'épaisseur de la matière active pour un même

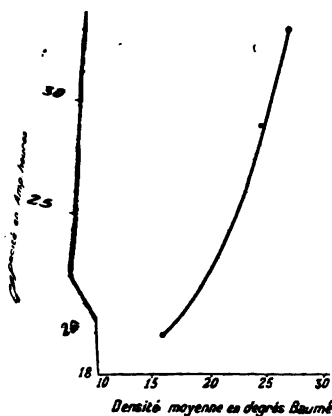


FIG. 103. — Variation de la capacité avec la concentration de l'acide.

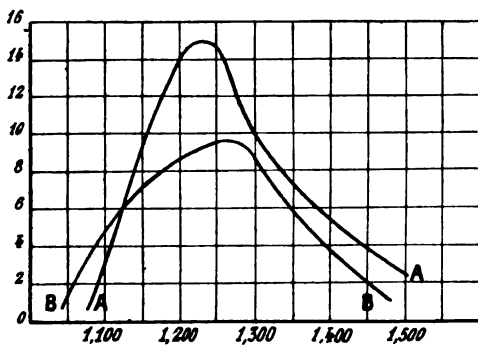


FIG. 104. — Variation de la capacité avec la concentration de l'acide pour les plaques d'épaisseur différente.

type de plaque. Earle² a donné à ce sujet les deux courbes de la figure 104, qui se rapportent à deux éléments dont les plaques à

1. *Centralblatt f. Accumulatoren- und Elementenkunde*, t. II, p. 73 et 173; — *Eclairage électrique*, t. XXXI, p. 293.
2. Travaux de l'Association Britannique; — *Eclairage électrique*, t. V, p. 68.

pastilles provenant de la réduction du chlorure de plomb avaient une épaisseur de 6 millimètres pour A et 10 millimètres pour B.

Il n'est fait mention ici ni de l'intensité employée, ni de l'électrode qui limite la capacité. Les courbes doivent très probablement donner en ordonnées les capacités rapportées à l'unité de poids de matière, les abscisses figurant les densités d'acide. Le maximum de capacité se produit ici à une densité d'acide un peu plus élevée pour l'épaisseur 10 millimètres.

La capacité spécifique de B, plus grande que celle de A aux régimes faibles, peut être expliquée par une plus grande quantité d'acide retenue à la fin de la charge, dans la matière active.

Étude de quelques phénomènes dus à la diffusion. — 1° *Influence des états antérieurs sur la capacité.* — L'action chimique de la décharge se traduit sur les plaques par une sulfatation d'une certaine partie de la matière active. Sans admettre une absolue proportionnalité entre le nombre d'ampères-heures débités et la quantité de sulfate formé, on peut dire néanmoins que celle-ci augmente avec celui-là; de telle sorte que la capacité dépendra d'une part de la quantité de matière active, et d'autre part de la quantité de H^2SO^4 qui pourront entrer en combinaison. Selon les cas, la décharge pourra être arrêtée par défaut de l'un ou de l'autre.

Comme on l'a vu dans un chapitre précédent, il ne paraît pas possible d'utiliser plus des 6 dixièmes de la matière active en se plaçant dans des conditions exceptionnellement avantageuses au point de vue de la diffusion. Dans ce seul cas, d'ailleurs tout à fait anormal, il est probable que la capacité est limitée par défaut de matière active, la quantité de SO^4Pb formé étant suffisamment élevée pour donner lieu à une forte augmentation de résistance intérieure et à une forte diminution de force électromotrice.

Dans tous les cas de la pratique, où le coefficient d'utilisation est inférieur à la valeur ci-dessus, on peut dire que la capacité est limitée par défaut d'acide sulfurique à l'intérieur de la matière active.

On a vu déjà quel rôle important, à ce point de vue, peut jouer la diffusion.

La quantité d'acide sulfurique nécessaire aux réactions peut être divisée en deux parties : l'une se trouve au sein même de la matière active, à l'endroit de l'utilisation, l'autre est fournie par la diffusion de l'acide de l'électrolyte.

Cette dernière est proportionnelle à la surface de diffusion, à la

différence de concentration et au temps, et c'est ce qui explique en partie, comme on a vu, la variation de la capacité avec la porosité de la matière, la densité du liquide et l'intensité du courant.

La surface disponible au liquide est toujours assez faible et constituée par une grande quantité de canaux très étroits dont la capillarité vient entraver la diffusion ; elle est encore réduite par la sulfatation de la matière, qui provoque une augmentation de volume de celle-ci, et cela principalement à la surface de la plaque, ce qui tend à séparer plus complètement le liquide extérieur du liquide intérieur.

Mais, si la diffusion se fait lentement de l'électrolyte au sein de la matière, elle est lente aussi dans le sens inverse.

Ceci posé, si on suppose le régime d'équilibre établi sur la positive après sa peroxydation et le liquide intérieur à la même concentration que le liquide extérieur, et qu'on vienne charger en cet état, l'électrolyse aura pour effet de produire à la surface de la positive une légère augmentation de concentration, et la diffusion pourra faire pénétrer dans la masse une petite quantité de H^2SO^4 . Mais que va-t-il se produire lorsque la charge succédera à une décharge ? Ici le sulfate de plomb formé pendant la décharge va se peroxyder ; une quantité très notable de H^2SO^4 va être libérée, et ceci au sein même de la matière qui l'a fournie.

La diffusion étant lente, et les couches superficielles étant, par le fait même de l'électrolyse, à une densité supérieure à celle du liquide extérieur, il est assez naturel d'admettre que la différence de concentration entre le liquide interne et l'électrolyte sera d'autant plus grande que la décharge précédente aura donné plus de sulfate de plomb, ou, ce qui revient au même, qu'elle aura fourni plus d'ampères-heures.

Si donc, à ce moment, et sans attendre que l'équilibre se fasse à nouveau, on fait une nouvelle décharge, celle-ci devra donner une capacité différente de celle due à l'état d'équilibre.

Si l'opinion émise ici est exacte, la capacité d'une plaque dans les cas où la matière active est en excès doit varier non seulement, comme on le sait déjà, avec la porosité de la matière, la densité de l'électrolyte et l'intensité du courant, pour une plaque de forme et de dimensions déterminées, mais encore avec les états antérieurs, puisque, après une décharge lente, la quantité de H^2SO^4 libérée dans la matière sera plus grande qu'après une décharge rapide qui aura donné moins d'ampères-heures.

C'est ce fait que nous avons voulu vérifier par des expériences effectuées sur des plaques positives. Pour cela nous avons monté plusieurs éléments composés d'une positive entre deux négatives dont la capacité était bien supérieure, de façon que la capacité obtenue représentât sensiblement la capacité totale due à la positive.

Celle-ci était formée d'un quadrillage en plomb doux, sans âme, possédant un grand nombre de petits alvéoles rectangulaires dans lesquels la matière active était logée sous une épaisseur de 7 millimètres. La densité apparente de l'empâtage employé était environ 4,6, ce qui, d'après sa composition, donnait environ 4,1 pour la densité apparente du PbO^2 formé.

Les essais furent effectués de la façon suivante : quelque temps après la formation, on procéda à des décharges et charges succes-

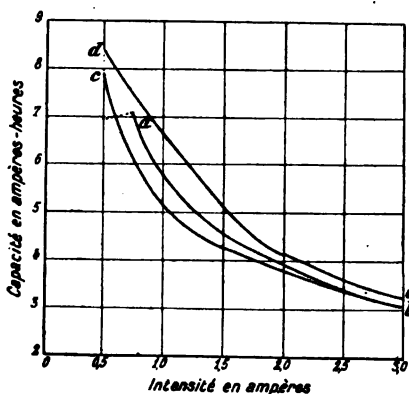


FIG. 105. — Cycle de variation de la capacité avec l'intensité

sives en commençant par les régimes faibles et en augmentant progressivement l'intensité jusqu'à une valeur maxima ; on revenait ensuite vers l'intensité minima en repassant par les mêmes valeurs, enfin on fermait le cycle par un retour vers les régimes élevés.

Les décharges étaient suivies très minutieusement, l'intensité était maintenue rigoureusement constante,

et on déterminait très exactement dans chaque cas le nombre d'ampères-heures fourni jusqu'aux différences de potentiel minima 1,80 volt et 1,70 volt.

Avec un électrolyte de densité $d = 1,116$ fin charge, les résultats obtenus furent ceux consignés dans le tableau 82.

La figure 105 se rapporte à la courbe des capacités en fonction de l'intensité pour la différence de potentiel minima 1,80 volt, le cycle étant parcouru dans le sens *abcde*.

L'électrolyte de densité 1,162 donna les valeurs consignées dans le tableau 83.

TABLEAU 82

INTENSITÉ DU DÉBIT en ampères	CAPACITÉ OBTENUE, EN AMPÈRES-HEURES	
	DÉCHARGE	
	DÉCHARGE arrêtée à 1,80 volt	DÉCHARGE arrêtée à 1,70 volt
0,50	6,93	8,05
0,75	7,13	7,48
1,25	5,07	5,97
2	3,93	4,90
3	3,10	3,80
2,98	3,13	3,98
2	3,83	4,77
1,25	4,63	5,59
0,75	6,10	7,15
0,50	7,94	9,25
0,50	8,37	9,36
0,75	7,40	8,30
1,25	5,85	6,79
2	4,13	5,30
2	4,16	5,23
3	3,30	4,45

TABLEAU 83

INTENSITÉ DU DÉBIT EN AMPÈRES	CAPACITÉ OBTENUE, EN AMPÈRES-HEURES	
	DÉCHARGE	
	DÉCHARGE arrêtée à 1,80 volt	DÉCHARGE arrêtée à 1,70 volt
0,50	9,30	10,05
0,75	8,80	9
1,25	6,76	7,51
2	5,33	6,10
3	4,65	5,15
2,98	4,68	5,15
2	5,20	5,77
1,25	6,29	6,84
0,75	8	8,72
0,50	10,10	11,13
0,50	10,59	11,01
0,75	9,11	9,63
1,25	7,20	7,83
2	5,70	6,20
2	5,37	6,07
3	4,70	5,30

Ces résultats sont exprimés par la figure 106, qui représente la courbe des capacités jusque 1,80 volt, *abcde* étant le sens du parcours du cycle.

L'aspect de ces deux courbes indique très nettement un véritable phénomène d'hystérésis, démontrant ainsi que la capacité pour un même régime et dans les mêmes conditions est fonction des états antérieurs ¹.

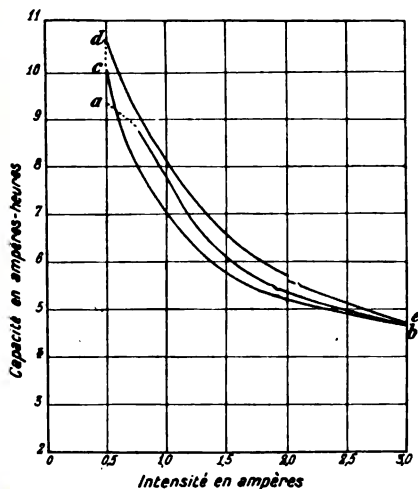


FIG. 106. — Cycle de variation de la capacité avec l'intensité.

En traçant les courbes pour les capacités jusque 1,70 volt, on retrouverait la même allure.

Dans les deux courbes figurées, on remarque que le premier point est en dehors, et, dans la courbe figure 105, qu'il est plus faible que le second, ce qui est contraire à la loi générale.

Ce point correspond à un état indéterminé; mais on peut penser qu'il y avait peut-être à ce moment équilibre entre les concentrations interne et externe. Dans la suite, chaque charge libérait dans la masse une quantité d'acide variant avec le nombre d'ampères-heures précédemment débité.

On constate aussi que le phénomène est d'autant plus marqué que la densité de l'électrolyte est plus faible.

L'explication de ce fait peut se trouver en partie dans cette raison que la composition du liquide interne aura d'autant plus d'influence que la diffusion amènera moins d'acide dans la matière pendant le courant de la décharge.

Pour la discussion des chiffres obtenus par expérience, on peut prendre dans la courbe figure 105 les deux points extrêmes $Q = 4,63$ ampères-heures et $Q = 5,85$ ampères-heures correspondant à l'abscisse $I = 1,25$ ampère, point vers lequel l'écart est le plus grand. Comme

1. Il est important de remarquer que, pour obtenir de tels résultats, il faut que les plaques soient dans un état de capacité stable. Si, pour d'autres causes, la capacité augmente ou diminue d'une décharge à la suivante, le phénomène peut être masqué.

simple approximation, on peut supposer la sulfatation complète des molécules de plomb engagées sur la positive. Un ampère-heure correspondant à $1^{\text{er}},82$ d'acide sulfurique, la différence des capacités $5,85 - 4,63 = 1,22$ ampère-heure, indique d'après cette hypothèse une différence de $1,22 \cdot 1,82 = 2^{\text{er}},22$ de H^2SO^4 engagé dans les réactions.

Or, si on considère les décharges précédentes, on trouve, dans un cas, $Q = 7,4$ ampères-heures à $I = 0,75$ ampère, et, dans l'autre, $Q = 3,83$ ampères-heures à $I = 2$ ampères. La quantité de H^2SO^4 libéré à la charge différera donc de $(7,4 - 3,83) 1,82 = 6^{\text{er}},5$; ce qui signifie que, toutes choses égales d'ailleurs, la différence d'acide sulfurique imprégnant la matière active au début des deux décharges considérées à $I = 1,25$ ampère serait de $6^{\text{er}},5$.

Mais il nous faut tenir compte de la diffusion, qui agit d'autant plus que la différence de concentration est plus grande et dont l'effet sera de diminuer ce chiffre de $6^{\text{er}},5$.

Et comme, d'après les capacités, il a suffi d'un écart de $2^{\text{er}},22$ d'acide sulfurique utilisable, il est très plausible d'admettre que ce chiffre représente la différence de H^2SO^4 renfermé au sein de la matière active dans les deux cas ¹.

² *Mesure des vitesses de diffusion.* — Duncan et Wiegand ² ont étudié les phénomènes de diffusion sur les plaques. Ils ont imprégné des plaques à grille, d'un poids de 700 grammes, d'eau acidulée de densité $1,175$, et les ont ensuite plongées dans de l'eau pure, en déterminant de minute en minute la quantité d'acide diffusé.

En opérant sur une même plaque à l'état chargé, puis à l'état déchargé, ils ont obtenu les valeurs du tableau 84.

1. Bien entendu ces chiffres n'ont pas la prétention de mesurer la grandeur d'un phénomène si complexe que celui dont il s'agit, mais plus simplement d'en préciser le sens.

2. *Transactions of the American Institute*, t. VI, p. 217; — *Lumière électrique*, t. XXXIV, 339.

TABLEAU 84

TEMPS EN MINUTES	POIDS D'ACIDE DIFFUSÉ, EN GRAMMES			
	PLAQUE POSITIVE		PLAQUE NÉGATIVE	
	chargée	déchargée	chargée	déchargée
1	0,695	0,290	0,860	0,317
5	1,410	0,600	1,420	0,700
30	2,500	1,430	3,050	1,350
38			3,050	1,350

La courbe de la figure 107 indique l'allure de la quantité d'acide diffusé pour la plaque positive chargée.

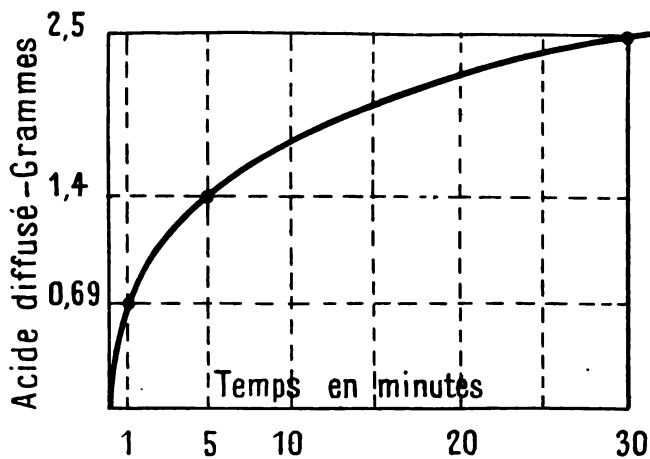


FIG. 107. — Courbe de diffusion de l'acide sulfurique.

Ces chiffres donnent une idée de la vitesse de diffusion et aussi de la diminution de porosité après décharge.

3° *Augmentation de la capacité par une diffusion forcée.* — L'importance de la diffusion de l'acide à l'intérieur de la matière active

a été mise clairement en évidence par l'expérience suivante due à Liebenow.

Liebenow a soudé dans la paroi d'un bac en plomb K (fig. 108) une plaque négative P formant fenêtre et fermant hermétiquement. Une positive P' était suspendue au milieu de ce bac, qui était lui-même introduit dans un autre réservoir. Les deux récipients étant d'abord remplis d'acide jusqu'au même niveau, on obtenait ainsi une certaine capacité. On maintenait ensuite l'acide du bac K à un niveau plus élevé que celui de la caisse extérieure, de façon à forcer l'acide à filtrer constamment à travers la plaque P. Dans ces nouvelles conditions, la capacité obtenue était environ trois fois plus grande que la capacité due à la première décharge.

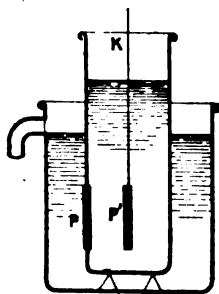


FIG. 108. — Expérience de Liebenow.

Sur les courants de concentration. — Nous avons attribué jusqu'ici uniquement à la diffusion le transport de l'acide sulfurique de l'extérieur à l'intérieur des plaques, ou *vice versa*. Il est cependant une autre cause qui peut avoir les mêmes effets et à laquelle Dolezalek¹ attribue même une importance plus grande qu'à la diffusion. C'est ce qu'on appelle les courants électriques de concentration. On a vu, dans un précédent chapitre, que deux éléments remplis de solutions d'acide sulfurique de concentrations inégales possèdent des forces électromotrices différentes et que l'élément de concentration plus élevée peut fournir de l'énergie pour la charge de l'autre, les concentrations tendant alors à s'égaliser pendant cette opération. Ceci posé, il est bien évident que les matières actives aux deux électrodes, étant imprégnées intérieurement et extérieurement d'acides de concentrations différentes, vont jouer le même rôle que les deux éléments précédents placés en opposition, la matière active formant elle-même le conducteur. Dans ces conditions, il doit donc circuler dans les pores de la matière active des courants électriques de concentration qui, d'après Dolezalek, sont suffisamment énergiques pour jouer le rôle principal dans le transport de l'acide de l'extérieur à l'intérieur de la plaque, ou inversement.

¹ *Wied. Ann.*, t. LXV, p. 894-916; juillet 1890; — *Éclairage électrique*, t. XVII, p. 494.

Dolezalek démontre l'existence de ces courants de concentration et leur importance plus grande que celle de la diffusion en prenant un tube en U qu'il remplit d'eau colorée par un peu de tournesol. Dans l'une des branches, il introduit une plaque d'accumulateur récemment chargée, pendant que dans l'autre il verse avec précaution de l'acide sulfurique étendu. Dans cette branche, où la diffusion seule agit, il trouve que la surface de séparation marquée par le changement de coloration n'a pas encore subi de déplacement appréciable, alors que le changement de coloration s'est étendu à toute l'autre branche dans laquelle agissent les courants de concentration.

Ces courants expliquent, comme d'ailleurs la diffusion, que la concentration varie dans la matière active jusqu'au moment où les forces électromotrices de concentration ont acquis une valeur suffisante pour que, dans un temps donné, ils amènent dans les pores (ou en éloignent, pendant la charge) une quantité d'acide égale à celle que consomme (ou produit, dans le cas de la charge) le courant de l'élément. On sait qu'on trouve en effet, pour chaque intensité de décharge ou de charge, une force électromotrice déterminée, qui correspond à une chute de concentration bien déterminée d'après l'explication précédente. On verra plus loin, à propos du rendement, quel travail inutilisable correspond à ces courants de concentration.

Variation de la capacité avec la température. — On a vu précédemment l'importance de la diffusion et des courants de concentration sur la capacité. Comme la température influe sur la diffusion, d'une part, et, d'autre part, sur la résistance de l'acide, il est naturel de penser que la température doit influencer sur la capacité.

On admet, en général, que le coefficient de diffusion D varie, pour les acides et les bases, d'après la loi suivante¹ :

$$D_t = D_{18} [1 + 0,024 (t - 18)],$$

D_t et D_{18} représentant les coefficients de diffusion aux températures t et 18 exprimées en degrés C.

On peut donc conclure que, dans les mêmes conditions, la quantité d'acide sulfurique diffusé augmentera de 2,40/0 par degré centigrade.

Si on admet l'existence des courants de concentration, la température doit agir ici en augmentant l'intensité de ces courants, par

1. *Dictionnaire de Chimie Würtz*, 23^e fascicule, p. 190.

suite d'une diminution de la résistivité de l'acide sulfurique. Comme on l'a vu précédemment, cette diminution peut varier de 1,12 à 3,690/0 (tableau 63) par degré C. selon la concentration. Dans les limites de concentration ordinaire, entre les densités 1,10 et 1,30, cette variation est seulement de 1,36 à 1,78 0/0 par degré C.

Gladstone et Hibbert¹ ont vérifié par l'expérience l'augmentation de la capacité avec la température. Ils ont déterminé à cet effet la capacité d'un élément aux deux températures 15° et 37° C. Les courbes ainsi obtenues (fig. 109) montrent que, dans ce dernier cas, la capacité est supérieure de 40 à 50 0/0 à celle obtenue à la température 15° C.

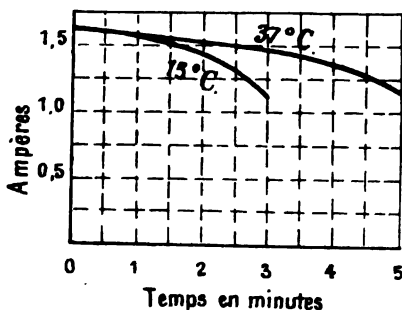


FIG. 109. — Influence de la température sur la capacité.

Comme on le constate, ces décharges avaient lieu à très fort régime; mais les auteurs n'indiquent pas quel type de plaques a été expérimenté. L'augmentation de capacité atteint ici plus de 2 0/0 par degré C.

Schoop² a trouvé une augmentation de capacité de 1 0/0 environ par degré C.

1° Expériences de C. Heim. — C. Heim³ a entrepris, en 1900, des recherches sur un élément de l'Accumulatoren-Fabrik A. G. du type ES₃, ayant une capacité de 69 ampères-heures au régime de trois heures. Cet élément renferme 7 plaques (3 positives et 4 négatives) de dimensions 185 × 170 millimètres. La surface totale des positives est de 18^m2,9 (obtenue en faisant le produit de la hauteur par la largeur).

La densité de l'acide, mesurée après une décharge normale, atteint 1,21 à 1,22 à la température 18° C. Antérieurement l'élément avait déjà effectué 160 décharges et 160 charges. Les essais étaient faits ici aux températures 14, 3) et 45° C.

Plus tard, l'auteur a expérimenté sur cinq gros éléments de la même fabrique, du type E 21, ayant une capacité de 432 ampères-

1. *Lumière électrique*, t. XLV, p. 193.

2. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. II, p. 505.

3. *Elektrotechn. Zeitschr.*, t. XXII, p. 811; 1901: — *Éclairage électrique*, t. XXXI, p. 285.

heures à la décharge en trois heures. La densité de l'acide, mesurée après la décharge normale, atteignait 1,16 à 15° C. On employait ici les températures 12 et 45° C.

L'échauffement des éléments était obtenu à l'aide d'un serpentin en plomb placé au-dessous des plaques et traversé par un courant d'eau chaude dont on réglait la vitesse. Pour le refroidissement, le serpentin était placé au-dessus des plaques et traversé par un courant d'eau froide. Une enveloppe en feutre protégeait l'élément du rayonnement extérieur. Dans ces conditions, on obtenait la même température pour tous les points situés à la même hauteur. Cependant, entre les parties supérieure et inférieure des plaques, régnait toujours une petite différence de température : 2 à 3° pour la température 14° C., 3° pour 30° C. et 5° pour 45° C. La température considérée pendant les essais était celle du milieu de la hauteur des plaques.

Pour les cinq gros éléments qui étaient montés dans un petit espace à environ 1^m,2 du sol, l'échauffement était obtenu à l'aide d'un brûleur à gaz, placé sur le sol de cet espace, et dont on réglait l'arrivée de gaz. Pour les basses températures, on ouvrait la fenêtre de ce petit local. Par ce procédé, la température des éléments variait un peu par suite de l'effet Joule et de la chaleur secondaire; mais les variations extrêmes n'atteignaient que 2° pour les essais à basse température et 3° pour ceux à température élevée. Comme température, on prenait ici la moyenne des valeurs obtenues pendant l'essai. Les mesures électriques étaient effectuées à l'aide d'instruments de précision.

Pour l'élément unique, les décharges étaient arrêtées à 1,82 volt, valeur correspondante à la tension minima permise en pratique.

Les premières charges de chaque série d'essais étaient poussées jusqu'à fort dégagement gazeux pour éviter la production de sulfate; la période de dégagement gazeux avait une durée de la moitié environ de la charge principale. Pour les autres charges de la même série, on arrêtait quand on avait obtenu la tension maxima de la première charge, soit :

2,70 volts à 14 degrés centigrades		
2,58 — 30	--	
2,52 — 45	—	

pour les charges à 32 ampères.

Pour les recherches sur les cinq gros éléments, les décharges

étaient arrêtées à 1,80 volt. La tension maxima de charge atteignait :

2,76 volts à 13 degrés centigrades.
2,58 — 47 —

L'élément unique était essayé aux deux intensités 20 et 32 ampères correspondant aux densités de courant 1,06 et 1,69 amp. : dm².

Les cinq gros éléments étaient étudiés à l'intensité 140 ampères, soit 1,37 amp. : dm².

L'élément ES₂ donnait dans le cas de l'intensité 20 ampères pour la décharge et la charge :

Température.....	14° C.	45° C.
Capacité correspondante...	71 amp.-h.	128 amp.-h.

soit entre ces limites une augmentation de 2,6 0/0 par degré sur la capacité à 14° C.

Avec l'intensité 32 ampères, on obtenait :

Température.....	14° C.	30° C.	45° C.
Capacité correspondante...	58	82	112 amp.-h.

L'augmentation atteint ici 3 0/0 par degré entre 14 et 45° C.

A l'intensité 140 ampères, l'élément E 21 donnait :

Température.....	11,3	45,0° C.
Capacité correspondante...	386	735 amp.-heures

montrant ainsi une augmentation de capacité de 2,7 0/0 par degré sur la capacité à 11°,3 C.

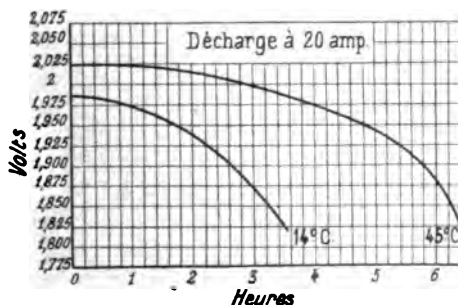


FIG. 110. — Courbes de décharges à températures différentes.

Les figures 110 et 111 montrent l'allure des courbes de décharge à 20 et 32 ampères pour les différentes températures.

Au sujet de l'allure plus élevée des décharges à haute température, il y a lieu de remarquer que la résistance intérieure diminue, tandis que la force électromotrice augmente quand la température

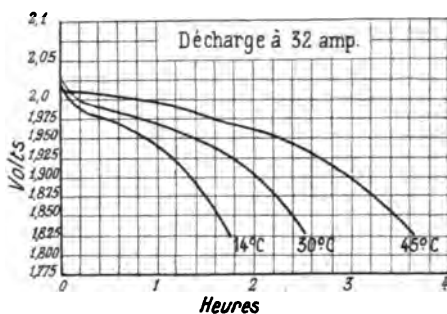


FIG. 111. — Courbes de décharges à températures différentes.

croît. Il en résulte que, si on arrête les décharges à la même différence de potentiel, la décharge à haute température est plus poussée que celle à température plus basse.

La variation de résistance avec la température peut s'évaluer approximativement, en supposant que la résistance de l'accumulateur est égale à 2 à 3 fois (soit 2,5 en moyenne) la valeur de la résistance de l'acide. Avec l'élément considéré ici, on obtient ainsi :

0,0023 ohm à 14 degrés centigrades

et

0,0015 ohm à 45 degrés centigrades.

De telle sorte que la perte en volts dans l'élément atteint (tableau 85) :

TABLEAU 85

INTENSITÉ EN AMPÈRES	PERTE EN VOLTS	
	A LA TEMPÉRATURE 14° C.	A LA TEMPÉRATURE 45° C.
20	0,046	0,030
32	0,074	0,048

Et la différence de perte en volts dans l'élément entre ces deux températures est de :

0,016 volt pour 20 ampères

et

0,026 volt pour 32 ampères.

D'autre part, l'augmentation de force électromotrice pour la concentration considérée ici est de 0,00025 volt par degré.

La différence des forces électromotrices à 14 et 45° C. devient donc égale à :

$$0,00025 \cdot 31 = 0,0077 \text{ volt.}$$

En terminant à la même différence de potentiel la décharge dans les deux cas, cette décharge sera plus poussée de :

$$0,016 + 0,0077 = 0,024 \text{ volt à 20 ampères}$$

et

$$0,026 + 0,0077 = 0,034 \text{ volt à 32 ampères}$$

pour la température 45° C.

Pour être dans les mêmes conditions dans les deux cas, la décharge à 45° C. étant arrêtée à 1,82 volt, celle à 14° C. aurait dû être poussée jusque :

$$1,82 - 0,024 = 1,796 \text{ volt pour 20 ampères}$$

et

$$1,82 - 0,034 = 1,786 \text{ volt pour 32 ampères.}$$

Si on extrapole jusqu'à ce point les courbes figures 110 et 111, on trouve que les résultats précédents ne sont pas sensiblement influencés, et l'augmentation de capacité par degré devient 2 0/0 pour 20 ampères et 3 0/0 pour 32 ampères.

Bien entendu la variation de la concentration de l'acide est plus grande dans le cas de la température plus élevée, puisque la quantité d'électricité débitée est supérieure. C'est ce que C. Heim a vérifié en prélevant sur l'élément ES₂ 80 à 100 centimètres cubes d'acide entre les plaques moyennes, dans le milieu de la hauteur, et en déterminant la densité à 18° C., à l'aide d'un aréomètre. Les moyennes d'un grand nombre d'expériences sont exprimées dans le tableau 86 :

TABLEAU 86

INTENSITÉ EN AMPÈRES	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS C.	DENSITÉ DE L'ACIDE A 18° C.	
		FIN CHARGE	FIN DÉCHARGE
32,0	14	1,238	1,224
32,0	45	1,246	1,219
20,0	14	1,241	1,215
20,0	45	1,246	1,209

A la limite de deux séries d'essais, on obtenait pour la décharge à 32 ampères 96 ampères-heures à la température 45° C., alors qu'à la charge précédente, effectuée à 14° C. et 32 ampères, il n'avait été fourni que 61,9 ampères-heures. De même, après une charge de 76,0 ampères-heures à 14° C., on obtenait, à 45° C., une décharge de 108,3 ampères-heures à 20 ampères.

Inversement, après une charge de 128 ampères-heures à 32 ampères et à la température de 45° C., on obtenait seulement une décharge de 65,6 ampères-heures à 14° C.

Une décharge terminée normalement à 14° C., et ayant donné 52,8 ampères-heures, était continuée après une heure et demie d'arrêt, alors que l'élément était chauffé à 45° C. On obtenait ainsi encore 17,6 ampères-heures, soit 33 0/0 de la première valeur,

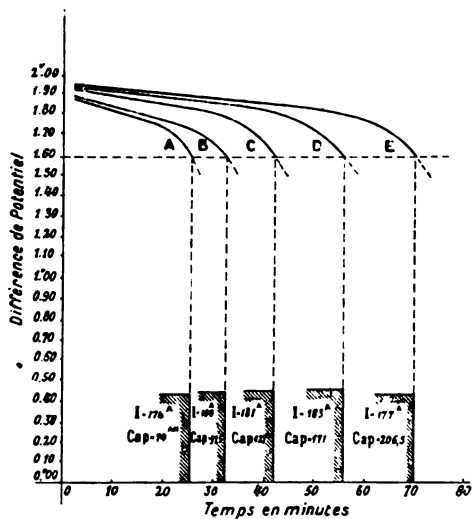


FIG. 112. — Courbes de décharges à températures différentes.

alors que, dans les mêmes conditions, l'élément étant resté à 14° C., il n'aurait été obtenu à nouveau que 4,3 ampères-heures, soit 8 0/0. Ceci prouve qu'il ne s'agit pas dans le premier cas d'un rétablissement de la force électromotrice.

2° *Expériences de C. Liagre.* — C. Liagre¹ a également déterminé l'influence de la température sur la capacité. Il a expérimenté sur des éléments dont les positives et négatives semblables étaient du type à grande surface². Effectuant d'abord des décharges très rapides au régime de 175 à 180 ampères et avec les températures 20, 27, 40, 50 et 70° C., il obtint les courbes A, B, C, D, E, de la figure 112, tracées dans

1. *Éclairage électrique*, t. XXIX, p. 149; 2 novembre 1901.

2. Les plaques étaient du type d'Arsonval-Vaugeois (AV); leur surface totale active atteignait 348 décimètres carrés pour une surface apparente de 47 décimètres carrés. L'élément était rempli d'acide sulfurique à 26° B., à la température de 25° C.; sa température était maintenue constante par une circulation d'eau dans une enveloppe en plomb. Il avait effectué antérieurement 30 décharges.

l'ordre B, D, C, A, E, pour écarter la supposition que la capacité avait pu s'élever dans la suite des décharges à même régime. Des valeurs ainsi obtenues, il déduisait pour la capacité C_0 , à la température θ :

$$C_0 = 20 + 2,70 \theta \text{ ampères-heures,} \quad (1)$$

20 ampères-heures représentant la capacité 0° C.

En répétant l'expérience à un régime lent et pour les tempéra-

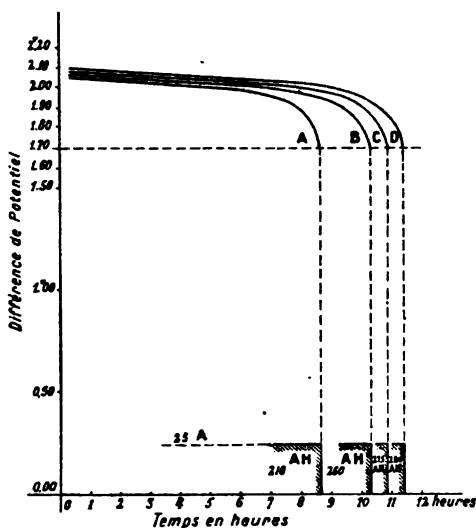


FIG. 113. — Courbes de décharges à températures différentes.

tures **16, 32, 40 et 50° C.** , il put tracer les courbes A, B, C, D, de la figure 113, et déduire pour la capacité C_0 à la température θ :

$$C_0 = 175 + 2,70 \theta \text{ ampères-heures.} \quad (2)$$

Les courbes mettent en évidence la diminution de la résistance avec la température et par suite la valeur plus élevée de la différence de potentiel pendant la décharge.

Les deux équations (1) et (2), qui figurent des droites parallèles, sont représentées en figure 114, et l'auteur y a ajouté les courbes correspondantes à d'autres régimes intermédiaires, qui sont également des droites possédant le même coefficient angulaire compris entre 2,55 et 2,80. L'incurvation de la courbe 2 vers l'axe des x pour les températures élevées doit évidemment provenir du fait que la capa-

cité ne peut dépasser certaines limites définies par la quantité de matière active.

Rapportant les différentes valeurs obtenues à l'unité (1 mètre carré) de surface active, C. Liagre propose l'équation suivante, valable entre 15 et 35° C. :

$$C_{\text{au régime 1}} = C_0 \text{ au régime 1} + 0,770 \theta.$$

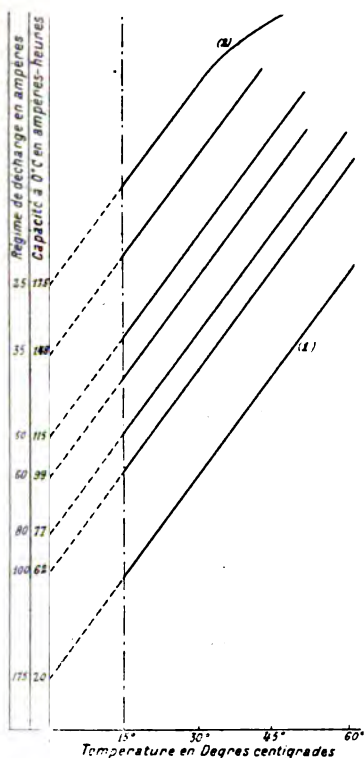


FIG. 114. — Variation de la capacité en fonction de la température, pour différents régimes.

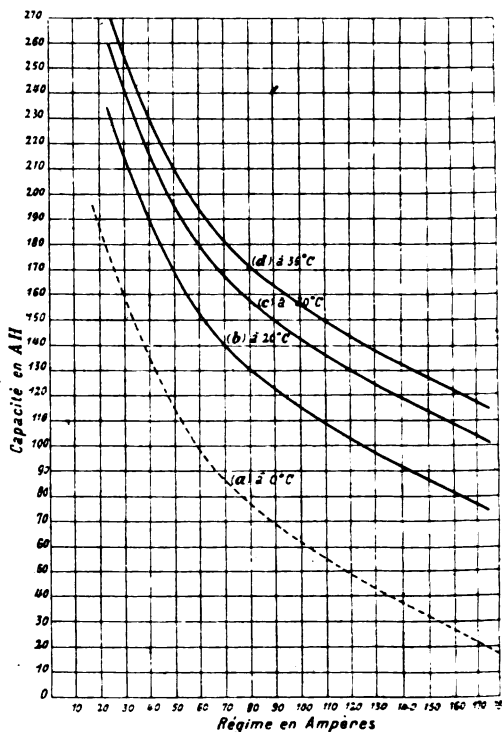


FIG. 115. — Variation de la capacité avec le régime pour différentes températures.

Les courbes de la figure 115, qui représentent les variations de capacité en fonction du régime pour les différentes températures, d'après les essais précédents, montrent que l'augmentation de capacité avec la température est beaucoup plus considérable dans les décharges rapides que dans les décharges lentes. Elle atteint ici 4,3. 0/0 par degré, entre 15 et 35° C., au régime de 175 ampères,

tandis qu'elle s'élève seulement à 1,2 0/0 par degré au régime de 25 ampères.

3° *Expériences sur des plaques genre Faure.* — Les expériences de C. Heim et de C. Liagré sont relatives aux éléments à plaques à grande surface. Elles ne tiennent compte, d'autre part, que de la capacité de l'élément sans considération de l'électrode qui limite la capacité.

Nous avons entrepris des essais en vue de combler cette lacune. Dans une première série d'essais, nous opérions sur des positives du type à empâtage¹. Choissant des positives ayant rigoureusement la même constitution et la même capacité dans les mêmes conditions, nous déterminions la variation de capacité en fonction de l'intensité pour les trois températures différentes 17,6, 40,7 et 60° C. A cet effet, chaque positive était montée entre deux négatives de capacité beaucoup plus élevée et, pour chacune des décharges, la tension anodique était suivie en faisant usage de l'électrode supplémentaire au plomb spongieux. Les températures étaient maintenues constantes aux valeurs ci-dessus indiquées pendant les décharges.

La figure 116 donne l'allure des courbes obtenues avec les trois températures différentes. Des valeurs ainsi trouvées, on a déduit, d'autre part, les courbes de variation de la capacité en fonction de la température pour différents régimes. La figure 117 montre que ces courbes sont sensiblement des droites, sauf dans le cas des faibles densités de courant. Une légère incurvation vers l'axe des X se produit alors, par suite du fait que la capacité tend à être limitée par défaut de matière active. Il est évident que, pour des régimes suffisamment lents, on obtiendrait une horizontale, la capacité devenant dans tous les cas limitée non par défaut d'acide dans les pores, mais par défaut de matière active. En pratique, il est même possible d'obtenir une baisse de capacité avec les températures élevées quand l'intensité est très faible, car dans ce cas interviennent les actions locales d'autant plus sensibles que la densité de courant est faible et la température élevée. On verra la grande importance de celles-ci dans le cas des plaques négatives.

Dans tous les cas, entre les limites de 20 et 40° C., qui sont les plus intéressantes à examiner en pratique, on peut considérer que l'on a affaire à des droites dont le coefficient angulaire augmente avec l'intensité et paraît atteindre une valeur limite.

1. Les plaques étaient à grille de 3^{mm},5 d'épaisseur. La densité d'acide utilisé était 29° B. fin charge.

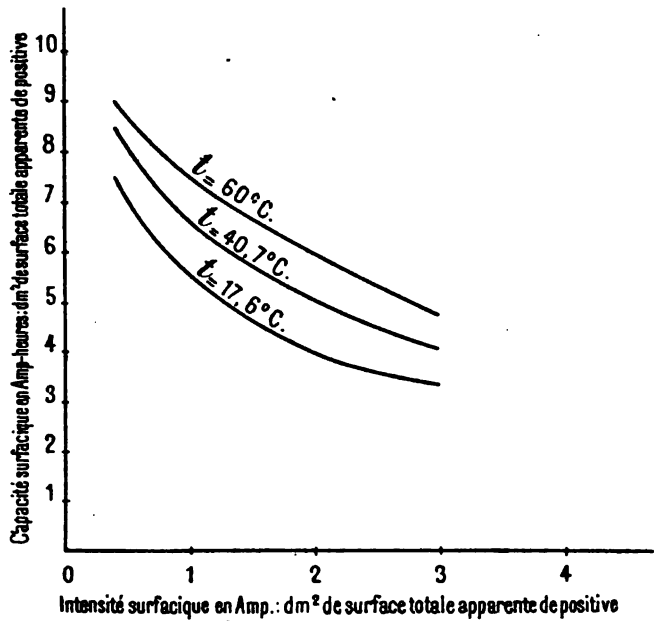


FIG. 116. — Variation de la capacité des positives avec le régime pour différentes températures.

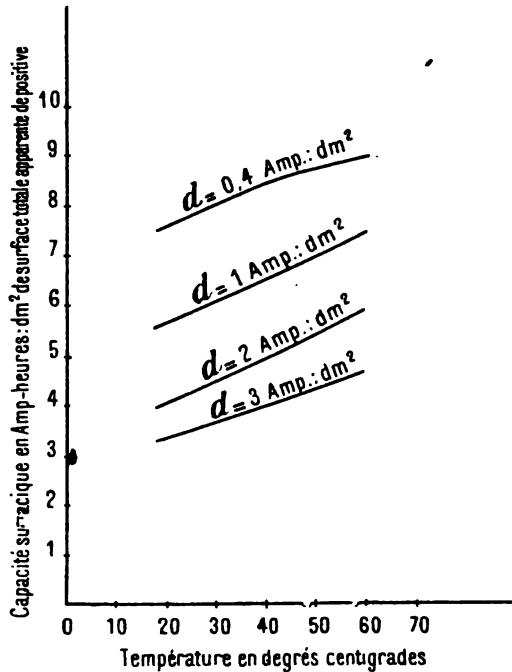


FIG. 117. — Variation de la capacité des positives avec la température pour différents régimes.

C'est ainsi qu'en appelant Q_t la capacité à la température $t^\circ \text{C.}$, on a, en prenant comme base Q_{20} , la capacité à la température 20°C. :

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,0056 (t - 20)]$$

pour la densité de courant $d = 0,4 \text{ amp. : dm}^2$ de surface totale apparente de positive ;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,0075 (t - 20)]$$

pour la densité de courant $d = 1 \text{ amp. : dm}^2$;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,0106 (t - 20)]$$

pour la densité de courant $d = 2 \text{ amp. : dm}^2$;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,00965 (t - 20)]$$

pour la densité de courant $d = 3 \text{ amp. : dm}^2$.

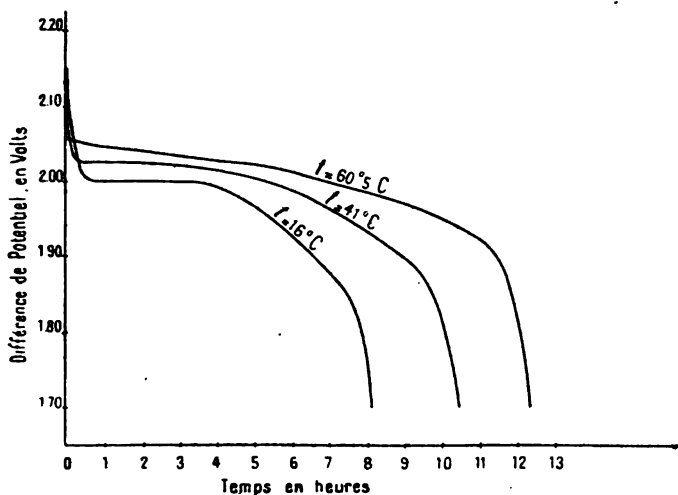


FIG. 118. — Courbes de décharge des positives, à différentes températures.

Les courbes de décharge sont assez intéressantes à examiner. Nous reproduisons sur la figure 118 celles relatives aux positives précédentes déchargeant à la densité de courant $d = 0,775 \text{ amp. : dm}^2$ de surface apparente de positive. On constate que la courbe est d'autant plus élevée que la température est haute, la température agissant à la fois sur la résistance intérieure, qu'elle diminue, et

sur la force électromotrice, qu'elle augmente (par suite de la diffusion), pour donner une tension aux bornes plus élevée. Le début de la décharge marque d'ailleurs très nettement l'importance de la diffusion. On voit en effet que le coup de fouet qui se produit a de moins en moins d'importance, quand la température s'élève; il n'y en a même plus du tout à la température 60°,5 C. La tension initiale est ainsi d'autant plus faible que la température est élevée, ce qui prouve que, la diffusion étant insuffisante aux basses températures, les pores de la matière active sont remplis d'acide plus concentré que le liquide extérieur au commencement de la décharge, tandis qu'il tend à y avoir égalisation lorsque la température s'élève¹.

Des courbes de la figure 118 on déduit, pour la tension anodique moyenne (mesurée avec l'électrode supplémentaire au plomb spongieux), en arrêtant au crochet, soit à 1,83 volt :

$e_{\text{moy}} = 1,971$	volt,	à la température	16° C.
$e_{\text{moy}} = 1,985$	—	—	41
$e_{\text{moy}} = 1,999$	—	—	60,5

Des courbes semblables, correspondant à la densité de courant de décharge $d = 1,745$ amp. : dm^2 de surface apparente de positive, donnaient jusqu'au crochet (1,80 v.) :

$e_{\text{moy}} = 1,919$	volt,	à la température	16°,5 C.
$e_{\text{moy}} = 1,943$	—	—	40
$e_{\text{moy}} = 1,958$	—	—	60

Enfin, pour la densité de courant $d = 2,93$ amp. : dm^2 , on obtenait jusqu'au crochet (1,80 v.) :

$e_{\text{moy}} = 1,89$	volt,	à la température	16°,9 C.
$e_{\text{moy}} = 1,922$	—	—	42
$e_{\text{moy}} = 1,935$	—	—	58,5

Pour l'étude des courbes de charge aux différentes températures, nous utilisons les plaques positives précédentes, et, pour les placer dans des conditions aussi semblables que possible, la décharge pré-

1. Remarquons ici que, si on suppose la formation de traces de corps suroxygénés, comme l'acide persulfurique, la température agirait dans le même sens, ces corps étant facilement décomposés par la chaleur. Quoi qu'il en soit, c'est certainement la diffusion ou les courants de concentration qui jouent le rôle le plus important et qui seuls expliquent les différents autres phénomènes ici étudiés.

cedente était effectuée dans les mêmes conditions, à la température 16°C . et avec une densité de courant $d = 0,387$ ampère par décimètre carré de surface apparente de positive.

Les capacités étaient très voisines, un élément donnant une décharge de dix-huit heures et l'autre de dix-neuf heures. La charge suivante était alors effectuée à la même densité de courant, $0,387$ amp. : dm^2 , mais aux températures différentes 16 et 40°C .

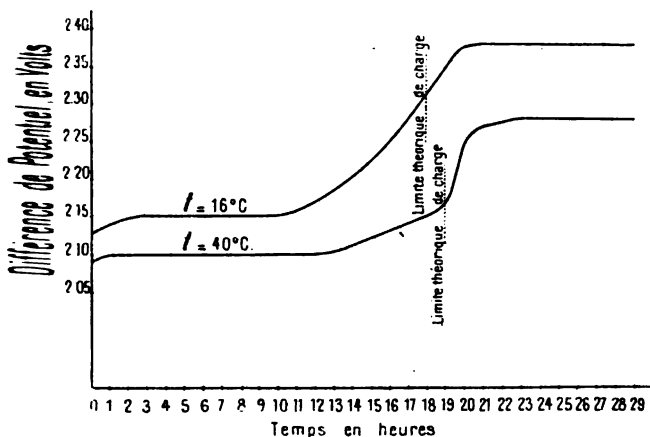


FIG. 119. — Courbes de charge des positives à températures différentes.

L'allure des courbes est donnée par la figure 119. On voit que la tension anodique de charge reste plus faible à température plus élevée, en même temps que diminue la différence entre la tension correspondant à la partie constante et la tension finale, faits qu'explique l'accélération de la diffusion avec la température.

La tension maxima est atteinte un peu moins rapidement à la température 40° qu'à 16°C . (en tenant compte, bien entendu, de la petite différence dans les quantités d'électricité débitées); la différence, qui est d'ailleurs très petite, doit tenir à l'influence des actions locales un peu plus énergiques lorsque croît la température.

En supposant un rendement de $0,85$ en quantité, ce qui donne comme limite de charge $21^{\text{h}}12'$ pour la plaque 16°C . et $22^{\text{h}}20'$ pour 40°C ., on trouve comme tensions anodiques moyennes de charge :

$$e_{\text{moy}} = 2,203 \text{ volts, à la température } 16^{\circ}\text{C}.$$

et

$$e_{\text{moy}} = 2,131 \text{ — — — } 40^{\circ}\text{C}.$$

Afin de déterminer l'influence de l'épaisseur de la matière active sur la variation de capacité en fonction de la température, nous avons répété les expériences précédentes avec des plaques positives à grille de même profil que celles des essais précédents, mais ayant une épaisseur de 6 millimètres. Toutes les autres conditions étaient restées les mêmes.

La figure 120 donne la variation de capacité en fonction de l'intensité pour les trois températures 20, 40 et 60° C.

La figure 121 montre les courbes de variation de capacité en fonction de la température pour des densités de courant différentes.

Toutes ces courbes sont légèrement incurvées vers l'axe des x pour les températures élevées; mais on peut, sans erreur sensible, considérer comme droite la partie des courbes comprise dans les limites 20 à 40° C.

Dans ces limites, les coefficients angulaires varient avec la densité de courant, comme l'expriment les équations suivantes dans lesquelles

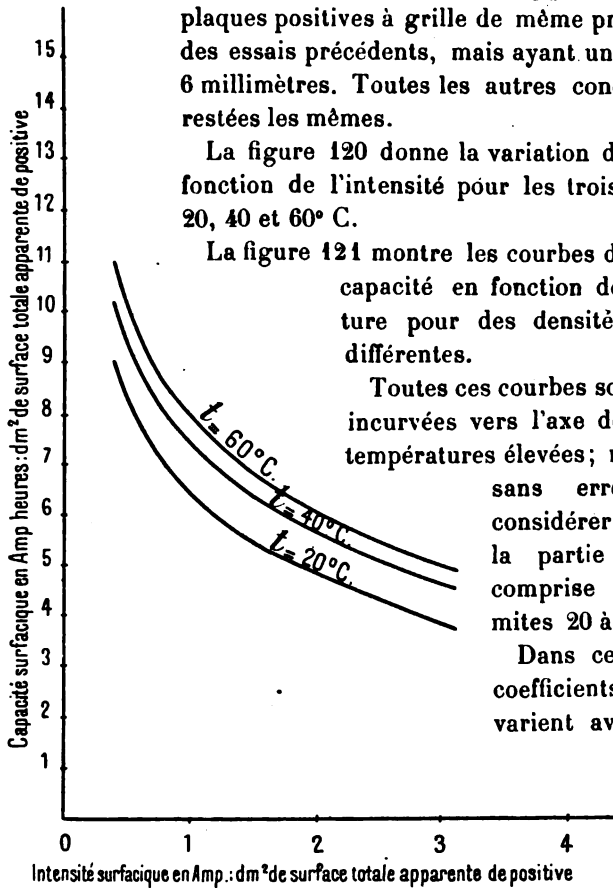


FIG. 120. — Variation de la capacité des positives avec le régime pour différentes températures.

Q_t est la capacité à la température t , et Q_{20} , la capacité à la température 20° C. :

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,00685(t - 20)]$$

à la densité de courant de décharge $d = 0,4$ amp. : dm^2 de surface apparente de positive ;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,00816(t - 20)]$$

à la densité de courant $d = 1$ amp. : dm^2 ;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,00927(t - 20)]$$

à la densité de courant $d = 2 \text{ amp. : dm}^2$;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,0110 (t - 20)]$$

à la densité de courant $d = 3 \text{ amp. : dm}^2$.

Ici aussi les coefficients angulaires sont d'autant plus élevés que le régime de décharge est lui-même plus fort. De plus, ces valeurs sont en général un peu supérieures à celles qui correspondent à l'épaisseur de plaque plus faible, $3^{\text{mm}},5$, lorsqu'on rapporte à égalité de densité de courant. La différence serait plus sensible encore si on rapportait à égalité de temps de décharge, celui-ci augmentant, pour le même régime, avec l'épaisseur de la plaque.

L'influence de la température sur la capacité des négatives a été étudiée par nous en prenant le même type de quadrillage à grille de $3^{\text{mm}},5$ que dans l'étude semblable des positives.

L'empâtage était également le même. Chacune des petites plaquettes d'essai, que l'on choisissait aussi semblables que possible¹, était montée entre deux plaques positives de capacité très supérieure, dans un acide de concentration 29° B . La disposition et les conditions des essais étaient donc exactement les mêmes

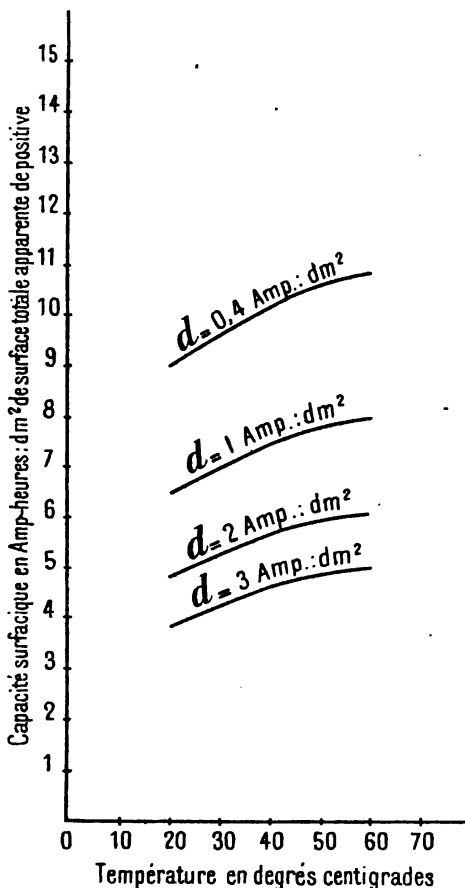


FIG. 121. — Variation de la capacité des positives avec la température pour différents régimes.

1. On tenait compte des très petites différences observées dans la capacité obtenue dans des conditions identiques, et on effectuait la correction des résultats dans ce sens. On avait opéré de même pour les positives. Dans tous les cas, d'ailleurs, cette correction était très faible.

que dans l'étude des positives. La tension cathodique était mesurée à l'aide de l'électrode supplémentaire au plomb spongieux. Dans tous les cas, la capacité était calculée jusqu'au crochet qui se produit, comme on a vu antérieurement, vers la tension cathodique 0,20 volt.

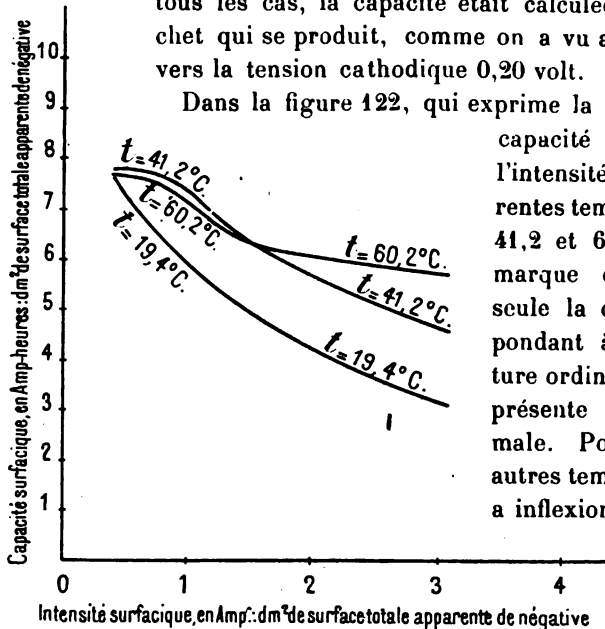


FIG. 122. — Variation de la capacité des négatives avec le régime pour différentes températures.

Dans la figure 122, qui exprime la variation de la capacité en fonction de l'intensité pour les différentes températures 19,4, 41,2 et 60,2 C., on remarque de suite que seule la courbe correspondant à la température ordinaire (19,4 C.) présente l'allure normale. Pour les deux autres températures, il y a inflexion de la courbe

aux faibles intensités, et on remarque que ce fait curieux que, pour ces in-

tensités, la capacité est plus faible à la température 60,2 C. qu'à 41,2 C.

La figure 123, qui se rapporte aux variations de capacité en fonction de la température pour les différents régimes, met clairement en évidence ce fait que, pour chaque densité de courant, doit exister une température qui correspond au maximum de capacité, cette température devant être d'autant plus élevée que la densité du courant de décharge est elle-même plus grande. Disons de suite que ce phénomène est explicable par l'augmentation des actions locales avec la température. Des courbes de la figure 123 nous pouvons déduire la capacité Q_t à la température t en fonction de la capacité Q_{20} à 20° C., en supposant que la fonction est linéaire dans ces limites, ce qui est voisin de la vérité. On trouve alors :

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,001(t - 20)]$$

à la densité de courant $d = 0,4$ amp. : dm^2 de surface totale apparente de négative :

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,0102(t - 20)]$$

à la densité de courant $d = 1 \text{ amp. : dm}^2$;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,0165 (t - 20)],$$

à la densité de courant $d = 2 \text{ amp. : dm}^2$;

$$Q_t = Q_{20} [1 + 0,0227 (t - 20)]$$

à la densité de courant $d = 3 \text{ amp. : dm}^2$.

Comme pour les plaques positives, le coefficient angulaire augmente avec la densité de courant, mais dans des proportions beaucoup plus grandes : considérablement plus faible aux régimes lents, il devient notablement supérieur aux régimes élevés.

Pour prouver que la diminution de la capacité avec la température aux décharges lentes provient bien de l'augmentation des actions locales avec la température, nous donnons dans la figure 124 les courbes de décharge à la densité de courant $0,4 \text{ amp. : dm}^2$ pour les températures $18, 42$ et 61° C. , ainsi que les courbes de charge suivantes à la même densité de courant, mais à la même température (21° C. , la température ambiante) pour les trois éléments.

On remarque d'abord qu'en décharge la tension cathodique (mesurée avec électrode supplémentaire en plomb spongieux) reste d'autant plus faible que la température est élevée, pour les mêmes raisons données à l'occasion de l'étude des positives, c'est-à-dire diminution de résistance intérieure avec la température et augmentation de la force électromotrice, par suite de la concentration plus

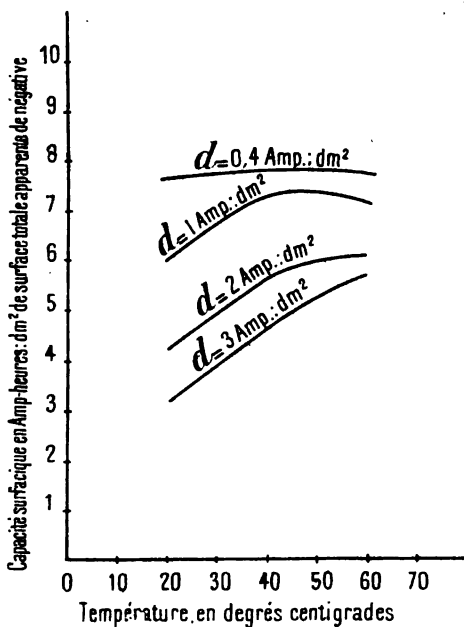


FIG. 123. — Variation de la capacité des négatives avec la température pour différents régimes.

élevée dans les pores de la matière active, grâce à l'accroissement de diffusion.

Le crochet de la décharge commence sensiblement au même point¹; mais on peut constater qu'il est d'autant plus brusque que la température est plus élevée (premier indice d'une sulfatation plus avancée).

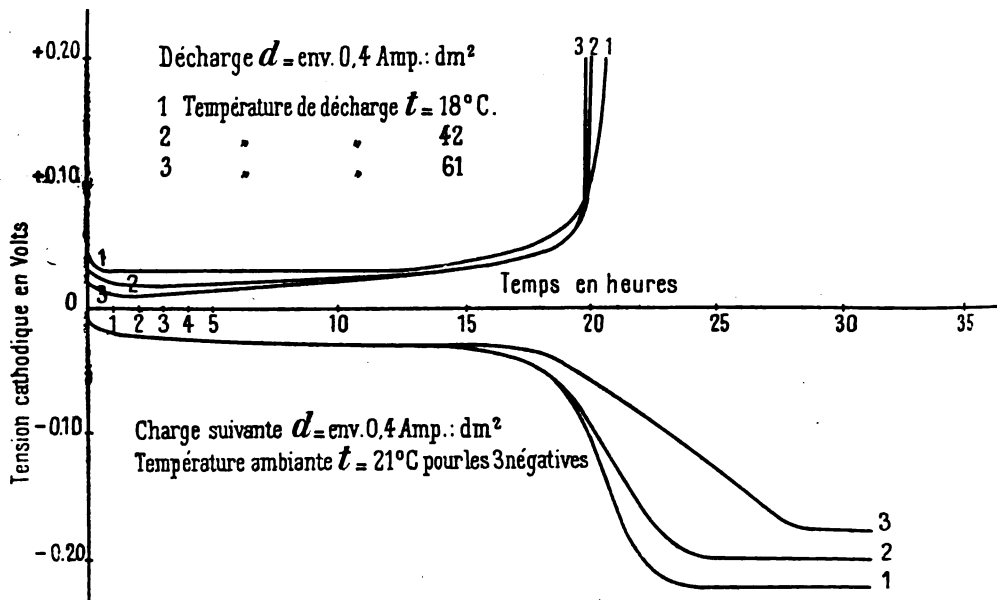


FIG. 124. — Variation de la tension cathodique en charge et en décharge à différentes températures.

A la charge suivante, effectuée à température égale, la courbe est, pendant la partie stable, exactement la même pour les trois éléments; mais l'élévation de tension cathodique correspondant au dégagement d'hydrogène et qui marque la fin de la charge survient d'autant plus rapidement que la température de décharge a été faible.

On peut en conclure évidemment que, quoiquela capacité utile ait

1. C'est de ces courbes qu'a été déduite la capacité telle qu'elle est donnée par les courbes antérieures (fig. 122 et 123); mais, dans ces dernières, on a fait une petite correction due à une légère divergence dans la capacité des trois plaques déchargeant dans les mêmes conditions de température; ceci dit pour expliquer que, dans les courbes de la figure 124, la capacité de 1 paraît un peu plus élevée que celle des plaques 2 et 3, tandis que c'est l'inverse qui a lieu dans les figures 122 et 123.

été très voisine, la proportion de sulfate formé pendant la décharge a augmenté avec la température, c'est-à-dire que les actions locales ont été plus intenses.

Parmi les actions locales, celle qui est certainement le plus influencée par la température est l'action chimique directe entre le plomb spongieux et l'acide sulfurique. Une mesure des différences dans les actions locales peut être donnée ici par le rendement en quantité, en supposant la charge terminée, quand le potentiel a atteint sa valeur maxima constante. On trouve ainsi :

élément.....	1	$\rho = 0,85$
—	2	$\rho = 0,80$
—	3	$\rho = 0,69$

Un fait curieux à signaler est que la tension cathodique fin charge, qui correspond au dégagement d'hydrogène, dépend un peu de la température de la décharge précédente et est plus faible quand cette température a été maintenue plus élevée.

De même que le potentiel de la cathode en décharge tend à se rapprocher de celui de l'électrode supplémentaire en plomb spongieux, lorsque s'élève la température, de même la tension cathodique de charge reste d'autant plus petite que la température est élevée.

Pendant la première partie (période constante) de la charge, la différence est faible ; elle devient plus sensible à la fin de la charge.

Dans les expériences entreprises sur les trois négatives précédentes, déchargeant à la même densité de courant $d = 0,8$ amp. : dm² de surface apparente et à la même température (température ambiante, 23° C.), puis chargeant à la même densité de courant $d = 0,4$ amp. : dm² de surface apparente, mais avec les températures différentes 20,5, 40,5 et 60° C., nous obtenions pour les valeurs de la tension cathodique celles exprimées dans le tableau 87.

TABLEAU 87

	$t = 20^{\circ},5$ C.	$t = 40^{\circ},5$ C.	$t = 60^{\circ}$ C.
Tension cathodique en volts : correspondant à la partie stable de la courbe.....	0,032	0,024	0,024
correspondant à la fin de la charge, quand la tension a atteint sa valeur maxima.....	0,200	0,144	0,080

Les causes déterminantes de ces différences sont encore ici : diminution de la résistance intérieure avec la température et égalisation plus complète des concentrations intérieure et extérieure par la diffusion qu'accélère la chaleur.

4° *Remarques relatives à l'influence de la température sur la capacité.* — Nous avons montré précédemment comment la capacité doit augmenter avec la température, par suite de l'augmentation du coefficient de diffusion.

Les différentes expériences que nous venons de résumer indiquent bien que cette augmentation de la capacité ne peut provenir ni de l'élévation de la conductibilité ni de celle de la force électromotrice avec la température.

Elles s'accordent toutes pour montrer que cette augmentation de capacité avec la température est d'autant plus importante que la densité de courant est élevée, phénomène explicable par cette considération que la concentration dans les pores de la matière active tend à baisser, par suite de la sulfatation due à la décharge, d'autant plus rapidement que l'intensité du courant est grande, et que, par suite, c'est dans ces conditions que l'augmentation du coefficient de diffusion doit avoir le plus d'influence.

On remarquera que l'élévation du coefficient de température avec la densité de courant se fait sentir davantage encore sur les négatives que sur les positives (pour un même type de plaques), fait que l'on peut rapprocher de la diminution plus rapide de la capacité en fonction de l'intensité pour les plaques négatives, ainsi qu'on le verra plus loin.

Pour les plaques empâtées le coefficient de température augmente un peu avec l'épaisseur de la matière active. Aussi est-il très curieux de constater que, tandis que, pour les plaques genre Faure, le coefficient de température ne dépasse pas la valeur 0,024, qui est celle que l'on admet pour le coefficient de diffusion, pour les plaques à grande surface cette dernière valeur est souvent dépassée.

Les nombreuses influences qui viennent d'être examinées montrent qu'il est impossible d'établir une formule générale de la variation de la capacité en fonction de la température, car une telle formule devrait tenir compte du type de plaque, de l'électrode qui limite la capacité, de l'intensité de courant et d'autres facteurs encore, comme la concentration de l'acide, qui doivent jouer aussi un rôle très important.

Au point de vue pratique, le chauffage des batteries en vue de

l'augmentation de la capacité ne peut guère être utilisée à part des cas exceptionnels, et les causes principales qui s'opposent à cette utilisation sont l'augmentation des actions locales à la négative et aussi, comme on le verra plus loin (p. 328), la diminution de durée des négatives avec la température.

Cet emploi peut cependant être avantageux dans les batteries tampon ; mais alors il ne s'agit plus de l'augmentation de la capacité, mais de la diminution du rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ entre les tensions moyennes en charge et en décharge.

Capacité respective des deux électrodes positive et négative. —

D'une façon générale, on trouve que, dans les mêmes conditions de constitution et de fonctionnement, une plaque négative a une capacité supérieure à une positive du même type, pour les faibles intensités et au début du fonctionnement.

Cependant, en élevant l'intensité de décharge, on constate que la capacité de la négative baisse plus rapidement que celle de la positive et peut même souvent devenir inférieure à celle-ci.

Nous avons mis ce fait en évidence en traçant les courbes I et II (fig. 125), qui se rapportent à deux plaques à grille de 3^{mm},3 d'épaisseur, empâtées. Ces deux plaques, constituées

identiquement de la même manière, étaient formées, l'une (I) en négative, et l'autre (II) en positive. Après formation complète, on déterminait la variation de capacité avec le régime de décharge au début du fonctionnement, et on trouvait dans les mêmes conditions les courbes de la figure 125, qui montrent bien que la capacité de la

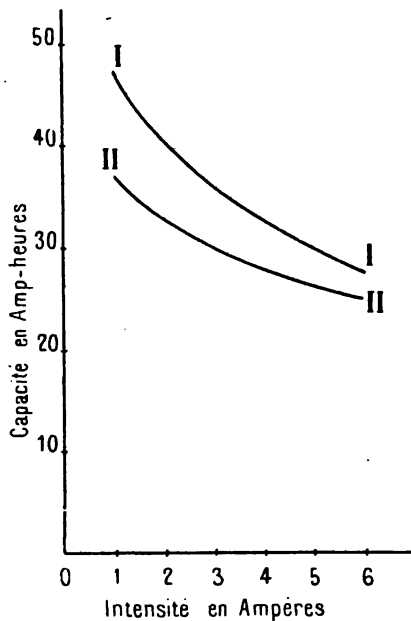


FIG. 125. — Capacités respectives d'une positive et d'une négative.

négative supérieure à celle de la positive aux régimes lents va s'en rapprochant de plus en plus aux régimes élevés. Il s'agit ici du début du fonctionnement, point important à signaler, car, ainsi qu'on le verra plus loin, la variation de la capacité avec le nombre de décharges n'a pas la même allure dans les deux cas, et il peut arriver

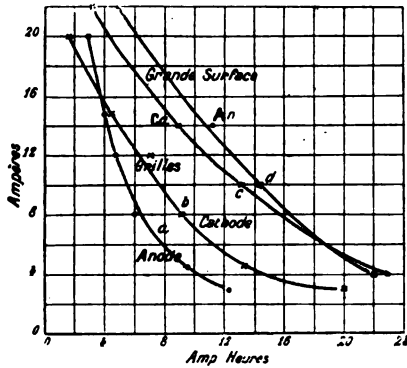


FIG. 126. — Capacités respectives des positives et des négatives.

de plaques, les variations de force électromotrice E et de différence de potentiel e , anodique et cathodique, étudiées à l'aide de l'électrode supplémentaire au mercure.

On constate bien, d'après ces courbes tracées pour des intensités variables, que la capacité cathodique diminue plus rapidement que la capacité anodique pour les intensités élevées ; c'est ce qu'expriment plus clairement encore les courbes de la figure 126, qui donnent dans chaque cas la variation de capacité en fonction de l'intensité.

Influence du type de plaque sur la capacité. — Harry Wehrlin³ a

1. *Zeitschrift f. Elektrotechnik*, t. XIX, p. 102 ; — *Éclairage électrique*, t. XXIV, p. 63.

2. Les constantes de ces plaques du type A. Hagen étaient les suivantes :

	POSITIVE à GRANDE SURFACE	NÉGATIVE à GRANDE SURFACE	POSITIVE à GRILLE	NÉGATIVE à GRILLE
Poids des plaques formées et sèches à l'air en grammes...	2306	2328	1250	1160
Surface totale active en dm ² ...	34,6	34,6	5,4	5,4
Surface plane, en dm ²	5,75	5,75	5,4	5,4
Épaisseur des plaques, en mm.	11	11	6	6

3. *Centralblatt f. Accumulatoren und Elementenkunde*, t. II, p. 33 et 45 ; — *Éclairage électrique*, t. XXVII, p. 224.

qu'au bout d'un certain temps de fonctionnement la capacité de la négative soit inférieure à celle de la positive à tous les régimes.

U. Schoop⁴ a étudié également la variation de capacité en fonction de l'intensité relative à des électrodes positive et négative de même constitution². La densité de l'acide était 1,17. Les figures 69 et 70 indiquent, pour les deux genres

déterminé l'allure des courbes de capacité des positives de fabrication différente. Il a adopté une méthode de représentation graphique

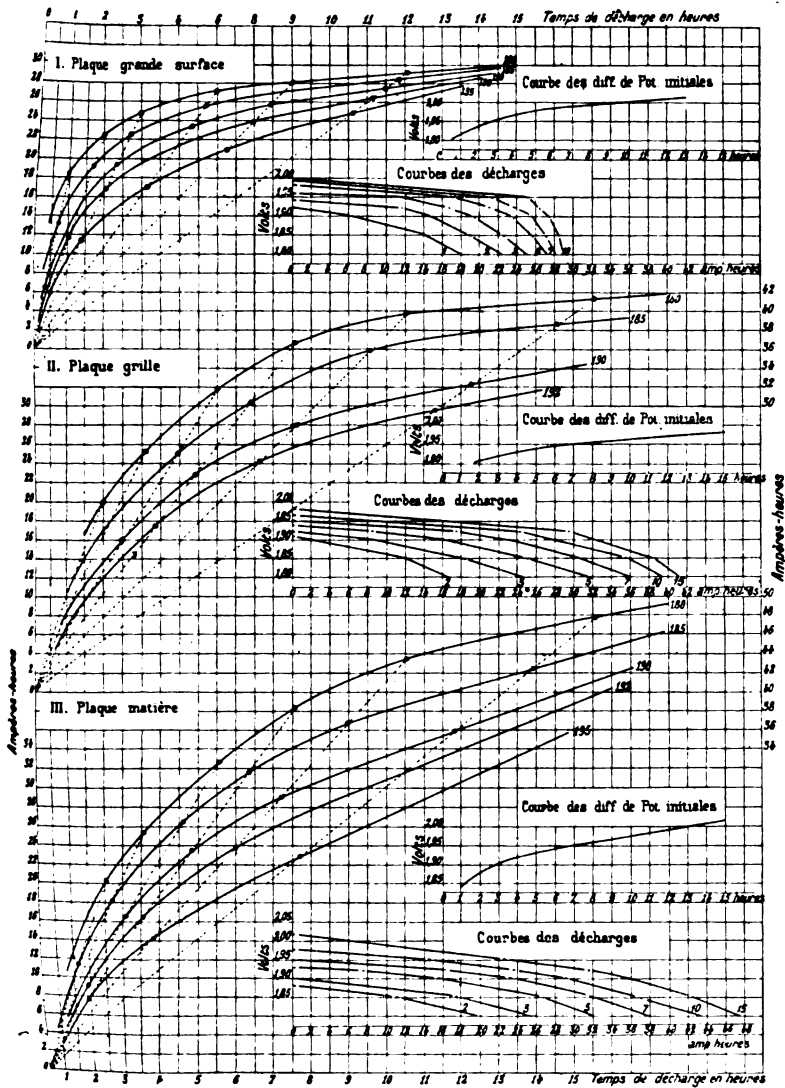


FIG. 127. — Capacités respectives de différents types de plaques.

particulière et qui consiste à porter les temps de décharge en abscisses (Fig. 127) et les capacités correspondantes en ordonnées.

Si on trace, pour un élément déterminé, plusieurs courbes se rapportant à des différences de potentiel variables pour la fin de la décharge, telles que celles choisies ici : 1,80, 1,85, 1,90, 1,92, 1,95 volt, le système de courbes ainsi obtenu ne donne pas seulement la variation de capacité avec la durée de la décharge, mais aussi l'allure même des décharges pour toutes les intensités. En effet, en joignant par une droite un point quelconque d'une des courbes à l'origine, cette droite représente une décharge effectuée à une intensité a , qui est déterminée, car pour tous les points on a l'équation

$$y = ax,$$

qui peut se traduire par :

$$\text{capacité} = \text{intensité} \times \text{temps.}$$

Les points de coupure de ces droites avec les cinq courbes donnent des points suffisants, si on connaît en outre les différences de potentiel initiales, pour tracer les courbes de décharge correspondant aux différentes intensités.

Les courbes tracées ici (*fig. 127*) d'après cette méthode sont affectées d'un indice 2, 3, 5, qui signifie que la décharge a eu lieu en deux, trois ou cinq heures (la différence de potentiel finale étant 1,80 volt).

L'auteur a étudié comparativement, de cette façon, trois éléments qui différaient essentiellement par la construction de leurs plaques. Dans tous ces éléments, les négatives avaient une capacité supérieure aux positives et ne variaient que de quelques centièmes de volt pendant la décharge; c'est, par conséquent, une étude comparative de positives qui est faite dans ce cas.

Les trois éléments étaient choisis de telle sorte qu'ils avaient même capacité, 25 ampères-heures, au régime de trois heures et jusque 1,80 volt. Les valeurs indiquées dans les courbes des différences de potentiel initiales sont celles obtenues quelques minutes après le commencement de la décharge, lorsque la période du coup de fouet est terminée¹.

1. Les constantes des éléments sont les suivantes : Dans l'élément I, la plaque positive est une plaque à grande surface construite par la fabrique d'accumulateurs Wüste et Rupprecht. La plaque a une âme, et les nervures d'une face croisent celles de la face opposée. Les dimensions de la plaque sont 195×165 millimètres, et 9 millimètres d'épaisseur, dont 7 millimètres d'âme. Le

Entre les trois types de plaques étudiées, il y a les différences essentielles suivantes :

La plaque à grande surface I a une quantité de peroxyde relativement petite, mais répartie en couche mince, ce qui assure une très grande surface de contact entre le conducteur et la matière active, d'une part, et, d'autre part, entre celle-ci et l'électrolyte. Il en résulte une résistance moindre de matière active et une égalisation plus rapide des concentrations intérieure et extérieure de l'électrode.

La plaque II a une quantité de matière active environ double, mais en couche plus épaisse. Sa surface de contact entre le conducteur et la matière active est encore assez élevée, mais beaucoup moindre cependant que celle de la plaque I. Le courant traverse encore assez également toutes les parties de la matière. Entre l'électrolyte et la matière active la surface de contact est petite, car les barreaux de la grille recouvrent une partie du peroxyde.

La plaque III a une quantité de matière un peu inférieure à II, mais disposée en couche plus mince, 6 millimètres au lieu de 7. La surface de contact entre la matière active et le conducteur étant très petite, les parties voisines de celui-ci travailleront les premières. Par contre, entre l'électrolyte et la matière active la surface de contact est un peu plus grande que celle de II, quoique cependant considérablement moindre que celle de I.

rapport entre la surface active et la surface apparente est égal à 8. La plaque pèse 2.500 grammes, dont environ 300 à 400 grammes de peroxyde.

La positive de l'élément II est du type à grille construit par la même maison. Elle est constituée par des pastilles en oxyde de plomb, fabriquées à l'aide d'une presse spéciale, et munies de rainures et de trous. Ces pastilles sont disposées les unes à côté des autres dans un moule. Le plomb que l'on y coule ensuite remplit les rainures et les perforations que possèdent celles-ci : de sorte que toutes les pastilles sont bien serties et que les deux côtés de quadrillage sont réunis par des rivets en plomb. La plaque essayée ici a comme dimensions 195 × 165 millimètres et 7 millimètres d'épaisseur. Son poids total de 1.600 grammes se décompose en 720 grammes de peroxyde et 880 grammes de quadrillage.

Les plaques négatives des éléments I et II sont de ce même type, mais d'épaisseur 5 millimètres seulement.

Les courbes III se rapportent à une plaque à matière empâtée. C'est un quadrillage composé d'un cadre et de traverses qui le divisent en cases que l'on remplit de matière active. La plaque a comme dimensions 190 × 165 millimètres et 6 millimètres d'épaisseur. Son poids est de 1.050 grammes, dont 440 grammes de quadrillage et 610 grammes de peroxyde. Comme dans le cas précédent, la matière est perforée et la plaque possède 720 trous.

On a adopté le même montage pour les trois éléments ; la distance entre les plaques est de 10 millimètres, la concentration de l'acide est de 23° B. fin charge, et sa quantité telle que la variation n'est que de quelques degrés pour les différentes décharges.

De ces considérations, on peut déduire que, pour l'élément I, la capacité sera limitée par défaut de peroxyde, tandis que, dans les deux autres cas, c'est le défaut d'acide dans la masse qui limitera en première ligne la capacité.

La courbe des différences de potentiel initiales (*fig. 127*), plus élevée pour la plaque I, montre bien pour celle-ci une résistance intérieure plus faible et une diffusion de l'acide s'opérant dans de meilleures conditions.

Les mêmes courbes des plaques II et III indiquent aussi pour cette dernière une plus grande résistance, mais une plus grande facilité de pénétration de l'acide. C'est ainsi que la tension initiale étant la même, 1,93 volt, pour la décharge en cinq heures, dans le cas des décharges plus rapides la plaque II donne des valeurs supérieures à la plaque III, tandis que c'est l'inverse qui se produit dans le cas des décharges plus lentes.

Les mêmes causes expliquent l'allure différente des courbes de variation de capacité avec la durée de la décharge. Celles de la plaque I montent le plus vite depuis l'origine pour se rapprocher rapidement ensuite de l'horizontale. Pour les décharges effectuées en moins de trois heures (on sait que les trois plaques ont même capacité en ce point), comme la capacité est limitée par le défaut d'acide à l'électrode, il est évident — et c'est ce qu'on trouve nettement ici — que ce sont les plaques ayant la plus grande surface de contact entre matière et électrolyte qui auront le plus de capacité.

Pour les décharges de durée croissante, la capacité ne monte plus que très lentement pour la plaque I, car elle est bientôt limitée par la faible quantité de matière active.

Au contraire, la plaque II et surtout la plaque III ont des capacités augmentant encore fortement, même pour des décharges déjà très lentes. Les courbures sont dans ce cas bien moins prononcées que pour la plaque I, et les courbes III, avec différences de potentiel finales 1,92 et 1,93 volt, s'approchent sensiblement d'une droite.

Dans les courbes de décharges tracées d'après les courbes précédentes, ainsi qu'il a été indiqué plus haut, on a porté en abscisses les ampères-heures débités et en ordonnées les différences de potentiel, pour des durées variables de décharge. On remarque d'abord que, dans les trois cas, la courbure est d'autant plus accentuée à la fin de la décharge que celle-ci a été effectuée à une intensité plus faible et, par suite, que la capacité a été plus grande. Ce phénomène serait encore plus net si les courbes avaient été poussées au-dessous

de 1,80 volt. Il s'explique par ce fait que, lorsque la quantité d'électricité prise à une plaque augmente, les deux influences : défaut d'acide et défaut de matière active, superposent de plus en plus leurs effets.

On remarque également que, pour une même intensité, la courbe de décharge tombe plus brusquement pour la plaque I que pour la plaque II et aussi pour celle-ci que pour la plaque III. C'est que la

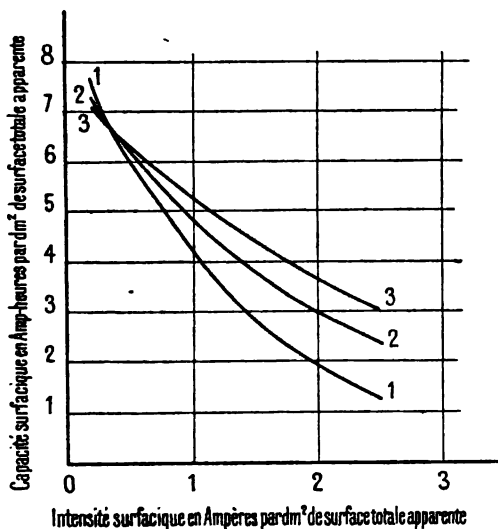


FIG. 128. — Capacités respectives de différentes plaques négatives.

matière active de la plaque I travaille beaucoup plus uniformément que celle des deux autres et que la plaque III est dans les plus mauvaises conditions à cet égard.

C'est aussi ce qui explique qu'en pratique, lorsqu'on exige une différence de potentiel finale élevée, on perd moins de capacité avec la plaque à grande surface qu'avec les plaques à matière empâtée.

Les expériences de Wehrlin sont relatives aux plaques positives. Pour les plaques négatives, on trouve les mêmes lois, et la capacité varie, en fonction de l'intensité, moins avec les plaques à grande surface qu'avec les plaques empâtées, et, pour celles-ci, la variation est d'autant plus grande que l'épaisseur de la matière active est plus forte. C'est ce qu'indiquent nettement les courbes de la figure 128 qui se rapportent à trois négatives de même surface totale apparente. Pour la plaque 3 à grande surface, dont l'épaisseur était de 8 milli-

mètres, le rapport entre la surface totale active et la surface totale apparente était égal à 6,53. Il n'était que 0,72 pour la plaque 2 et 0,43 pour la plaque 1, ces deux plaques étant du type Faure, ne possédant pas d'âme, et ayant pour la matière active une épaisseur de 4 millimètres (plaque 2) et 6 millimètres (plaque 1).

Les courbes se rapportent à la capacité initiale ¹ (au début du fonctionnement) et à la concentration d'acide 25° B. Aux régimes faibles, la plaque 1, qui possède la plus grande quantité de matière active, donne la capacité la plus élevée; mais cette capacité baisse plus rapidement ensuite que celle de la plaque 2, par suite de la plus grande surface active de cette dernière.

1. Fait important à signaler, car, en général, la capacité baisse plus rapidement, en fonction du nombre de décharges, pour la plaque à grande surface que pour la plaque genre Faure.

CHAPITRE X

DURÉE DES PLAQUES DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Variation de la capacité des positives pendant leur fonctionnement.

— Lorsqu'on étudie la variation de capacité des plaques positives en fonction du nombre de décharges, on trouve des lois très variables avec les différents types de plaques.

On peut ranger, à ce point de vue, les plaques positives en trois grandes classes :

1° Plaques à grande surface, ou plaques genre Planté, caractérisées par un support en plomb doux, capable par conséquent de se peroxyder peu à peu, ce support étant très développé et étant recouvert, par un procédé de formation quelconque, d'une couche excessivement mince de peroxyde, qui travaille ainsi sous une très faible épaisseur (souvent inférieure au dixième de millimètre) ;

2° Plaques empâtées, ou plaques genre Faure, caractérisées par un support en plomb inoxydable (généralement plomb antimonieux) présentant des alvéoles de forme quelconque que l'on remplit de matière active, travaillant ainsi sous une épaisseur qui peut être assez élevée et atteint toujours plusieurs millimètres ;

3° Plaques mixtes, ou plaques genre Faure-Planté, caractérisées par un support en plomb doux, par conséquent peroxydable, présentant des alvéoles que l'on garnit de matière active, qui travaille sous forte épaisseur, comme les précédentes, au début.

1° *Plaques à grande surface.* — Si on prend une plaque genre Planté, non formée, on trouve que sa capacité croît avec le nombre de décharges jusqu'à ce que la couche de peroxyde obtenu ait atteint une épaisseur suffisante pour s'opposer à la peroxydation plus profonde du support ; à partir de ce moment, celle-ci ne se fait plus qu'au fur et à mesure de la chute du peroxyde. La capacité ne subit plus alors que des fluctuations dans les deux sens, et qui dépendent

des conditions de fonctionnement ; selon que celles-ci sont favorables à une formation plus profonde ou à une chute plus active de matière, la capacité augmente ou diminue. Ces phénomènes se produisent jusqu'à ce que le support en plomb doux ne renferme plus suffisamment de métal pour assurer la solidité mécanique et la conductibilité électrique ; la plaque est alors complètement usée. Cette usure peut d'ailleurs n'être pas absolument régulière ; en général, plus importante sur certains points, elle donne lieu à des cassures et à des chutes de parties de plaque, qui rendent encore plus limitée la durée de cette plaque. Souvent même, bien avant la peroxydation complète du support, il arrive qu'une plaque, mal calculée, doit être mise hors d'usage par suite des déformations excessives qu'elle a subies et qui sont inévitables, ainsi qu'il sera expliqué plus loin, avec ce type de plaques.

Lorsqu'une plaque genre Planté subit une formation préalable, si la couche de peroxyde produite est faible, la capacité croît dans la suite comme dans le cas précédent.

Si la formation a donné lieu à une couche de matière active trop épaisse, la plaque présente au début une capacité plus élevée, mais qui diminue avec le nombre de décharges, par suite de la chute de matière, jusqu'à la valeur qui correspond au fonctionnement en Planté.

Il arrive parfois qu'une mauvaise formation donne une couche initiale de peroxyde insuffisamment adhérente. Dans ce cas, la capacité, élevée au début, baisse rapidement avec le nombre de décharges et passe par un minimum pour remonter ensuite sous l'action de la peroxydation progressive du support.

D'une façon générale, la durée de ce type de plaque dépend de l'épaisseur des parties actives en plomb doux, et, comme la capacité est proportionnelle à la surface active, il est évident que la durée et la capacité massique¹ doivent varier en sens inverse.

2° *Plaques empâtées.* — En général, avec ce type de positives, la capacité obtenue est maxima au début du fonctionnement et elle va diminuant avec le nombre de décharges, par suite de la chute du peroxyde. Cette chute n'est pas compensée, comme dans le cas précédent, par la formation progressive du support, celui-ci étant beaucoup moins oxydable et présentant une faible surface.

Il y a cependant différents cas particuliers à examiner ici, d'après

1. Capacité rapportée à l'unité de masse de plaque.

les façons très diverses de constituer la matière active. Lorsque le peroxyde obtenu possède une faible densité apparente, on a vu précédemment (p. 258) que l'on réalise ainsi les meilleures conditions de bonne utilisation de la matière active et, par suite, de grande capacité. De telles plaques se comportent alors comme il vient d'être mentionné, et la capacité baisse en fonction du nombre de décharges.

Au contraire, si le peroxyde obtenu est très peu poreux, la capacité initiale peut être beaucoup plus faible que dans le cas précédent. La capacité croît alors avec le nombre de décharges, malgré la chute de matière active, par suite du foisonnement beaucoup plus important que dans le cas précédent, foisonnement qui augmente peu à peu la porosité de la matière active, et, par conséquent, le coefficient d'utilisation de celle-ci.

Ce dernier phénomène prend d'autant plus d'importance que la matière active travaille sous une plus grande épaisseur, de telle sorte que, pour les plaques genre Faure d'une certaine épaisseur, la courbe de variation de capacité avec le nombre de décharges monte d'abord jusqu'à un maximum pour redescendre ensuite en fonction de la chute de matière.

3° *Plaques mixtes.* — Au début de leur fonctionnement, ces plaques travaillent exactement comme les précédentes. Elles n'en diffèrent qu'au bout d'un certain temps, lorsque le support en plomb doux commence à se peroxyder. La capacité, au lieu de baisser, comme dans le cas précédent, par suite de la chute de matière active, peut rester constante ou même augmenter, la formation Planté amenant en travail des quantités nouvelles de peroxyde. Il est d'ailleurs à remarquer que, pour maintenir la capacité constante, il suffit que la formation Planté produise un poids de peroxyde moindre que le poids de matière tombée; on sait en effet que le coefficient d'utilisation de ce peroxyde travaillant sous faible épaisseur est plus grand que celui de la matière empâtée.

La variation de capacité en fonction du nombre de décharges dépend dans ce cas du profil de la plaque. Si celle-ci présente un conducteur très multiplié, laissant par conséquent une surface faible à la matière active empâtée, la capacité sera faible au début et s'élèvera considérablement dans la suite lorsque la grande surface du quadrillage, devenue active, travaillera en Planté.

Si, au contraire, le quadrillage en plomb doux présente un faible développement de surface, la surface et le poids de la matière empâtée seront plus grands que dans le cas précédent, et la capacité initiale,

plus élevée; en revanche, la capacité augmentera beaucoup moins dans la suite; elle pourra même baisser un peu, si la surface du support est insuffisante.

4° *Expériences sur la variation de capacité des positives avec le nombre de décharges.* — Nous avons vérifié ces différentes lois en

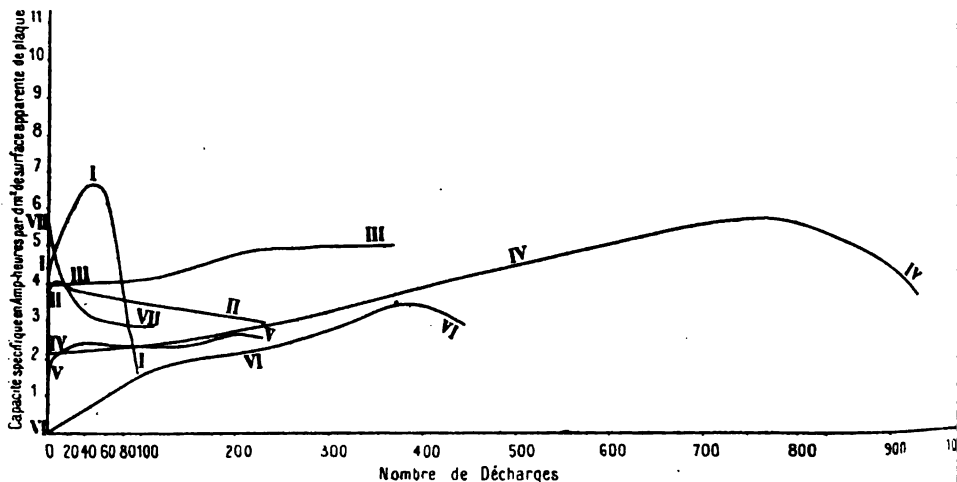


FIG. 129. — Courbes de variation de la capacité des positives avec le nombre de décharges.

étudiant expérimentalement les variations de capacité des différents types de plaques positives, en fonction du nombre de décharges.

Les résultats en sont exprimés dans les courbes de la figure 129, les capacités ayant été rapportées à l'unité de surface apparente de positive ($S = 2 h \cdot l$).

Le tableau 88 indique les principales constantes relatives à ces différentes plaques; ces constantes ont été également rapportées à l'unité de surface apparente.

TABLEAU 88

N ^o de la PLAQUE	TYPE DE LA PLAQUE	ÉPAISSEUR de LA PLAQUE en milli- mètres	POIDS de matière active empâtée par dm ² de surface apparente, en grammes	POIDS TOTAL de plaque par dm ² de surface apparente, en grammes	SURFACE de matière active empâtée par dm ² de surface apparente en dm ²	SURFACE TOTALE de plomb doux par dm ² de surface apparente en dm ²	DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm ²		CONCENTRA- TION de l'ACIDE en degrés B.	OBSERVATIONS
							de surface apparente	Mélange Charge		
VI	Grande surface	8	256,5	3,09	0,06 0,11 0,23 0,45	0,06 0,11 0,23 0,45	12 12 25 25	De 0° à 10° déch. De 0° à 48° — De 48° à 124° — De 124° à la fin.	Plaque sans âme, à augets en plomb doux avec un pas de 3 mm.	
VII	Grande surface	8	246	5,79	1,225	0,35	28	Plaque constituée par des lamelles de plomb ondulées, disposées horizontalement.		
I	Empâtée	3,5	412,4	0,83	0,775	0,39	29	Plaque à grille très légère.		
II	Empâtée	8	345	0,76	1,03	0,41	25	Plaque à augets, empâtage très poreux.		
V	Empâtée	8	362	0,76	1,03	0,41	25	Plaque à augets, empâtage très dense.		
III	Mixte	8	331,8	0,66	0,68	1,13	25	Plaque à augets en plomb doux, pas de 3 mm.		
IV	Mixte	8	388,8	0,48	0,68	1,13	25	Plaque à augets en plomb doux, pas de 2,5 mm.		

La plaque VI, à formation Planté, montre une capacité croissante; la plaque VII, à grande surface, qu'une formation profonde au nitrate a recouverte d'une couche assez épaisse de peroxyde, voit sa capacité, très élevée au début, descendre jusqu'à une valeur constante.

Entre les plaques II et V, toutes deux empâtées, il n'y a de différence que dans la composition de l'empâtage. Pour la première, dont la matière active est très poreuse, la capacité croît légèrement pendant les premières décharges pour diminuer régulièrement ensuite. La deuxième possède une matière active de densité apparente plus élevée et, quoique renfermant un poids supérieur de peroxyde (voir le tableau), donne une capacité initiale beaucoup plus faible que la précédente; cette capacité monte assez rapidement au début, très lentement ensuite, pour se rapprocher de la capacité de la première après un assez grand nombre de décharges.

Sur la plaque I à grille très légère de 3^{mm},5 d'épaisseur et garnie du même empâtage que II, on voit très nettement l'influence du foisonnement. La capacité, déjà très élevée au début, croît jusqu'à un maximum pour diminuer rapidement ensuite.

Les plaques mixtes III et IV diffèrent entre elles par les poids et surfaces de matière active empâtée et par les surfaces de plomb doux du support. La première, très supérieure à la seconde sur les deux premiers points, donne au début une capacité beaucoup plus élevée. Les deux plaques augmentent de capacité dans la suite; mais alors que celle de III croît relativement peu, la capacité de IV s'élève considérablement et atteint une valeur maxima supérieure à celle de III, par suite de son plus grand développement de surface de plomb doux.

Sur la durée des positives. — 1° *Chute de la matière active.* — La durée des plaques positives est malheureusement trop vite limitée, par suite du phénomène qui paraît inévitable¹ de la chute de matière active.

Cette chute provient en partie du foisonnement. On appelle ainsi l'augmentation de volume que subit la matière active pendant son

1. On constate que, même en retenant mécaniquement la matière active sur le support, comme il est fait, par exemple, pour les plaques entièrement recouvertes d'une enveloppe poreuse (porcelaine, amiante, etc.), il filtre, au travers de cette enveloppe, une quantité croissante de matière, composée principalement de sulfate de plomb à l'état très ténu.

fonctionnement. Cette action est facile à démontrer. On sait en effet que, pendant la décharge, la matière active se sulfate partiellement (proportionnellement au nombre d'ampères-heures d'après la théorie de la double sulfatation) ; il en résulte la transformation suivante de la matière active utilisée : 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.

Si on se rappelle, d'autre part, que 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 :

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

à la fin de la décharge.

En supposant, pour l'ensemble de la matière active, un coefficient d'utilisation de 0,5, ce qui correspond sensiblement au maximum possible, l'augmentation du volume total de matière pendant la décharge se fera dans le rapport :

$$0,5 + 0,5 \frac{303 \cdot 9,4}{239 \cdot 6,2} = 1,46.$$

Ce rapport peut être désigné sous le nom de coefficient de foisonnement cubique.

Il s'ensuit évidemment que, si la densité apparente du peroxyde est supérieure à $\frac{9,4}{1,46}$, il y aura augmentation du volume apparent de la matière active, et ceci permet d'expliquer les déformations que prennent certaines plaques du type Faure à empâtage insuffisamment poreux, sous l'influence des pressions exercées par la sulfatation de celui-ci.

Dans tous les cas, même si la densité apparente du peroxyde est insuffisamment faible pour qu'il n'y ait pas augmentation du volume apparent, une modification importante au point de vue physique se sera produite d'une charge à la suivante. On peut considérer en effet le peroxyde initial comme constitué d'une série de cristaux d'une certaine grosseur séparés par des pores dans lesquels circule l'électrolyte ; après une décharge, la partie superficielle de ces cristaux sera sulfatée et aura, par suite, augmenté de volume. Lors de

la charge suivante, ce sulfate va régénérer du peroxyde, mais non plus sous la forme du cristal unique qui lui a donné naissance; ce cristal primitif aura diminué de volume et sera recouvert d'une série de cristaux plus petits séparés entre eux par des pores où circulera l'électrolyte.

Dans ces conditions, on conçoit que la matière active positive doit se transformer au fur et à mesure de son utilisation en cristaux de plus en plus petits et de plus en plus nombreux. La multiplication des pores permet à l'action électrolytique de pénétrer plus profondément, ce qui explique l'augmentation de capacité souvent constatée au début du fonctionnement des plaques genre Faure. Mais la diminution de grandeur des cristaux rend l'adhérence de la matière active au support plus précaire, et celle-ci se détache peu à peu sous l'action de la poussée des bulles d'oxygène qui, formées au sein de la matière active superficielle, se dégagent en détachant, comme ferait un levier, les fines particules de matière.

Ces différentes actions se produisent d'abord à la surface de la plaque où la matière active est mieux utilisée: ce sont alors les parties superficielles qui tombent les premières; puis les couches plus profondes, mises à découvert, deviennent à leur tour mieux utilisées et tombent également peu à peu; les phénomènes se continuent ainsi jusqu'à chute complète de toute la matière active.

En analysant d'une façon semblable le foisonnement des plaques genre Planté, on trouve que le coefficient de foisonnement est encore plus élevé. En effet, on part ici d'une masse de 207 grammes de plomb ordinaire de densité 11,4 et on la transforme par la formation en 239 grammes de peroxyde de densité 9,4; l'augmentation de volume de cette première transformation se fait donc dans le rapport:

$$\frac{239 \cdot 11,4}{207 \cdot 9,4} = 1,40.$$

Si on suppose ensuite à la décharge suivante un coefficient d'utilisation égal à 0,5, la nouvelle augmentation de volume se fait dans le rapport 1,46, comme on l'a vu ci-dessus. Il en résulte, pour le coefficient de foisonnement cubique correspondant à l'état fin décharge, la valeur

$$1,40 \cdot 1,46 = 2,045.$$

Si l'augmentation de volume pouvait s'effectuer également dans tous les sens, le coefficient de foisonnement linéaire serait égal à la

racine cubique de cette valeur; mais il n'en est pas ainsi par suite de la résistance mécanique du support de plomb, auquel adhère la matière active et qui ne peut obéir complètement à un allongement aussi important suivant ses deux dimensions planes; c'est donc dans le sens perpendiculaire au plan du support que doit se produire le foisonnement linéaire le plus important. Néanmoins il en résulte sur le support des efforts très puissants, qui ont d'autant plus d'effet que la ténacité du plomb doux est faible; ainsi s'expliquent les allongements des bandes ou des nervures actives des plaques à grande surface ou des plaques mixtes qui travaillent en Planté. L'allongement total suivant chaque dimension est proportionnel à cette dimension et augmente avec le nombre de décharges; en effet chaque couche nouvelle de plomb qui se peroxyde donne lieu à de nouveaux efforts qui s'exercent sur un support de moins en moins résistant, puisque sa section diminue; aussi l'allongement croît-il plus rapidement que le nombre de décharges.

Dans les plaques à grande surface, on doit prévoir ces déformations, et c'est pour cette raison qu'un intervalle suffisant doit être ménagé entre l'extrémité des bandes actives et le cadre, dans le cas où les plaques sont constituées d'un assemblage de bandelettes de plomb doux. Dans certaines circonstances, il peut arriver que les allongements se fassent inégalement des deux côtés de la plaque, qui alors, outre la déformation plane, peut présenter un gauchissement ou gondolement.

Pour les plaques à grande surface, il arrive quelquefois qu'une formation trop rapide (certaines formations électrochimiques) donne un peroxyde insuffisamment adhérent. Dans ce cas, les efforts de foisonnement peuvent avoir pour effet de détacher complètement du support la couche active, qui forme alors une écaille et ne tarde pas à tomber.

Avec les plaques mixtes, la déformation ne survient qu'après un nombre de décharges plus considérable que dans le cas précédent, car la formation Planté ne se produit que lorsque le support vient en contact de l'électrolyte par la chute de la matière empâtée.

La chute du peroxyde dans le cas des plaques Planté s'effectue pour la même raison expliquée plus haut, relative au cas des plaques Faure.

Cette chute de matière est intéressante à étudier. Nous avons fait cette étude parallèlement à celle (p. 306) de la variation de capacité en fonction de la durée, pour les différents types de plaques. Les

courbes de la figure 130 se rapportent aux mêmes plaques et aux mêmes essais que la figure précédente (129) ; elles expriment la variation de la quantité de matière déposée en fonction du nombre de décharges. Remarquons de suite qu'une masse déterminée de peroxyde produit une masse un peu plus grande de dépôt, car celui-ci renferme

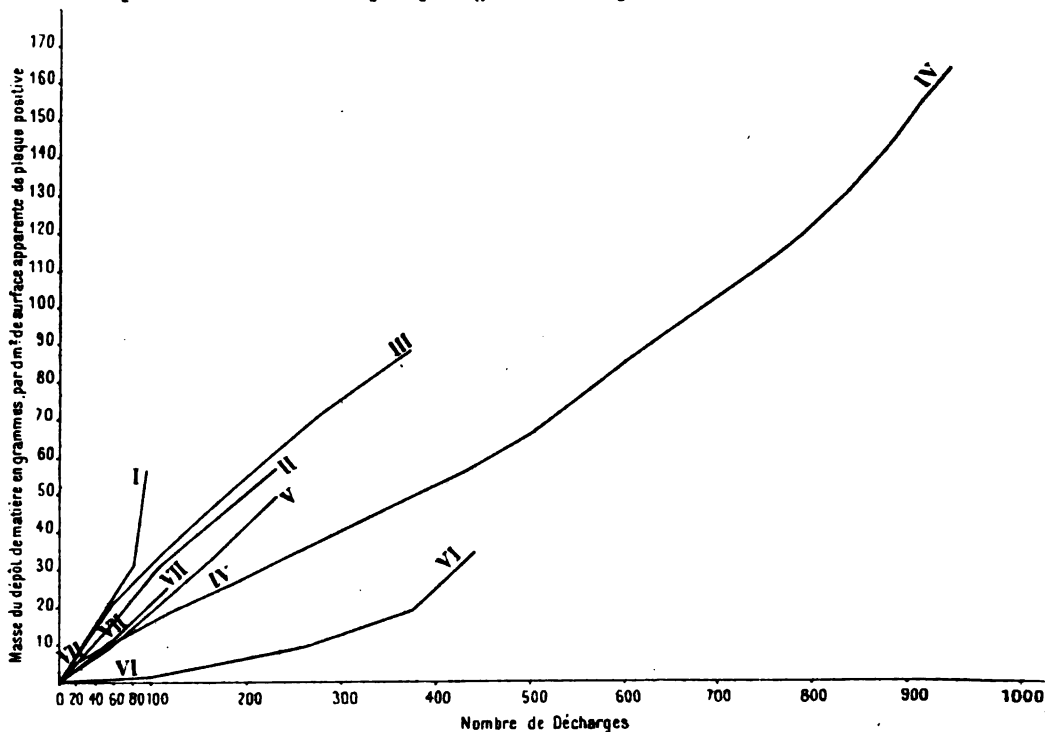


FIG. 130. — Courbes de chute de la matière active positive.

toujours une proportion assez considérable de sulfate de plomb, proportion que nous avons reconnue en moyenne voisine de 50 0/0¹. En adoptant ce dernier chiffre, on trouve que 239 grammes PbO^2 donnent un dépôt de 271 grammes. Les valeurs suivantes trouvées pour les dépôts doivent donc être réduites dans la proportion :

$$\frac{239}{271} = 0,88 \text{ environ}$$

pour exprimer la chute de peroxyde.

1. Cette proportion peut dépasser 90 0/0 dans le cas où la matière active est retenue sur la positive par une enveloppe poreuse.

TABLEAU 89

TYPE DE PLAQUE	PÉRIODES de DÉCHARGES	CAPACITÉ SPÉCIFIQUE MOYENNE PENDANT CETTE PÉRIODE EN AMP.-H. : DM2.	DENSITÉ DE COURANT DE L'ÉCHARGE CORRESPON- DANTE EN AMP. : DM2.	DÉPOT SPÉCIFIQUE MOYEN PENDANT CETTE PÉRIODE, EN GRAMMES PAR AMP.- HEURE DÉBITÉ.	NOMBRE DE DÉCHARGES UTILISABLES	DÉPOT SPÉCIFIQUE MOYEN CORRESPONDANT À CE NON- BRE DE DÉCHARGES UTILI- SABLES, EN GRAMMES PAR AMP.-HEURE.
VI. Grande surface.	0-50	0,50	0,113	0,023	444	0,036
	50-100	1,25	0,227	0,016		
	100-200	1,88	0,453	0,026		
	200-300	2,40	0,453	0,026		
	300-400	3,25	0,453	0,036		
400-444	3,20	0,453	0,072			
VII. Grande surface.	0-50	3,80	1,225	0,050	115	0,066
	50-115	2,88	1,225	0,083		
I. Empâtée.	0-50	5,88	0,775	0,068	75	0,068
	50-75	5,94	0,775	0,067		
	75-93	3,00	0,775	0,500		
II. Empâtée.	0-50	3,80	1,030	0,068	230	0,073
	50-100	3,55	1,030	0,087		
	100-200	3,25	1,030	0,068		
	200-230	3,00	1,030	0,072		
V. Empâtée	0-50	2,28	1,030	0,070	230	0,090
	50-100	2,32	1,030	0,095		
	100-200	2,38	1,030	0,097		
	200-230	2,62	1,030	0,089		
III. Mixte.	0-50	4,00	0,680	0,090	370	0,053
	50-100	4,05	0,680	0,067		
	100-200	4,40	0,680	0,051		
	200-300	4,90	0,680	0,044		
	200-370	5,00	0,680	0,037		
IV. Mixte.	0-50	2,15	0,680	0,091	945	0,043
	50-100	2,25	0,680	0,059		
	100-200	2,50	0,680	0,046		
	200-300	2,90	0,680	0,040		
	300-400	3,60	0,680	0,037		
	400-500	4,20	0,680	0,034		
	500-600	4,75	0,680	0,040		
	600-700	5,38	0,680	0,035		
	700-800	5,65	0,680	0,032		
	800-900	5,10	0,680	0,053		
900-945	4,15	0,680	0,086			

Les courbes de la figure 130 montrent combien est différente la quantité de matière déposée pour les différents types de plaques : très faible pour la plaque (VI), qui travaille en Planté et donne une faible capacité, elle est au contraire très élevée pour la plaque (I) à grille empâtée donnant une très grande capacité. On remarque d'ailleurs que les plaques des différents types se classent ici dans le même ordre que dans celui des capacités. Aussi nous paraît-il beaucoup plus logique d'évaluer la chute de matière active, non en fonction du nombre de décharges, mais en fonction du nombre d'ampères-heures débités. Les valeurs ainsi obtenues ont été relevées dans le tableau 89 de la page 313.

On voit par ce tableau que, rapportées à l'unité de capacité, les masses de dépôt deviennent du même ordre de grandeur. Plus faibles pour les positives à formation Planté, c'est avec les plaques empâtées qu'ils sont les plus élevés.

Pendant la plus grande partie du fonctionnement d'une positive Planté (VI), on a obtenu un dépôt de 0^{sr},02 à 0^{sr},03 par ampère-heure.

Les plaques à grande surface, à formation électrochimique (VII), peuvent donner un poids de dépôt comparable à celui des plaques empâtées.

Pour celles-ci, il y a lieu de considérer la forme du quadrillage et la constitution de l'empâtage. Les plaques I et II, de forme de quadrillage très différente, mais de même empâtage, donnent des dépôts spécifiques voisins ; ceux-ci sont beaucoup plus différents entre les plaques II et V, qui cependant ont le même quadrillage, mais dont l'empâtage diffère.

Les plaques mixtes se placent ici aussi entre les plaques genre Planté et les plaques genre Faure, et les poids de dépôts se rapprochent d'autant plus d'un de ces deux types que la capacité s'en rapproche également.

2° *Influence de la forme du quadrillage sur la durée des plaques positives empâtées.* — La grandeur des pastilles de matière active influe sur la chute de matière active dans le cas des plaques empâtées ou mixtes. Elle est plus active quand ces pastilles ont une plus grande surface.

Nous avons effectué quelques essais relatifs à des plaques semblables constituées de bandelettes horizontales différemment écartées et laissant entre elles des alvéoles de 23 millimètres de largeur et de hauteur variable empâtés de la même façon. En rapportant à l'unité

de capacité, nous avons trouvé les valeurs consignées dans le tableau 90.

TABLEAU 90

HAUTEUR DE L'INTERVALLE EN MILLIMÈTRES	ÉPAISSEUR DES BANDES EN MILLIMÈTRES	CHUTE DE MATIÈRE EN GR. : AMP.-HEURE
2	0,5	0,107
2	1,0	0,117
1	0,5	0,049
1	1,0	0,059
1	2,0	0,087

Les charges et décharges étaient effectuées dans les mêmes conditions à une densité de courant de 1,35 amp. : dm² de surface apparente ; les masses de dépôt ont été prises ici jusqu'à ce que le dépôt ait atteint 50 0/0 de la masse de matière empâtée.

On voit que la chute augmente bien avec la grandeur de la pastille. Bien entendu, dans chacun des cas, l'épaisseur de la plaque, et par conséquent de la matière active, était la même. Pour une même hauteur d'alvéole, on trouve que la chute de matière augmente avec l'épaisseur des bandes, parce qu'avec celle-ci diminue la surface de matière active pour une même surface apparente. Il en résulte une augmentation de la densité réelle du courant, ce qui, comme on va voir, influe sur la chute de matière.

3° *Influence de la densité de courant sur la durée des positives.* — La durée des plaques varie avec le régime auquel elles sont soumises.

Pour les positives, nous avons recherché la grandeur de cette influence sur des plaques du type mixte Faure-Planté.

Deux plaques positives exactement semblables ¹ étaient soumises à des décharges et charges successives, sans interruption. L'une de ces plaques était déchargée à une densité de courant de 1,22 ampère par décimètre carré de surface apparente, et l'autre à la densité 2,62 ampères par décimètre carré, soit un peu plus du double. La densité de courant de charge était la même, soit 0,454 ampère par décimètre carré, et le rendement en quantité appliqué, également le

1. D'un type à bandes en plomb doux disposées horizontalement et dont les intervalles étaient empâtés.

même (environ 0,70); la concentration d'acide, semblable pour les deux plaques, était égale à 35° B.

Dans ces conditions, les capacités obtenues étaient mesurées avec soin, et la masse du dépôt de matière active déterminée périodiquement. Les valeurs trouvées sont consignées dans le tableau 91.

Comme on le voit, il y a très peu de différence quant à la masse totale de matière déposée, celle-ci étant un peu plus faible pour les décharges plus rapides; mais, si on rapporte à l'unité de capacité, on voit que la chute de matière active se fait plus rapidement dans le cas de décharges plus rapides.

TABLEAU 91

	DENSITÉ DU COURANT DE DÉCHARGE	
	1,22 amp. : dm ²	2,62 amp. : dm ²
Masse des dépôts en grammes :		
de 0 à 50° décharge	133	117
de 50° à 100° »	131	113
de 100° à 200° »	282	280
de 200° à 270° »	271	293
Masse totale, en grammes, après 270 décharges	817	803
Dépôt en grammes par ampère-heure :		
de 0 à 50° décharge.....	0,093	0,109
de 50° à 100° »	0,076	0,105
de 100° à 200° »	0,099	0,132
de 200° à 270° »	0,134	0,154
Dépôt moyen, en grammes, par ampère- heure, de 0 à 270° décharge.....	0,101	0,132

Si donc on évalue la durée des positives en nombre de décharges, on voit que ce nombre peut être plus élevé dans le cas des décharges rapides que dans celui des décharges lentes. Mais, si cette évaluation se fait d'après le nombre total d'ampères-heures que peut donner la plaque, on trouve, au contraire, une valeur plus faible dans le cas des décharges plus rapides.

Pour un même régime de décharge (même intensité et même rendement en quantité appliqué), la durée dépend également de l'intensité de charge. C'est ce que montrent les courbes de la figure 131, qui se rapportent à deux positives exactement semblables et d'un type à grille très légère, déchargées dans les mêmes conditions à la densité de courant 0,775 amp. : dm² de surface apparente, et char

gées : I à 0,581 et II à 0,387 amp. : dm² de surface apparente. La durée de cette dernière est plus élevée, tant comme nombre de décharges complètes que comme nombre total d'ampères-heures débités. Les masses de matière déposée s'élèvent à 49 gr. : dm² après 76 décharges pour I et 89 décharges pour II, ce qui correspond respectivement à 0,139 et 0,116 gramme par ampère-heure débité.

La durée des positives dépendant non seulement du nombre de décharges, mais plus encore de la capacité débitée, il importe, lorsqu'on exprime cette durée en nombre de décharges, de bien

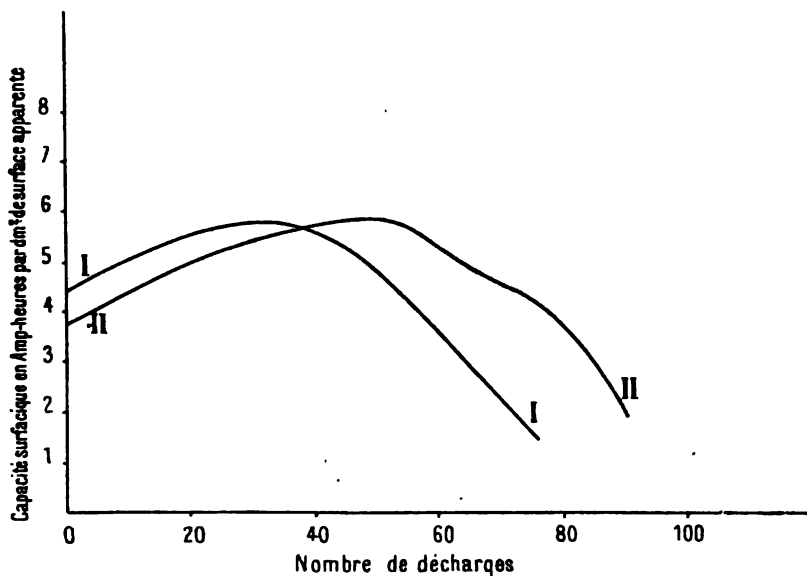


FIG. 131. — Variation de la capacité de plaques positives avec le nombre de décharges.

spécifier si celles-ci sont complètes, c'est-à-dire poussées jusqu'au crochet, ou seulement partielles¹.

4° *Influence de l'épaisseur de la matière active sur la durée des positives.* — Nous avons effectué des expériences relatives aux durées de plaques semblables, mais d'épaisseurs différentes, en soumettant à des décharges successives complètes deux plaques, l'une I, constituée par une grille légère d'épaisseur 3^{mm},5, et l'autre II, composée

1. Nous avons constaté que des plaques, d'une durée d'environ 1.000 décharges complètes avec des régimes déterminés de décharge et de charge, peuvent effectuer en pratique jusque 3.000 et 4.000 décharges quand celles-ci ne sont que partielles, comme il arrive dans certaines exploitations de tramways à accumulateurs.

d'une grille semblable mais d'une épaisseur de 7 millimètres, qui est également l'épaisseur de la matière active, la plaque n'ayant pas d'âme. Le rapport de la surface totale de matière active à la surface apparente était 0,83 dans les deux cas. Les plaques étaient déchar-

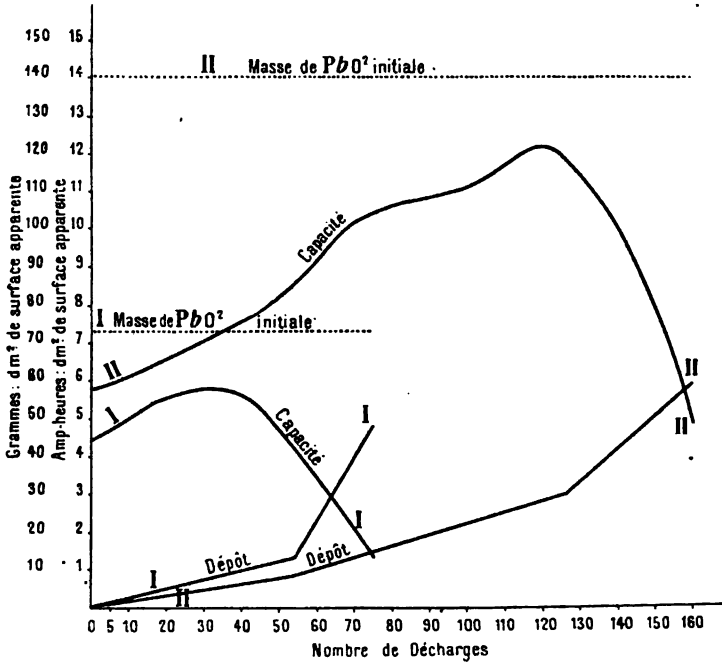


Fig. 132. — Courbes de variation de capacité et de chute de matière active en fonction du nombre de décharges.

gées à la densité de courant 0,775 amp. : dm² de surface apparente jusqu'à la différence de potentiel 1,70 (prise avec négative de capacité très supérieure); les charges à 0,75 de rendement en ampères-heures étaient effectuées à la densité de 0,58 amp. : dm² de surface apparente; l'électrolyte était à la concentration 29° B.

Les courbes de la figure 132 expriment les résultats de ces essais. Elles montrent d'abord l'influence, croissante avec l'épaisseur, du foisonnement sur la variation de capacité; c'est ainsi que, pour la plaque II, de 7 millimètres d'épaisseur, la capacité a pu doubler pendant le cours du fonctionnement. Le maximum de capacité survient d'autant plus lentement que l'épaisseur est plus élevée.

Exprimée en nombre de décharges complètes, la durée croît rapi-

dement avec l'épaisseur de matière active; elle croit plus rapidement encore si on l'exprime en nombre total d'ampères-heures.

La masse de matière déposée est au début un peu plus faible en valeur absolue pour II que pour I. En rapportant à l'unité de capacité débitée, cette différence devient beaucoup plus considérable, ainsi que l'indique le tableau 92.

TABLEAU 92

PÉRIODE de DÉCHARGES	DÉPÔT EN GRAMMES PAR AMPÈRE-HEURE DÉBITÉ CORRESPONDANT A CETTE PÉRIODE	
	I. plaque de 3,5 mm.	II. plaque de 7 mm.
0-54	0,047	0,024
54-75	0,608	
54-126		0,028
126-160		0,094

On remarquera que les densités de courant étant les mêmes, mais les quantités d'électricité débitées et chargées si différentes, les décharges et les charges étaient ainsi beaucoup plus lentes pour II que pour I. La comparaison serait évidemment intéressante, faite pour les mêmes temps de charge et de décharge dans les deux cas; mais elle est assez difficile à réaliser et exigerait l'adoption d'intensités variables par suite de la variation de capacité pendant le fonctionnement.

3° Influence des impuretés de l'électrolyte sur la durée des positives.

— Des expériences entreprises en vue de déterminer l'influence des différentes impuretés de l'électrolyte sur la durée des plaques positives¹ nous ont donné les résultats suivants.

A l'état de traces, les impuretés ordinaires de l'acide ne paraissent pas influencer sensiblement sur la chute de la matière active, ainsi

1. Les décharges avaient lieu à la densité de courant 0,775 ampère par décimètre carré de surface apparente, et les charges à 0,387 ampère par décimètre carré. Les plaques étaient du type à grille mince empâtée.

qu'on peut s'en rendre compte par le tableau 93 qui exprime les résultats de ces expériences.

TABLEAU 93

NUMÉROS DES PLAQUES	1 ACIDE ORDINAIRE	2 ACIDE PDR	3	5	7	9
Teneur initiale en gr. par litre des impuretés de l'électrolyte, concentration 29° B. :						
Fe.....	0,05	0	0,1		0	0
HCl.....	0,07	0	0	0,14	0	0
As.....	0,01	0	0	0	0,02	0
Az ² O ⁵	0,075	0	0	0	0	0,15
Dépôt spécifique de matière active, en grammes par ampère-heure débité.....	0,252	0,226	0,213	0,233	0,220	0,233

Ces valeurs étaient prises après 50 décharges, ce qui représentait sensiblement la limite de durée de toutes ces plaques choisies intentionnellement très minces.

Lorsqu'on élève la teneur des impuretés à des valeurs beaucoup plus fortes et tout à fait anormales en pratique, les résultats sont différents. Avec 5 grammes de fer par litre, nous avons trouvé 0^{gr},393 par ampère-heure débité pour une durée inférieure de 12 0/0 à la précédente. L'influence du fer sur la durée dépend évidemment des actions locales énergiques qu'il crée et qui font que, pour une même quantité d'électricité débitée, une masse plus grande de matière active est engagée dans les réactions chimiques.

Une teneur initiale de 7 grammes HCl par litre procurait une durée inférieure de 25 0/0 à la durée normale; cependant ici cette impureté ne paraissait pas agir sensiblement sur la chute de matière active, mais principalement sur le quadrillage¹, qui, malgré sa proportion d'antimoine (7,5 0/0 environ), était rapidement attaqué, les nervures cassées laissant ensuite tomber des parties entières de pastilles de matière active.

L'arsenic, à la teneur de 5 grammes par litre, accélère la chute de matière active, trouvée dans ce cas égale à 0^{gr},321 par ampère-heure.

1. Si on considère (Voir le chapitre des actions locales) que le chlore s'élimine en grande partie assez rapidement de l'électrolyte, on voit que les faibles traces qui subsistent suffisent à produire une attaque profonde du support.

Pour l'acide nitrique en forte proportion (7^{sr},5 Az²O³ au début), nous avons trouvé pour le dépôt spécifique, après 50 décharges, la valeur 0^{sr},186 par ampère-heure, inférieure à la valeur normale. Peut-être cette anomalie est-elle explicable par l'action dépolarisante de l'acide nitrique au début, la réduction de celui-ci correspondant à un certain nombre d'ampères-heures débités et pour lesquels le peroxyde n'a pas travaillé.

6° *Rôle de la concentration de l'acide et de la température sur la durée des positives.* — En ce qui concerne l'influence de la concentration de l'acide sur la durée des positives, le D^r A. Pfaff¹ a fait des expériences qui lui ont montré que la durée de plaques positives à grille fonctionnant dans l'acide à 30° B. était environ les 92 à 94 centièmes de celle de ces mêmes plaques travaillant dans l'acide à 23° B.

Cet auteur ne mentionne pas s'il s'agit du nombre de charges-décharges complètes ou du nombre total d'ampères-heures, ce qui peut être très différent, la capacité augmentant avec la densité d'acide.

On peut dire néanmoins que l'influence de la densité de l'acide sur la durée des positives est relativement faible, du moins dans les limites de concentration ordinairement employées.

La température ne paraît pas influer très sensiblement sur la durée des positives, celle-ci étant exprimée en nombre total d'ampères-heures, car on a vu que la capacité varie très notablement avec la température. Cette influence est beaucoup plus sensible sur les négatives, ainsi qu'on le verra plus loin.

7° *Conclusions relatives à la durée des plaques positives.* — En résumé, une positive a une durée d'autant plus grande, pour un même type de plaque, que l'épaisseur de matière active est plus forte, s'il s'agit de plaques empâtées, ou que les nervures actives en plomb doux sont plus épaisses, s'il s'agit de plaques à grande surface.

Comme, dans le premier cas, la matière active est d'autant mieux utilisée qu'elle travaille sous plus faible épaisseur, et que, dans le second cas, la capacité dépend, pour une même formation, uniquement de la surface des nervures de plomb doux actives et non de l'épaisseur du plomb, il en résulte que la durée ne peut être augmentée qu'aux dépens de la capacité spécifique.

On a vu précédemment que la forme du quadrillage, dans le cas

1. *Centralblatt f. Accumulatoren- und Elementenkunde*, t. II, p. 73 et 173; — *Eclairage électrique*, t. XXXI, p. 293.

des plaques empâtées, influe également sur la durée, les alvéoles de petites dimensions procurant un plus grand nombre de décharges; mais il est à remarquer que, dans ce cas aussi, l'augmentation de la durée se fait au détriment de la capacité spécifique. En effet, la diminution de grandeur des alvéoles implique une augmentation du poids de plomb et une diminution de surface et de poids de matière active, car l'épaisseur des nervures du quadrillage ne peut être prise trop faible sans risque de compromettre la solidité de celui-ci; ces deux conséquences tendent toutes deux à produire une capacité spécifique plus faible.

Dans le cas des plaques empâtées, on donne souvent aux nervures du quadrillage en plomb antimonieux une épaisseur plus forte que celle que nécessiteraient la solidité mécanique et la durée de l'empâtage, afin de disposer d'un quadrillage de très longue durée, malgré la peroxydation lente, et pouvant supporter un certain nombre de réempâtages successifs¹.

La constitution même de la matière active, qui peut donner lieu à de si grandes différences de capacité, influe également, comme il a été indiqué précédemment, sur la durée d'un empâtage, de même que le procédé de formation a une influence sur la durée des plaques à grande surface. Signalons aussi que la pureté de l'électrolyte employé a une grande importance dans ce dernier cas, les impuretés comme le chlore et l'acide nitrique, très fréquentes en pratique, réalisant pendant le fonctionnement de la plaque une véritable formation électrochimique permanente qui accélère la peroxydation et par suite l'usure de la plaque.

Les autres impuretés comme le fer, par exemple, agissent pareillement sur les plaques empâtées ou à grande surface dont elles diminuent la durée en provoquant une augmentation des actions locales, et par suite une diminution de la durée exprimée en nombre total d'ampères-heures utiles.

Indépendamment de l'influence des impuretés, si on considère l'action locale entre le peroxyde et son support, on doit évidemment attribuer à celle-ci une action destructive d'autant plus sensible que le support offre plus de développement et moins d'épaisseur, comme il arrive dans les plaques à grande surface.

1. Cette façon de procéder peut donner lieu à une économie d'entretien, puisque après chaque période de temps que fait l'empâtage il n'y a à remplacer que de la matière active, au lieu de remplacer la plaque entière.

Variation de la capacité des négatives pendant leur fonctionnement. — D'une façon générale, la capacité des plaques négatives, supérieure pour un même type de plaques à celle des positives, au début du fonctionnement, baisse rapidement d'abord, plus lentement ensuite en fonction du nombre de décharges.

Quel que soit le type de plaques, nous avons toujours reconnu l'exactitude de cette loi, pour laquelle nous n'avons trouvé qu'une seule exception relative à certaines négatives dont le plomb spongieux provenait de la réduction du chlorure de plomb; dans ces cas, la capacité se maintient beaucoup plus constante et, fait curieux, peut même croître légèrement dans les premières décharges.

La classification des plaques négatives se réduit à deux groupes : plaques à grande surface et plaques empâtées. Il ne peut y avoir ici de plaques mixtes pour cette raison que, pas plus que le plomb antimonieux, le plomb doux n'est directement transformable en plomb spongieux par la charge, cette transformation exigeant la sulfatation préalable du plomb, sulfatation qui n'est que très superficielle¹.

D'ailleurs, il n'y a pas lieu ici de pourvoir, comme dans les positives, au remplacement progressif de la matière active, celle-ci ne tombant pas dans les négatives bien construites.

Nous avons déterminé la variation de la capacité en fonction du nombre de décharges pour différents types de négatives dont les principales constantes ont été résumées dans les tableaux 94 et 95.

TABLEAU 94

NUMÉRO de la PLAQUE	TYPE de la PLAQUE	ÉPAISSEUR de la PLAQUE en mm.	POIDS DE Pb SPONGIEUX par dm ² de surface apparente en grammes	POIDS TOTAL DE LA PLAQUE par dm ² de surface apparente en grammes	SURFACE DE MATIÈRE ACTIVE empâtée par dm ² de surface apparente en dm ²
III	grande surface	8		240	
II	empâtée	3,5	62	103	0,83
V	empâtée	3,5	42	83	0,83
IV	empâtée	8	55	337	0,76

1. On verra que la formation des négatives exige une succession de charges dans les deux sens quand il s'agit de formation Planté, ou une réduction de la plaque peroxydée préalablement quand il s'agit de formation électrochimique.

TABLEAU 95

NUMÉRO de la PLAQUE	SURFACE TOTALE ACTIVE du support par dm^2 de surface apparente en dm^2	DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm^2 de surface apparente		CONCEN- TRATION DE L'ACIDE en degrés B.	OBSERVATIONS
		DÉCHARGE	CHARGE		
III	5,79	0,78	0,39	25	Plaque constituée par des bandes horizontales de plomb doux, ondulées; formation électrochimique et réduction du PbO_2 en Pb par le courant.
II		0,78	0,39	25	Plaque à grille légère. Empâtage poreux donnant un plomb spongieux de densité apparente 3,9.
V		0,78	0,39	25	Plaque semblable à la précédente. Pb spongieux provenant de la réduction du chlorure de plomb; densité apparente 2,9.
IV		0,82	0,41	25	Plaque à augets. Empâtage poreux donnant un plomb spongieux de densité apparente 9.

Les courbes de la figure 133 montrent bien que la capacité diminue

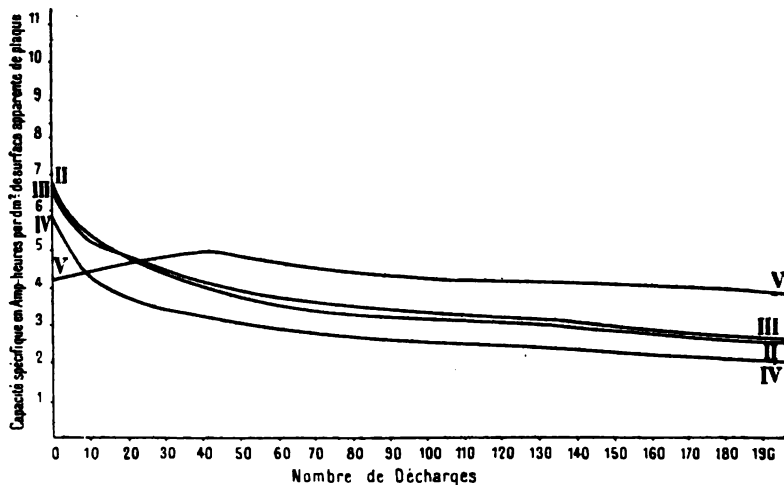


FIG. 133. — Variation de la capacité des plaques négatives en fonction du nombre de décharges.

avec le nombre de décharges, plus rapidement au début. Seule la

plaque V, dont le plomb spongieux provient de la réduction du chlorure de plomb par le zinc, donne une capacité qui augmente au début et ne présente ensuite, après être passée par un maximum, qu'une diminution insensible en fonction du nombre de décharges.

Il est à remarquer que ces essais se rapportent à la capacité totale des négatives déterminée jusqu'au crochet, soit à la valeur 0,20 volt de la différence de potentiel prise avec une négative témoin.

1° Causes de la diminution de capacité des négatives. — Les causes de la forte diminution de capacité des négatives, en fonction du nombre de décharges ne peuvent pas être attribuées à une chute de matière active. On constate en effet que, même dans le cas de plaques négatives à poste fixe en service depuis de nombreuses années et n'ayant plus qu'une capacité très réduite, il y a encore, à moins d'accident, sensiblement le même poids de plomb spongieux qu'au début.

A l'inverse de ce qui a lieu à la plaque positive, la matière active, au lieu de foisonner, subit une véritable contraction pendant son fonctionnement. Cette contraction est fonction du nombre de décharges ainsi que de l'épaisseur de la matière active et de sa constitution. Elle se signale de différentes façons : d'abord par une diminution de la porosité; au début, le plomb spongieux est très souvent assez poreux pour être traversé sans le moindre effort par une fine aiguille; après un certain temps de fonctionnement et même lorsque la matière active n'est pas du tout sulfatée, on éprouve des difficultés de plus en plus grandes à traverser les pastilles de plomb spongieux, dont la densité apparente a augmenté.

La diminution de capacité peut être déjà très considérable avant qu'aucune autre modification apparente du plomb spongieux ne se soit produite.

Après un nombre plus considérable de décharges et de charges, la contraction augmentant, on voit alors se produire dans les pastilles des crevasses dont la largeur et la profondeur vont en croissant. Dans le cas où l'adhérence entre la pastille et son support est insuffisante, la contraction laisse la pastille en une seule pièce; mais celle-ci se détache peu à peu de ce support, et la pastille finit par jouer dans son alvéole; la diminution de capacité, par suite de contraction de la matière active, peut alors se compliquer d'une augmentation notable de la résistance intérieure. Quelquefois même, — mais le cas est plus rare, — le jeu devenant suffisant, la pastille peut n'être plus retenue dans son alvéole et tomber alors parfois entière.

Les pastilles provenant de la réduction du chlorure de plomb par le zinc et qui donnent un plomb d'aspect cristallin et de densité apparente très faible (pouvant être inférieure à 3) ne présentent qu'à un degré beaucoup moindre le phénomène de contraction et peuvent rester très poreuses pendant un nombre considérable de décharges.

La diminution de capacité de la négative peut être combattue en régénérant la matière sous un état plus spongieux. Parmi les moyens que l'on peut employer pour arriver à ce résultat, il en est un très simple et qui consiste à faire foisonner le plomb contracté, soit en le peroxydant, par le courant, soit même simplement en le sulfatant profondément; dans ces cas, il y a augmentation de volume et le plomb spongieux qui résulte d'une réduction suivante est devenu plus poreux, ce qui augmente sa capacité. On remarquera ici que l'opération inverse peut être effectuée sur les plaques positives dans les cas particuliers où la matière active, retenue par une enveloppe poreuse, ne forme plus, par suite du foisonnement excessif, qu'une bouillie épaisse sans consistance. Il suffit alors de réduire à l'état de plomb spongieux pour obtenir une matière négative bien poreuse et à grande capacité¹.

2° *Influence de différents facteurs sur la durée des négatives.* — Les négatives, bien plus que les positives, sont sensibles aux régimes excessifs, et la diminution de capacité se fait sentir beaucoup plus rapidement dans le cas d'intensités de décharge et de charge élevées que dans le cas de régimes normaux. La façon dont on utilise la matière active a également une très grande influence : si toutes les décharges successives sont poussées à fond, la diminution de la capacité peut devenir très rapide, particulièrement quand l'épaisseur de la matière active est très faible. Nous avons recherché l'influence de l'épaisseur de la matière active en étudiant à ce point de vue trois plaques identiques, mais d'épaisseurs différentes 3,5 ; 7 et 10,5 millimètres².

1. En pratique, lorsque les électrodes sont construites de façon identique aux deux pôles et protégées par une enveloppe qui retient la matière active, la régénération peut consister en une simple inversion, les plaques négatives devenant positives et *vice versa*. L'inversion redonne alors à l'élément sa capacité, limitée antérieurement par la contraction de la matière négative; mais la baisse de capacité survient, en général, dans la suite, plus rapidement que dans la première période.

2. Toutes ces grilles étaient absolument semblables et ne différaient que par l'épaisseur; la composition de la matière active était la même, et les plaques étaient essayées aux mêmes intensités. La valeur très élevée de celles-ci et les décharges poussées très loin expliquent la prompte diminution de la capacité.

En représentant la capacité à un moment donné par le rapport de celle-ci à la capacité initiale, nous avons trouvé les valeurs du tableau 96 :

TABLEAU 96

EPAISSEUR DE LA PLAQUE EN MM.	CAPACITÉ INITIALE	CAPACITÉ après 50 DÉCHARGES	CAPACITÉ après 100 DÉCHARGES	CAPACITÉ après 150 DÉCHARGES	CAPACITÉ après 200 DÉCHARGES
3,5	1,0	0,38	0,41	0,38	0,28
7,0	1,0	0,77	0,53	0,48	0,39
10,5	1,0	0,90	0,78	0,79	0,78

Avec les épaisseurs croissantes, la baisse de capacité en fonction du nombre de décharges prend une importance de moins en moins grande.

Les impuretés que peut renfermer l'électrolyte agissent également pour provoquer une diminution plus considérable de la capacité. Dans des essais effectués en vue de mesurer cette influence, nous avons pris un certain nombre de négatives très minces, afin d'avoir une diminution plus sensible; ces négatives, exactement semblables, étaient chargées et déchargées dans les mêmes conditions, la pureté de l'électrolyte seule variant d'un élément à l'autre.

Dans le tableau 97, qui résume les résultats obtenus, on a exprimé la capacité après un même nombre de décharges (72 dans ce cas) par le rapport à la capacité initiale.

TABLEAU 97

	1 ACIDE PUR	2 ACIDE ORDINAIRE	3	4	5	6	7
Impuretés ¹ initiales en grammes par litre d'acide à 29° B. :							
Fe.....	0,00	0,05	0,10	5,00	0,00	0,00	0,00
Cl.....	0,00	0,07	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00
As.....	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Az ² O ⁵	0,00	0,075	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15
Rapport de la capacité après 72 décharges à la capacité initiale.	0,46	0,28	0,44	0,22	0,44	0,28	0,24

1. On verra, dans le chapitre des actions locales, comment varient ces proportions d'impuretés dans le cours du fonctionnement.

Ce tableau montre que les faibles proportions de fer et de chlore paraissent avoir moins d'influence que celles d'arsenic ou d'acide nitrique. L'acide ordinaire qui renferme le mélange de ces différentes impuretés donne une baisse de capacité notablement plus rapide que l'acide pur. Les fortes proportions de fer agissent surtout par augmentation des actions locales qui font travailler plus profondément le plomb spongieux.

Relativement à l'influence de la concentration sur la durée des négatives, nous ne connaissons pas d'expériences méthodiques. On sait cependant que la contraction de la matière active se fait beaucoup plus rapidement lorsqu'on emploie une densité d'acide élevée.

La température influe considérablement sur la durée des négatives. Dans des essais relatifs à la variation de capacité des négatives avec la température (Voir p. 289), nous trouvons qu'après un nombre faible de décharges (4 dans ce cas), la capacité, qui, comme on sait, varie plus rapidement au début, avait diminué dans les proportions suivantes (tableau 98) :

TABLEAU 98

Rapport entre la capacité, après 4 décharges à température variable, à la capacité initiale, les deux décharges considérées étant effectuées dans les mêmes conditions de température pour les 3 plaques :

Température 20° C.....	0,94
Température 40° C.....	0,90
Température 60° C.....	0,79

3° Conclusions relatives à la durée des plaques négatives. — La durée des plaques négatives peut prendre des valeurs très variables suivant la signification que l'on donne à cette expression. Si on entend par durée des négatives le nombre total de décharges que peuvent faire les plaques négatives avant leur dégradation apparente, ce nombre est toujours très considérable et tel, pour les types à poste fixe, qu'il n'est pas rare de rencontrer des négatives ayant une dizaine d'années de service.

Cette manière d'exprimer la durée n'est cependant pas suffisamment explicite. Pour mieux spécifier, il convient de joindre au nombre de décharges le rapport de la capacité après ce nombre de décharges à la capacité initiale. Ce rapport, qui indique la baisse de capacité, est très variable, ainsi qu'on vient de le constater, avec les différents facteurs : procédé de constitution de la matière active,

densité de courant, facteur d'utilisation de la capacité, épaisseur de la matière, concentration de l'acide, température, impuretés. Toutes ces influences sont ici beaucoup plus sensibles que sur les positives.

Généralités sur la variation de capacité des éléments pendant leur fonctionnement. — L'étude que nous venons de terminer, relative à chacune des deux électrodes, permet de comprendre dans tous les cas les différentes fluctuations de capacité d'un élément pendant son fonctionnement. Dans la plupart des cas, la capacité initiale est limitée par l'électrode positive. C'est donc celle-ci qui, au début, guidera la variation de capacité; cette capacité augmentera ou diminuera selon le type de positive utilisée (Voir les courbes de la figure 129). Après un certain nombre de décharges, il arrive très souvent que la capacité de l'électrode négative, baissant très rapidement au début, devient inférieure à celle de la positive. La capacité de l'élément passe par une deuxième phase, et, si la positive a donné lieu au début à une élévation de capacité, descend progressivement avec la négative, après avoir passé par un maximum. Cette deuxième phase, plus ou moins longue, peut être suivie d'une troisième lorsque la positive arrive à la fin de son existence; celle-ci étant le plus souvent marquée par une baisse plus rapide de la capacité en même temps que par une chute plus grande de matière active, la capacité de l'élément suivra celle de la positive et baissera plus rapidement. Si, à ce moment, on remplace l'électrode positive seule, on ne retrouvera plus la capacité initiale, mais une capacité plus ou moins réduite suivant la baisse de capacité due à l'électrode négative.

Ces variations peuvent être un peu différentes dans certains cas et notamment par l'emploi de négatives à capacité presque constante; mais c'est là un cas tout à fait particulier, celui cité plus haut étant le plus général.

CHAPITRE XI

ACTIONS LOCALES DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

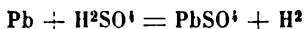
On appelle actions locales les actions chimiques qui s'accomplissent à l'intérieur d'un élément sans donner lieu à de l'énergie utilisable. Dans l'étude des actions locales, on peut distinguer celles qui se produisent dans un élément normal, c'est-à-dire constitué de produits purs, et enfin les actions qui peuvent provenir d'impuretés comme celles que renferment à l'état ordinaire les différentes substances constitutives de l'accumulateur : plomb, oxydes de plomb et acide sulfurique.

Dans un élément à substances pures, il y a à considérer les actions purement chimiques et les actions électrochimiques. Parmi les premières il faut étudier l'attaque du plomb spongieux, du peroxyde et des supports par l'électrolyte.

Actions chimiques. — L'action chimique de l'acide sulfurique sur les supports peut être négligée, car le plomb métallique pur aussi bien que le plomb antimonieux sont considérés comme inattaquables par l'acide étendu ordinairement employé dans les conditions de température ordinaire.

Pour être plus exact, il convient de dire que dans ces cas l'attaque n'est que superficielle, le métal se recouvrant d'une couche excessivement mince de sulfate de plomb qui protège le métal sous-jacent.

Il n'en est pas de même de l'action sur le plomb à l'état spongieux comme il se trouve à la négative. Ici l'action chimique qui se traduit par l'équation



se produit intérieurement par suite de l'état de division extrême du plomb.

Elle est d'autant plus importante que l'acide est plus concentré. Avec les solutions d'acide sulfurique de densité supérieure à 1,45, la sulfatation se fait très rapidement. Elle doit dépendre en outre de l'épaisseur de la matière et de sa porosité.

Pour avoir une mesure de la grandeur de ces actions, nous avons pris des négatives que nous avons abandonnées à la fin de la charge dans des acides de densités différentes. Ces négatives étaient d'un type à pastilles de 6 millimètres d'épaisseur avec des alvéoles de 2 centimètres de côté environ. Le plomb spongieux de ces plaques possédait une porosité très grande, la densité apparente en était 3,0 à 3,5. La quantité de sulfate de plomb formé était dosée, et pour cela on prélevait de temps en temps un échantillon qui se composait d'une pastille entière; ainsi on pouvait être certain d'avoir la composition moyenne de la matière. On a pris comme concentration d'acide les deux densités $d = 1,19$ et $d = 1,32$, entre lesquelles on rencontre le plus fréquemment les électrolytes.

Les résultats obtenus ont été les suivants¹ (tableaux 99-100) :

TABLEAU 99

N° 1 : $d = 1,32$ PROPORTION DE SO^1Pb CONTENU DANS LA MATIÈRE

De suite après charge.....	2,9 p. 100
Après 24 h. 30.....	7,9 —
— 97 h.....	13,2 —
— 457 h.....	55,2 —

TABLEAU 100

N° 2 : $d = 1,19$ PROPORTION DE SO^1Pb CONTENU DANS LA MATIÈRE

De suite après charge.....	0,70 p. 100
Après 48 h.....	1,45 —
— 96 h.....	3,10 —
— 192 h.....	9,90 —
— 408 h.....	11,70 —

Ces nombres, ainsi que les courbes 1 et 2 de la figure 134 qui les expriment, montrent nettement l'influence de la densité de l'acide sur les actions locales à la négative, et principalement ici sur l'ac-

1. *Éclairage électrique*, t. XVI, p. 133; 23 juillet 1898.

tion chimique du plomb; ils indiquent aussi que les densités élevées (ne dépassant pas 1,32) peuvent encore être employées, à condition qu'il n'y ait pas de temps d'isolement excessifs.

Pour une concentration d'acide déterminée, les actions locales à la

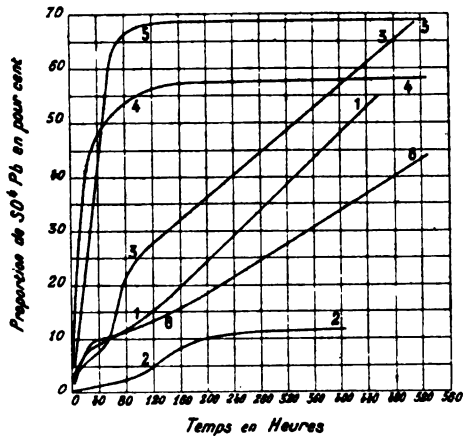


FIG. 134. — Courbes de sulfatation de plaques négatives.

négative dépendent en outre notablement de la température; elles deviennent même considérables lorsque celle-ci atteint 60° C.

Les courbes que nous avons tracées (fig. 124) montrent très nettement cette dépendance, qui est due surtout à l'augmentation, avec la température, de l'action chimique directe entre le plomb spongieux et l'acide sulfurique.

Comme action chimique directe à la négative, il convient également de signaler l'action de l'eau oxygénée qui peut, dans les conditions que nous avons antérieurement indiquées, exister à l'état de traces dans l'électrolyte, soit qu'elle ait été formée directement, soit qu'elle provienne de la décomposition de l'acide persulfurique. L'eau oxygénée oxyde le plomb spongieux qui se transforme en sulfate, en présence de l'acide sulfurique.

Cette action locale est toujours très faible, l'eau oxygénée n'existant qu'à l'état de traces dans l'électrolyte.

À la positive, les actions purement chimiques doivent être faibles, l'acide sulfurique est en effet sans action sur le peroxyde de plomb.

Cependant l'action des corps suroxygénés de l'électrolyse n'est pas négligeable; c'est ainsi que l'eau oxygénée transforme le

peroxyde en hydroxyde avec dégagement d'oxygène. C'est, sans doute, ce qui explique qu'une positive absolument exempte de sulfate de plomb et d'acide sulfurique, et chargée dans l'eau, voit peu à peu son peroxyde se transformer en flocons blancs d'hydrate d'oxyde inférieur qui, très volumineux, se détachent en partie de la plaque et viennent flotter dans le liquide.

Quant à l'action de l'acide persulfurique, elle a été étudiée par Elbs et Schœnner, qui ont trouvé, ainsi qu'on a vu dans le chapitre de la théorie chimique, que le peroxyde est décomposé par cet acide, avec formation de sulfate de plomb et dégagement d'oxygène.

Certains auteurs expliquent par les deux réactions précédentes le dégagement d'oxygène¹ de la matière active positive, laissée au repos à l'état chargé, même dans le cas où cette matière a été détachée de son support, ce qui exclut l'hypothèse de l'action due au couple avec celui-ci.

Pour étudier l'importance de l'action locale due à la décomposition du peroxyde de plomb par les produits suroxygénés de l'électrolyte, Robertson prit deux quantités égales de peroxyde de plomb, et versa sur chacune d'elles 100 centimètres cubes d'acide prélevé dans le voisinage de la plaque positive d'un élément en pleine charge. Il se dégagèrent très lentement une certaine quantité d'oxygène. Au bout d'une quinzaine de jours, on détermina la quantité de peroxyde restant dans chaque échantillon, et on trouva que la proportion de ce corps avait varié de 97,4 0/0 à 93,94 et 94,04 0/0, respectivement.

Estimant à 0^{sr},01 à 0^{sr},02 par litre la teneur d'un électrolyte ordinaire en oxygène actif, Robertson a calculé qu'un élément de 22 litres pourrait perdre par cette action locale particulière 3,25 à 7^{sr},50 de peroxyde, qui se transformeraient en sulfate, quantité correspondant à 1 à 2 ampères-heures.

Actions électrochimiques. — Les actions électrochimiques se produisent entre le support et la matière active qui, n'étant pas semblables, donnent lieu à des couples. A la négative, ce couple a une valeur très faible. On sait, en effet, que le plomb ordinaire fraîchement gratté donne une force électromotrice sensiblement égale à celle du plomb spongieux. La différence est plus grande avec le

1. On a vu antérieurement que Darrius attribue ce dégagement à la décomposition progressive de l'acide persulfurique instable.

plomb ordinaire oxydé superficiellement, et elle atteint 0,49 volt environ, quand il s'agit d'un quadrillage en plomb doux, et 0,54 volt environ avec un support en plomb antimonieux à 8 à 10 0/0.

D'après Darrieus¹, les valeurs des différents couples locaux qui peuvent exister dans l'accumulateur seraient exprimées par le tableau 101 à double entrée.

TABLEAU 101

	PEROXYDE DE PLOMB	LITHARGE	PLOMB ANTIMONIEUX ²	PLOMB DOUX ²
Litharge.....	1,04 volt			
Plomb antimonieux ² .	1,40	0,033 volt		
Plomb doux ²	1,46	0,085	0,065 volt	
Plomb spongieux.....	1,94	0,510	0,520	0,460 volt

En laissant de côté l'action du couple peroxyde | acide sulfurique | oxyde inférieur qui, d'après Darrieus, serait, comme on a vu précédemment, la seule cause de la formation du sulfate de plomb à la positive, on voit qu'à chacune des électrodes il y a production d'un couple local entre la matière active et son support. Sous l'action de ce couple, à l'électrode positive, le peroxyde se réduit pendant que le quadrillage s'oxyde, principalement quand celui-ci est en plomb doux. A l'électrode négative, l'action est beaucoup plus faible, la valeur du couple entre le plomb du support et le plomb spongieux étant très faible ; le résultat de cette action est une sulfatation du plomb spongieux et un dégagement d'hydrogène.

Ces différentes actions locales furent mises en évidence en 1882, par Gladstone et Tribe³, qui remarquèrent qu'en plongeant dans l'eau une lame de plomb recouverte de peroxyde, celui-ci se réduit et passe du brun au jaune. Le même phénomène a lieu dans l'eau acidulée sulfurique, mais avec production de sulfate de plomb.

Quand la couche de peroxyde est très mince, sa transformation en sulfate se fait rapidement, et on la perçoit très aisément. Dans le cas de couches plus épaisses, les auteurs démontrèrent cette sulfatation,

1. *L'Électricien* du 17 novembre 1894.

2. D'après ce que nous avons dit antérieurement à propos de la différence trouvée par Darrieus entre le plomb spongieux et le plomb ordinaire, il faut entendre, ici, plomb doux ou antimonieux sulfaté superficiellement.

3. *Lumière électrique*, t. VI, p. 93.

en notant à différents intervalles l'intensité donnée par le couple secondaire fermé sur un galvanomètre.

Avec un élément formé d'après la méthode Planté, à l'aide de dix-sept charges et décharges successives durant chacune vingt minutes et sept intervalles de repos de vingt-quatre heures chacun, ils obtinrent après la dernière charge les valeurs du tableau 102.

TABLEAU 102

Intensité initiale du courant.....	100
— après 1 heure de repos.....	97
— — 2 heures —	40
— — 4 — —	14
— — 17 — —	1,5

Le plomb du support se sulfatant pendant le fonctionnement de ce couple local, lors de la charge suivante, ce sulfate est transformé en peroxyde dont l'épaisseur augmente ainsi de plus en plus.

Ceci explique l'utilité des longs repos recommandés par Planté pour arriver à une formation profonde. Les auteurs vérifièrent ce fait en dosant la quantité de peroxyde de plomb produite par la charge sur une lame donnée; prenant cette quantité pour unité, ils ont laissé reposer la plaque dans le couple pendant dix-huit heures; ils l'ont chargée à nouveau et ont de nouveau dosé le peroxyde, et ainsi de suite à plusieurs reprises. Ils obtinrent ainsi les résultats du tableau 103, qui montrent bien l'augmentation rapide, au début, de la quantité de peroxyde, par suite de l'action locale.

TABLEAU 103

TEMPS DE REPOS	CHARGE	QUANTITÉ DE PEROXYDE
	1 ^{re}	1,0
18 heures	2 ^e	1,57
2 jours	3 ^e	1,71
4 —	4 ^e	2,14
2 —	5 ^e	2,43

Dans d'autres expériences, Gladstone et Tribe employèrent des positives Faure, obtenues en réduisant une couche de minium en plomb spongieux et en peroxydant celui-ci électrolytiquement.

Abandonnées à elles-mêmes, ces plaques donnèrent les résultats consignés dans le tableau 104 :

TABLEAU 104

				Peroxyde réduit
1 ^{re} expérience, après	2 heures de repos.....			7,2 0/0
2 ^e	— 3 — —			15,1
3 ^e	— 4 — —			19,8
4 ^e	— 5 — —			30,0
5 ^e	— 24 — —			36,3
6 ^e	— 7 jours — —			58,3
7 ^e	— 11 — —			67,3
8 ^e	— 12 — —			74,3

montrant nettement la réduction du peroxyde, par action locale avec le support.

Un autre essai, fait au galvanomètre avec des plaques formées en Planté, donna les valeurs du tableau 105.

TABLEAU 105

Intensité initiale du courant.....				100
— après 1 jour de repos.....				92
— — 3 jours —				79
— — 4 — —				34
— — 5 — —				24
— — 7 — —				11
— — 9 — —				8
— — 12 — —				1

Gladstone et Tribe vérifièrent encore l'action locale pendant la charge entre le peroxyde de plomb de la positive et le plomb de son support, en prolongeant pendant cent quinze heures une charge dont l'action principale était terminée après quarante heures.

Pendant les deux derniers jours, il y avait une absorption constante de 9 centimètres cubes d'oxygène par heure, correspondant à la formation et l'oxydation de 0^{sr},24 de sulfate de plomb.

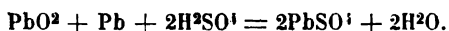
L'action locale entre le peroxyde et son support, très intense lorsque la couche de matière active est faible, comme dans le cas de plaques Planté peu formées, explique que les auteurs aient trouvé, pendant la décharge de telles plaques, une proportion de sulfate de plomb formé pendant la décharge plus grande à la positive qu'à la négative.

En se plaçant au point de vue de la théorie des ions de Le Blanc¹, on peut se demander si la diffusion des ions tétravalents de plomb, de la positive à la négative, ne peut pas provoquer, à cette dernière électrode, une décharge de ces ions à circuit ouvert.

On peut considérer, en effet, que, si un ion tétravalent Pb^{++++} passe d'une solution plus concentrée dans une solution moins concentrée de Pb^{+++} , comme par la migration de l'électrode positive à la négative, pour maintenir l'équilibre, il va en solution une molécule PbO^2 du côté peroxyde; au côté plomb spongieux, une molécule de plomb métallique entre en réaction avec l'ion Pb^{++++} diffusant, et il se forme deux ions Pb^{++} .

Il y a disparition de 2 molécules H^2SO^4 , par suite de la formation de PbSO^4 solide, et apparition de 2 molécules H^2O .

Dans ce cas, l'égalisation entre les deux solutions plombiques est équivalente en fait au processus de production du courant



Fort heureusement ces vitesses de diffusion et de réaction sont très petites, et la décharge locale par diffusion des ions plombiques est négligeable à côté de celle qui correspond aux autres causes. S'il en était autrement, l'accumulateur se déchargerait très rapidement sur lui-même.

Actions locales dues aux impuretés. — Les différentes actions locales qui se produisent avec des matières pures sont encore accélérées lorsqu'on se trouve en présence d'impuretés comme celles provenant de l'acide sulfurique. Elles s'effectuent évidemment pendant toutes les périodes de fonctionnement de l'accumulateur : charge, repos à l'état chargé, décharge, repos à l'état déchargé, mais avec des intensités différentes.

La mesure de leurs effets peut être donnée par deux procédés distincts : soit par voie chimique en dosant dans les plaques étudiées la quantité de sulfate formé (ou de Pb et de PbO^2 disparus), qui ne correspond à aucune énergie extérieure, lorsque l'élément est à l'état de repos; soit encore en déterminant le rapport entre la capacité d'un élément laissé au repos fin charge pendant des temps crois-

1. Voir p. 97.

sants et la capacité de ce même élément immédiatement après la charge.

La première méthode est la plus exacte, mais elle est plus difficile à employer que la deuxième, qui a l'avantage de donner immédiatement le facteur le plus intéressant en pratique, c'est-à-dire la perte de capacité à circuit ouvert. Celle-ci ne peut être obtenue directement par l'analyse chimique. En effet, si on suppose, par exemple, qu'une plaque déchargée dans des conditions déterminées et de suite après charge donne lieu à une production de 40 0/0 PbSO_4 pendant cette décharge complète, on ne peut évidemment pas dire que cette même plaque aura perdu 50 0/0 de sa capacité après un temps de repos de n heures à l'état chargé si on trouve à ce moment une proportion de PbSO_4 de 20 0/0 formée par actions locales. L'expérience montre bien d'ailleurs qu'il n'en est pas ainsi et que la capacité mesurée à ce moment dans les mêmes conditions que la première indique une valeur supérieure à la moitié de la valeur initiale.

On peut expliquer ce fait en considérant les actions locales comme le produit d'une décharge très lente en n heures, décharge qui, comme on sait, peut engager beaucoup plus profondément la matière active qu'une décharge normale, de telle sorte qu'une décharge après un temps d'isolement donnera lieu à une formation totale de sulfate plus considérable que celle due à une décharge normale.

Ce fait est mis en évidence par la figure 133 ci-contre dans laquelle nous avons tracé les courbes de variation de tension cathodique en décharge et en charge¹ pour trois plaques négatives semblables, mais possédant, par suite d'impuretés du liquide, des actions locales très différentes. Les courbes 1, 6, 4 représentent les décharges après une période de vingt jours de repos à la fin de la charge, et les courbes 1', 6' et 4', la charge qui suit cette décharge et dont l'intensité est moitié de celle-ci.

Si on considère que le point où la charge est terminée et où le sulfate de plomb est à peu près complètement réduit est celui où le potentiel atteint la valeur maxima constante correspondant au dégagement d'hydrogène, on constate d'abord que la plaque 1 a relativement peu perdu pendant la période de repos, pendant que 6 et surtout 4, dont la capacité est trouvée nulle, possèdent des actions locales beaucoup plus considérables. Mais le point le plus important à signaler ici est la constatation que la fin de la charge survient beaucoup

1. Mesurée avec l'électrode supplémentaire en plomb spongieux..

plus tard pour 6 et 4 que pour 1, ce qui est évidemment une preuve d'une sulfatation totale plus grande, quoique les décharges aient été effectuées au même régime, dans des acides de même concentration, et poussées jusqu'au crochet.

Pour avoir une mesure des actions locales dues aux différentes impuretés provenant de l'électrolyte, nous avons déterminé les capa-

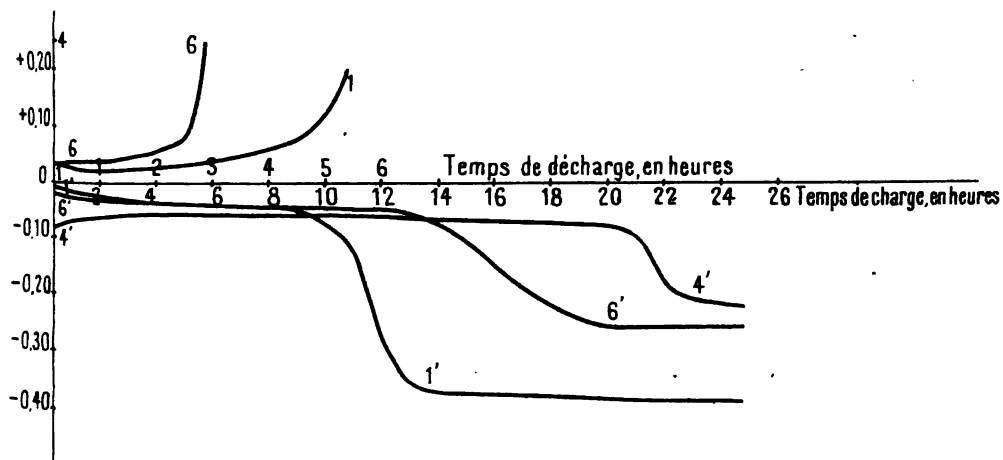


FIG. 135. — Variation de la tension cathodique en décharge et en charge pour différentes négatives.

cités comparatives de plaques semblables et de même capacité après des temps de repos variables, à l'état fin charge, les plaques étant montées dans des électrolytes renfermant les différentes impuretés de l'acide.

Les principales impuretés que renferme l'acide ordinaire sont: le plomb, le fer, le chlore, l'arsenic et l'acide nitrique avec vapeurs nitreuses. Le plomb n'est pas gênant; d'ailleurs il n'existe que dans l'acide sulfurique concentré et se précipite lorsqu'on étend d'eau celui-ci pour préparer l'acide dilué ordinaire.

Les autres impuretés se trouvent en proportions un peu variables, selon la provenance de l'acide. Voici la composition moyenne d'un électrolyte de densité 1,25, obtenu en diluant avec de l'eau de source de l'acide sulfurique ordinaire à 53° B. du commerce.

	Gramme	
Fer.....	0,05	par litre
Chlore.....	0,07	—
Arsenic.....	0,01	—
Acide nitrique (Az ² O ³).....	0,075	—

Dans notre étude, nous avons comparé l'acide chimiquement pur à l'acide ordinaire ayant la composition précédente et à des acides ne renfermant qu'une seule de ces impuretés avec deux proportions différentes, l'une double de la proportion précédente et l'autre beaucoup plus considérable, chaque électrolyte ayant la densité 1,23. Ces conditions avaient pour but de déterminer l'influence de chaque impureté.

Les compositions des dix électrolytes employés sont données dans les tableaux 110, 111 et 112.

Les plaques servant aux essais de capacité étaient des grilles minces (3^{mm},3 d'épaisseur) empâtées; les positives et les négatives étaient identiques. Les décharges étaient effectuées à la densité de courant 1 ampère par décimètre carré de surface apparente de plaque; elles étaient arrêtées au crochet, soit à 0,20 volt pour les négatives et 1,71 volt pour les positives, en mesurant avec électrode supplémentaire en plomb spongieux la tension de l'électrode étudiée, qui d'ailleurs était montée entre deux électrodes de nom contraire de beaucoup plus grande capacité.

Toutes les plaques étaient essayées primitivement dans l'acide pur, et on déterminait d'abord l'influence des impuretés sur la capacité en prenant le rapport de la capacité obtenue immédiatement après addition de l'impureté à la capacité obtenue dans l'acide pur.

Pour les plaques négatives, on obtenait les rapports suivants (tableau 106).

NUMÉRO DE LA PLAQUE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rapport des capacités..	1,000	1,015	1,000	0,943	0,938	0,888	0,994	0,802	0,994	0,398

et pour les plaques positives (tableau 107):

NUMÉRO DE LA PLAQUE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rapport des capacités..	1,000	0,997	0,997	0,825	0,605	0,506	1,003	0,927	1,01	1,017

En ne tenant pas compte des faibles écarts qui peuvent être dus à d'autres influences, on peut dire que, dans les limites où on peut trouver ordinairement les impuretés (3, 5, 7 et 9 renferment une teneur double de la teneur ordinaire), c'est l'addition d'acide chlorhydrique qui a l'influence la plus néfaste sur la capacité et principale-

ment sur celle de la positive, où il se forme l'action chimique bien connue sur le peroxyde : dégagement de chlore et production de chlorure de plomb qui se transforme en sulfate de plomb en présence de l'acide sulfurique, avec régénération d'acide chlorhydrique.

En proportions considérables, l'arsenic et l'acide nitrique agissent surtout sur la négative; le dernier n'a même aucune influence néfaste sur la capacité de la positive qu'il semblerait plutôt augmenter légèrement en agissant comme dépolarisant.

La deuxième décharge qui suit l'addition des impuretés donne des résultats un peu différents, par suite de l'électrolyse de certaines impuretés, ainsi qu'on le verra plus loin.

Avec les négatives, on obtenait comme nouvelles valeurs celles du tableau 108 :

NUMÉRO DE LA PLAQUE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rapport des capacités..	1,000	0,999	1,004	0,961	0,981	0,894	0,996	0,912	0,991	0,042

et avec les positives celles du tableau 109 :

NUMÉRO DE LA PLAQUE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rapport des capacités..	1,000	0,987	0,995	0,75	0,965	0,585	1,002		0,995	1,026

L'acide nitrique en grande proportion a presque annulé la capacité de la négative, pour cette raison que, pendant la charge qui a précédé cette décharge, il n'y a pas eu réduction du sulfate de plomb en plomb spongieux, mais d'abord réduction de l'acide nitrique en bioxyde d'azote.

Dans le tableau 110 suivant ont été exprimées les valeurs obtenues après des périodes d'isolement croissantes entre la charge et la décharge.

Ces chiffres montrent que l'acide nitrique et l'arsenic n'exercent aucune action locale à la positive.

En grande quantité, c'est le chlore qui a le plus d'effet; cependant on constate une forte diminution d'actions locales après trente-cinq jours d'isolement, par suite de l'élimination rapide du chlore par électrolyse et action chimique. Il est à remarquer, en effet, que les essais se faisaient successivement et que chacun d'eux comportait une charge et une décharge immédiate, puis une charge et enfin une décharge après le temps d'isolement indiqué.

Rapport entre la capacité après le temps t de repos et la capacité initiale

TABLEAU 110

PLAQUES POSITIVES

NUMÉROS DES PLAQUES	1 ¹	2 ²	3	4	5	6	7	8	9	10
Teneur en impuretés, en grammes par litre :										
Fe	0,00	0,05	0,10	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCl	0,00	0,072	0,00	0,00	0,14	7,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	5,00	0,00	0,00
Az ² O ⁵	0,00	0,075	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	7,50
Rapport entre la capacité après un temps t de repos fin charge, et la capacité quand la décharge suit immédiatement la charge :										
$t = 1$ jour	1,01	1,01	1,01	0,86	1,00	0,51	1,01	1,04	1,00	1,01
$t = 3$ jours	1,07	1,09			1,03	0,38	1,09	1,04	1,04	1,09
$t = 10$ —	0,95	0,95	0,95	0,12		0,32	0,99	0,98	0,95	0,91
$t = 20$ —	1,00	1,00	1,02	0,00	0,99	0,03	1,00	1,01	1,00	1,01
$t = 35$ —	0,97	0,97	0,92	0,00	0,98	0,77	0,99	0,98	0,99	0,98

TABLEAU 111

PLAQUES NÉGATIVES

NUMÉROS DES PLAQUES	1 ¹	2 ²	3	4	5	6	7	8	9	10
Teneur en impuretés, en grammes par litre :										
Fe	0,00	0,05	0,10	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HCl	0,00	0,072	0,00	0,00	0,14	7,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	5,00	0,00	0,00
Az ² O ⁵	0,00	0,075	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	7,50
Rapport entre la capacité après un temps t de repos fin charge, et la capacité quand la décharge suit immédiatement la charge :										
$t = 1$ jour	1,00	0,97	0,98	0,97	0,99	0,77	0,99	1,01	0,98	0,25
$t = 3$ jours	1,00	0,96	0,98	0,81	0,99	0,51	0,98	1,02	0,97	16,4 ³
$t = 10$ —	0,97	0,94	0,93	0,51	0,93	0,27	0,94	0,92	0,98	0,70
$t = 20$ —	0,90	0,82	0,84	0,00	0,81	0,45	0,86	0,84	0,89	0,76

1. Acide chimiquement pur et eau distillée.

2. Acide ordinaire à 53° B. du commerce et eau de source.

3. Cette valeur extraordinaire signifie simplement que, par suite de l'électrolyse pendant la charge, l'acide nitrique est en grande partie éliminé, et, comme l'influence de cet acide sur la capacité est grande, il y a une brusque élévation de capacité d'une décharge à la suivante.

Les fortes proportions de fer donnent lieu, ainsi qu'on le voit, à des actions locales considérables, puisqu'en vingt jours la plaque a complètement perdu sa capacité. L'action du fer en faible proportion (3) est déjà sensible, puisque avec 0^{gr},1 Fe par litre, la positive 3 a perdu en capacité environ 5 0/0 de plus que la positive 1 relative à l'acide pur, après 35 jours de repos.

Entre un bon acide ordinaire (2) et l'acide chimiquement pur (1), on ne constate aucune différence appréciable quant aux actions locales sur la positive.

Le tableau 111, relatif aux plaques négatives, montre d'abord que, dans l'acide pur, les actions locales à la négative sont beaucoup plus considérables qu'à la positive.

D'autre part, l'acide de pureté ordinaire (2) donne lieu à des actions notablement plus élevées (8 0/0 après vingt jours) que l'acide pur (1). Ce fait provient de ce qu'ici toutes les impuretés agissent défavorablement. Celles qui agissent le plus, en grandes quantités, sont l'acide nitrique, le chlore et le fer. En faibles proportions, ce sont surtout ces deux dernières impuretés qui sont nuisibles.

Les différentes réactions chimiques de ces différents corps peuvent se résumer ainsi :

L'acide nitrique n'a pas d'influence sur le peroxyde de plomb ; il attaque le plomb spongieux de la négative en nitrate de plomb qui se transforme en sulfate avec régénération d'acide nitrique ; celui-ci agit à nouveau ; l'acide chlorhydrique attaque 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 pôles, du sulfate de plomb, avec régénération d'acide chlorhydrique.

Ces deux impuretés tendent d'ailleurs à s'éliminer rapidement jusqu'à n'exister plus qu'à l'état de traces. Pendant la charge en el. et, l'acide nitrique s'électrolyse et s'élimine sous forme de bioxyde d'azote au pôle négatif. L'acide chlorhydrique donne lieu pendant la charge à un dégagement de chlore gazeux à la positive. Quant à l'arsenic, il disparaît peu à peu également de l'électrolyte, très probablement sous forme d'hydrogène arsénié ; une petite partie se dépose au fond de l'élément, à l'état d'arsenic métallique (cette partie atteignait dans nos expériences 15 0/0 de l'arsenic total dans le cas d'une teneur initiale de 5 grammes As par litre). Seul de toutes ces impuretés, le fer est fixe.

Ces différentes variations sont exprimées dans le tableau 112 d'après les analyses de A. Brittain.

TABLEAU 112

NUMÉRO de L'ESSAI		TENEURS EN IMPURETÉS, EN GRAMMES PAR LITRE			
		Fe	HCl	As	Az ² O ³
1	au début	0	0	0	0
	après 55 charges.	traces faibles	0	0	0
2	au début	0,05	0,072	0,01	0,075
	après 55 charges.	0,056	0	traces faibles	0 traces faibles de Az ² O ³
3	au début	0,10	0	0	0
	après 55 charges.	0,075 (1)	0	0	0
4	au début	5,0	0	0	0
	après 55 charges.	4,31 (1)	0	0	0
5	au début	0	0,14	0	0
	après 10 charges.	0	< 0,02	0	0
	après 55 charges.	0	0	0	0
6	au début	0	7	0	0
	après 3 charges..	0	0,525 HCl et 0,03 Cl libre	0	0
	après 10 charges.	0	0,430	0	0
7	après 55 charges.	0	traces fortes	0	0
	au début	0	0	0,02	0
	après 55 charges.	traces faibles	0	traces très faibles	0
8	au début	0	0	5	0
	après 3 charges..	0	0	2	0
	après 10 charges.	0	0	0,45	0
9	après 55 charges.	traces faibles	0	traces faibles	0
	au début	0	0	0	0,15
	après 10 charges.	0	0	0	0 traces faibles de Az ² O ³
10	après 55 charges.	0	0	0	0 traces faibles de Az ² O ³
	au début	0	0	0	7,5
	après 3 charges..	0	0	0	2,4
	après 10 charges.	0	0	0	1,0 traces fortes de Az ² O ³
	après 55 charges.	0	0	0	0 traces faibles de Az ² O ³

L'augmentation des actions locales par le fer tient à ce que ce métal possède des valences variables et qu'il se forme dans l'électrolyte du sulfate ferrique en présence du peroxyde de plomb; ce sulfate ferrique diffusant à la négative oxyde celle-ci en se réduisant en sulfate ferreux qui, à son tour, diffuse et revient à nouveau à l'état

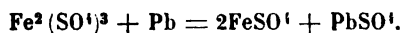
1. La petite diminution de la teneur en fer peut provenir de l'électrolyse qui a dû enrichir en fer les pores de la négative, aux dépens de l'électrolyte extérieur.

de sulfate ferrique au contact de la positive. Le rôle du fer est donc de transporter l'oxygène de la positive à la négative.

Les actions chimiques ainsi produites peuvent se traduire par les équations :



et



Ce rôle a été mis en évidence par Elbs¹, qui a électrolysé comparativement deux solutions d'acide sulfurique de densité 1,175, l'une renfermant de l'acide pur, et l'autre contenant en outre une faible teneur en fer. Les deux voltamètres étaient chargés en tension, et on déterminait les quantités de gaz tonnant fourni dans les deux cas; on en déduisait la perte due au fer.

Avec des électrodes en platine poli et des teneurs variables en fer, les résultats obtenus à la température ordinaire étaient les suivants (tableau 113) :

TABLEAU 113

TENEUR EN FER DE L'ACIDE, EN 0/0	DENSITÉ DE COURANT EN AMP. PAR DM ²	PERTE DE GAZ TONNANT, EN 0/0
1	2,230	48,3
1	0,920	64,3
1	0,228	97,4
0,1	6,4	3,0
0,1	4,9	3,6
0,1	2,27	7,2
0,1	1,123	11,9
0,1	0,366	24,1
0,1	0,355	25,1
0,01	2,217	4,7
0,01	1,150	4,9
0,01	0,360	6,3

Quoique, avec les électrodes en platine, les variations dans les valeurs soient plus grandes qu'avec des plaques en plomb formées, ces expériences sont néanmoins intéressantes, car elles montrent, d'une part, l'augmentation rapide des actions locales avec des teneurs croissantes en fer, et, d'autre part, pour une même teneur en fer, l'importance croissante du rôle de celui-ci quand les densités de cou-

1. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 261.

rant diminuent. Ce fait se comprend aisément en se représentant le fer comme un véhicule d'oxygène de l'électrode positive à l'électrode négative, et d'hydrogène en sens inverse; il est évident, dans ces conditions, que le fer agira d'autant plus, pour un même nombre d'ampères-heures passant dans les voltamètres, que la diffusion aura été plus active, c'est-à-dire que le temps d'électrolyse aura été plus long.

Des expériences précédentes, on peut conclure 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. Les chiffres donnés ci-dessus montrent qu'une teneur ne dépassant pas 0^{er},4 Fe par litre est presque sans action en pratique. Elbs donne, comme conclusion de ses expériences, une teneur maxima de 0,04 0/0 de fer, valeur voisine de la précédente¹.

Pour déterminer le rôle du fer sur la sulfatation à la négative, nous avons antérieurement mesuré² les proportions de sulfate qui se produisent dans deux négatives à pastilles, l'une en plomb spongieux pur plongeant dans l'acide de densité 1,32, l'autre en plomb spongieux renfermant 0,12 0,0 de fer³ et plongeant dans l'acide de densité voisine (la densité était un peu inférieure, $d = 1,29$).

Les deux courbes de sulfatation 1 et 3 (*fig.* 134) montrent que, pendant les premières heures, la plaque chargée de fer 3 donne une sulfatation un peu plus faible que la plaque en plomb spongieux pur 1, mais que, dans la suite, cette dernière se sulfate moins.

Il convient de remarquer qu'ici les négatives ne se trouvaient pas en présence de positives et que, par conséquent, l'explication donnée précédemment sur le rôle du fer ne peut être admise qu'en prenant l'air comme oxydant du sulfate ferreux en sulfate ferrique.

La lenteur de la diffusion du sulfate ferreux de l'intérieur des pores

1. Elbs détermine rapidement cette teneur en saturant un échantillon de 10 à 15 centimètres cubes de l'acide à essayer, avec une solution d'ammoniaque. Lorsqu'il ne se produit aucun trouble, c'est que l'acide renferme au maximum 0,008 0/0 de fer. L'acide ayant 0,005 0/0 de fer se colore encore immédiatement en bleu avec le ferrocyanure de potassium, et en rouge avec le sulfocyanure de potassium. Par conséquent, si l'acide à essayer donne une réaction avec ces deux derniers corps, mais pas avec l'ammoniaque, cet acide est normal et peut être employé. D'après Liebenow, l'« Accumulatoren-fabrik A. G. » de Berlin prescrit une teneur maxima de 0,008 0/0 de fer.

2. *Eclairage électrique*, t. XVI, p. 134.

3. Dans ce but, la plaque avait été chargée dans de l'acide renfermant 3 grammes Fe. Les 0,12 0/0 électrolysés, à la négative, représentaient environ le quart du fer total.

de la négative vers l'acide extérieur peut expliquer la sulfatation moindre de la plaque 3 au début.

Dans d'autres expériences de plus longue durée, nous avons étudié comparativement les pertes de capacité pendant des périodes de repos croissantes pour deux plaques semblables, l'une formée en positive et l'autre en négative, ces deux plaques étant montées chacune entre deux électrodes contraires de plus grande capacité et dans

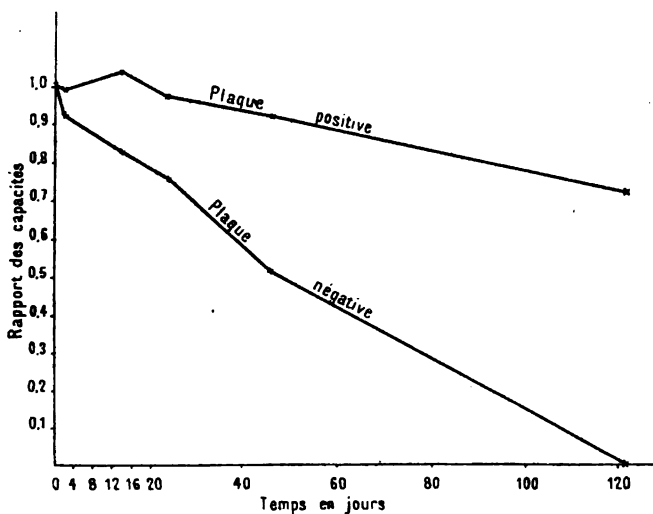


FIG. 136. — Comparaison des pertes de charge de la positive et de la négative.

un acide de densité 1,25 et de bonne pureté ordinaire (composition 2 du tableau 112). Les plaques étaient du type à grille empâtée, d'épaisseur faible (3^{mm},5).

Les courbes de la figure 136 indiquent les résultats obtenus. On constate ici aussi que les actions locales sont beaucoup plus considérables à la négative qu'à la positive, et, tandis que la première a perdu toute sa capacité après cent vingt et un jours d'isolement, la deuxième possède encore 72 0/0 de sa capacité, la densité de courant à la décharge étant ici 1 ampère par décimètre carré de surface apparente.

Indépendamment des substances étrangères précédemment étudiées et qui sont les plus fréquentes, quelques autres plus rares peuvent cependant, dans certains cas, jouer un rôle assez important.

D'une façon générale, tous les métaux plus électro-négatifs que le plomb spongieux doivent s'électrolyser sur celui-ci et y produire des

couples plus ou moins actifs, dans le fonctionnement desquels le plomb spongieux se sulfate, tandis que l'hydrogène se dégage sur l'autre métal.

D'après Dolezalek (tableau 44), la valeur du couple Pb-H² est de 0,34 volt environ pour l'acide de concentration ordinaire ($d = 1,19$). Tous les métaux qui, avec l'électrode hydrogène (platine platiné saturé d'hydrogène), donneront une force électromotrice plus petite que 0,34 volt, provoqueront, par conséquent, des actions locales nuisibles et d'autant plus énergiques que cette valeur s'écartera davantage de 0,34 volt.

Ces différentes valeurs sont données dans le tableau 114 suivant, d'après les mesures de Nernst.

Nernst ¹, en employant comme électrode supplémentaire l'électrode hydrogène plongeant dans une solution normale d'ions-hydrogène, trouve comme potentiel des diverses électrodes les valeurs ² du tableau 114.

TABLEAU 114

K.....	3,20 volts	H.....	± 0 volts
Na.....	2,82	Cu.....	— 0,329
Ba.....	2,75	Bi.....	— 0,391
Sr.....	2,54	Sb.....	— 0,466
Ca.....	2,24	Hg.....	— 0,750
Mg.....	1,85	Ag.....	— 0,771
Al.....	1,276 (?)	Pd.....	— 0,789
Mn.....	1,075	Pt.....	— 0,863
Zn.....	0,770	Au.....	— 1,079
Cd.....	0,420	Fl.....	— 1,96
Fe.....	0,340	Cl.....	— 1,417
Co.....	0,232	O.....	— 1,08
Ni.....	0,228	Br.....	— 0,993
Sn.....	< 0,192	I.....	— 0,520
Pb.....	0,148		

Il résulte de ce tableau que les métaux nuisibles sont compris entre le platine et le cuivre. Les autres doivent évidemment être inoffensifs, puisque, dans le fonctionnement du couple formé avec le plomb dans l'acide sulfurique, ce sont eux qui se sulfateraient, tandis que l'hydrogène se dégagerait sur le plomb.

1. Société allemande d'Electrochimie, 1900 ; — *Éclairage électrique*, t. XXVI, p. 436.

2. Il suffit de soumettre, pendant quarante-cinq minutes, une lame de platine bien platinée à l'action d'un courant d'hydrogène pour être sûr du potentiel à 0,001 volt près. Entre l'électrode hydrogène et l'électrode normale à calomel, de Ostwald, Wilmore a trouvé, comme différence, 0,283 volt.

La valeur trouvée par Nernst pour le plomb diffère de celle de Dolezalek, ce qui peut provenir des concentrations différentes employées.

Cependant si, dans ce cas, la sulfatation du plomb spongieux n'a pas été provoquée, il peut néanmoins y avoir l'inconvénient d'une certaine perte d'énergie, l'impureté métallique augmentant la tension à la fin de la charge et se redissolvant ensuite à circuit ouvert sans produire d'énergie utilisable.

Parmi les métaux nuisibles susceptibles d'être rencontrés accidentellement dans l'électrolyte, on peut citer le cuivre. Dans le montage de certains éléments, on emploie des boulons en ce métal. Si ceux-ci sont trop près du liquide, ils reçoivent des projections d'acide qui les attaque, et il passe du cuivre en solution.

Dans certains cas, on peut constater la présence de traces de platine dans l'électrolyte, ce qui arrive quand l'eau acidulée a été obtenue en partant d'acide à 66° B. La concentration à 66° B. de l'acide sulfurique se fait, en effet, dans des marmites en platine ou en or platiné dont une petite quantité entre en solution¹.

L'influence des petites quantités de platine sur la décharge locale du plomb est considérable. Il résulte d'expériences faites par Kugel² et aussi par Kaiser et Ost³ qu'une proportion de 1/1.000.000 de platine donne encore une décharge locale rapide du plomb spongieux.

Le tableau 114 montre également l'action nuisible de l'antimoine. Or celui-ci, qui entre dans la constitution des quadrillages (plomb antimonieux dont la teneur peut atteindre 10 0/0 en Sb), peut, dans certains cas, se dissoudre dans l'électrolyte et s'électrolyser sur la négative, où il donne lieu à d'importantes actions locales. Certains oxydes de plomb employés dans la confection de la matière active des plaques peuvent renfermer aussi de petites quantités d'oxydes d'antimoine.

Des expériences nous ont montré que, si peu solubles que soient l'antimoine et ses oxydes dans l'acide même étendu, on en retrouve toujours dans la solution, l'oxyde Sb_2O_3 étant le plus soluble.

Il était alors intéressant de rechercher si l'électrolyse de l'antimoine pouvait se produire pratiquement sur la négative. A cet effet, une négative en plomb spongieux pur fut chargée entre deux quadrillages (sans matière active) en plomb antimonié à 10 0/0, dans l'acide de densité 1,31. Après une longue charge, l'analyse démontra

1. Cette quantité est d'autant plus grande que l'acide renferme davantage de produits nitreux.

2. *Elektrotechn. Zeitschr.*, t. XIII, p. 9; 1892.

3. Dolezalek, *Die Theorie des Bleiaccumulators*, p. 75.

la présence de 0,54 0/0 de Sb dans la matière active négative.

En répétant l'expérience avec des quadrillages empâtés de matière active impure, renfermant environ 1 0/0 d'antimoine à l'état d'oxydes, on trouvait après le même temps de charge sur la négative une proportion de 0,32 0/0 de Sb électrolysé avec l'acide de densité 1,32 et 0,28 avec l'acide de densité 1,21.

Nous avons comparé la sulfatation du plomb spongieux de négatives ainsi souillées à celle donnée par le plomb spongieux pur. La figure 134 montre les résultats obtenus. Les courbes 1 et 2 se rapportent au Pb spongieux pur dans l'acide sulfurique de pureté ordinaire de densités 1,32 et 1,19. La courbe 4 indique la sulfatation d'une négative renfermant 0,54 0/0 de Sb, dans l'acide de densité 1,31. La courbe 5 se rapporte à une négative renfermant 0,32 0/0 d'antimoine et, en outre, 0,09 0/0 de fer, l'acide étant à la densité 1,32. Enfin la courbe 6 montre le cas d'une négative souillée de 0,28 0/0 d'antimoine et de 0,10 0/0 de fer plongée dans l'acide de densité 1,21.

Ces différentes courbes démontrent l'influence importante de l'antimoine sur la sulfatation des négatives, influence d'autant plus grande que la concentration de l'acide est elle-même plus élevée. On retrouve ici encore l'influence du fer, expliquée précédemment.

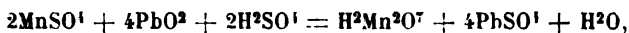
On peut se demander comment des proportions relativement si faibles peuvent agir si puissamment. Il nous a alors paru intéressant de rechercher comment était réparti l'antimoine dans la matière active. Nous avons pris pour cela des négatives renfermant une proportion moyenne de 0,32 Sb 0/0, et nous avons déterminé les proportions de Sb dans les différentes couches parallèles à la surface de la plaque. L'épaisseur de la couche enlevée était déduite approximativement du rapport des poids de matière enlevée et de matière active totale, les pastilles ayant sensiblement la forme prismatique rectangulaire.

On observe ainsi que, de 1,1 à 3 millimètres (milieu de la pastille), il n'y a plus que des traces très faibles d'antimoine. Au contraire, la première couche superficielle en renferme 8,4 0/0, la moyenne étant 0,32. Ces chiffres montrent, comme on pouvait le prévoir, que c'est à la surface que se trouve la majeure partie de l'antimoine, puisque la couche de 0^{mm},1 en renferme un peu plus de 40 0/0 et que les 99 0/0 sont rencontrés dans le premier millimètre.

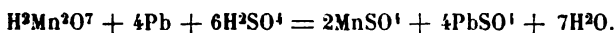
On comprend, dans ces conditions, que le couple Pb | acide sulfurique | Sb, dont la force électromotrice est voisine de 0,5 volt dans les conditions ordinaires, produise des effets aussi énergiques.

D'autres métaux peuvent agir comme le fer par suite de leurs différents degrés d'oxydation. C'est ainsi que le manganèse, que l'on rencontre dans certains miniums, peut créer des actions locales. Pendant l'électrolyse, il se forme, en effet, au pôle positif, soit de l'acide permanganique, soit du sulfate manganique, qui, se diffusant ensuite vers la négative, oxydent celle-ci en se réduisant¹ en sulfate manganoux. Le peroxyde de plomb est d'ailleurs capable d'oxyder à nouveau ce dernier, de telle sorte qu'il se produit, comme dans le cas du fer, un véritable transport d'oxygène de la positive à la négative.

Ce fait a été vérifié par G. v. Knorre². Les réactions chimiques qui se produisent dans ce cas peuvent se traduire par les équations :



et



Pour expliquer la vitesse plus grande de décharge locale³ de l'accumulateur pour les fortes concentrations d'acide, Dolezalek a déterminé les forces électromotrices des couples $\text{PbO}^2\text{-H}^2$ et Pb-H^2 , dans des acides de concentration variable (voir le paragraphe de la *Variation de la force électromotrice avec la concentration*, p. 43). La moindre impureté conductrice sur chacune des électrodes crée en effet un couple local, et sur cette impureté se dégage soit H, soit O, qui agissent comme électrodes.

On a vu l'augmentation rapide de la force électromotrice du couple Pb-H^2 avec la concentration. Celle du couple $\text{PbO}^2\text{-O}$ s'obtiendra en retranchant des valeurs e du tableau 44 la valeur 1,06 volt correspondant à la force électromotrice de la chaîne hydrogène-oxygène.

1. D'après Rose, la coloration rouge observée dans un électrolyte renfermant du manganèse ne serait pas due à l'acide permanganique, mais à un sel manganique presque identiquement rouge.

Elbs (*Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 260), en étudiant l'électrolyse du manganèse en solution sulfurique, a trouvé qu'il pouvait se produire, selon les conditions, du sulfate manganique, de l'oxyde brun et de l'acide permanganique, ou deux de ces produits simultanément.

Antérieurement, on concluait toujours à la formation d'acide permanganique quand une solution sulfurique renfermant du manganèse se colorait en rouge violet par l'électrolyse. En analysant les spectres d'absorption, Elbs a montré qu'on peut se trouver également en présence du sulfate manganique, qui présente la même coloration, ou d'un mélange de ces deux corps.

2. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. III, p. 362.

3. *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 502.

Ces valeurs sont les suivantes (tableau 115) :

TABLEAU 115

H ² SO ⁴ 0/0.....	4,86	9,33	19,76	26,36	52,93
Forces électromotrices en volts, mesurées par Dolezalek :					
Couple Pb-H ²	0,27	0,28	0,32	0,34	0,43
Couple PbO ² -O.....	0,55	0,56	0,59	0,62	0,72

Leur augmentation avec la concentration explique l'augmentation correspondante des actions locales.

M. Darrius diminue les actions locales dues à l'hétérogénéité des plaques négatives, en amalgamant celles-ci tout comme dans les piles primaires. Cette amalgamation se fait soit en immergeant les plaques dans une solution d'un sel de mercure, soit en précipitant du mercure par électrolyse.

Avec des négatives amalgamées, il trouve toujours une force électromotrice plus élevée qu'avec les négatives ordinaires (2,35 volts au lieu de 2,24 volts) ¹.

L'action du mercure serait de diminuer la force électromotrice du couple parasite produit entre la matière active et son support. La présence du mercure rend aussi le plomb spongieux moins attaquant par l'acide sulfurique ².

Dolezalek a également montré que l'amalgamation du Pb diminue considérablement l'attaque par l'acide sulfurique.

1. Darrius trouve également que la capacité est supérieure ; c'est ainsi qu'un élément ordinaire renfermant 12^h,5 de plomb donnait 150 ampères-heures au régime de 50 ampères, tandis que le même avec négatives amalgamées (416 grammes Hg) donnait, au même régime, 185 ampères-heures, la différence de potentiel minimum étant 1,80 volt dans les deux cas.

2. D'après M. Darrius, cette amalgamation ne serait pas possible pratiquement, par suite de la dégradation rapide qui en résulte pour la négative.

CHAPITRE XII

RENDEMENT DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Rendement en quantité. — On appelle rendement en quantité ou en ampères-heures le rapport entre la quantité d'électricité débitée par l'accumulateur et la quantité d'électricité chargée. Si on appelle i et i' les intensités en décharge et en charge et t et t' les temps correspondants, on a pour le rendement ρ en quantité :

$$\rho = \frac{\int_0^t i dt}{\int_0^{t'} i' dt},$$

ou plus simplement, si les intensités sont maintenues constantes en charge et en décharge,

$$\rho = \frac{it}{i't'}.$$

Quoique la mesure de ce rendement paraisse très simple, de grandes difficultés se présentent dans sa détermination pratique. Quand on veut obtenir d'une façon régulière la capacité d'un accumulateur, dans des conditions de décharge bien déterminées et toujours semblables, il est évidemment une valeur minima de la quantité d'électricité chargée qui permettra d'obtenir ce résultat. La difficulté provient justement de la détermination exacte de ce minimum.

On a vu en effet que, si la fin de la charge présente une augmentation de la différence de potentiel, celle-ci n'est cependant pas suffisamment brusque pour ne laisser place à aucune incertitude sur la

fin exacte de cette charge. D'autre part, le rendement en quantité doit s'établir sur une suite d'un nombre suffisant de charges et de décharges effectuées dans les mêmes conditions. Sur une seule ou deux expériences seulement, on pourrait obtenir des résultats erronés, tels qu'un rendement supérieur à 1,00, explicable par l'influence des états antérieurs. C'est ainsi qu'en effectuant d'abord sur un élément une décharge à une certaine intensité, on peut, après recharge, obtenir pour la décharge suivante une capacité supérieure à la quantité d'électricité chargée, si cette deuxième décharge a lieu à intensité plus faible que la première. Il en est de même si la température a varié d'une décharge à l'autre, à intensité égale. D'un autre côté, même en supposant une suite de décharges à intensité constante, si la quantité d'électricité chargée est insuffisante, le rendement en quantité qu'on en déduira sera supérieur au rendement vrai; mais alors on verra la capacité diminuer peu à peu. Le problème se complique encore par ce fait que, indépendamment de l'intensité, de la température, de la quantité d'électricité chargée, la capacité de l'élément peut augmenter ou diminuer, soit par suite du foisonnement de la matière active positive, soit par suite de la contraction de la matière active négative. Pour ces différentes raisons, la détermination du rendement doit être effectuée sur un nombre suffisamment élevé de charges et de décharges dans les mêmes conditions.

Le rendement en quantité d'un accumulateur soigneusement construit peut atteindre assez facilement 0,90 à 0,95. La petite perte 5 à 10 0/0 dans la quantité d'électricité provient de deux causes : 1° le dégagement gazeux, inévitable à la fin de la charge et qui représente évidemment une perte en ampères-heures proportionnelle à la masse des gaz oxygène et hydrogène électrolysés; 2° les actions locales qui, ainsi qu'on l'a vu précédemment, se produisent pendant toutes les périodes de fonctionnement de l'accumulateur (charge, décharge, repos) et correspondent à une perte de quantité d'électricité.

Ces deux causes de pertes expliquent que le rendement en quantité dépende de l'intensité du courant de charge, de la densité de l'acide employé et de la pureté des substances. Un rendement aussi élevé que celui cité précédemment (0,95) ne peut être obtenu qu'à condition de ne pas charger à une densité de courant trop élevée (ne dépassant pas environ 0,5 ampère par décimètre carré de surface apparente de plaque), d'employer des substances pures et de l'acide de concentration ne dépassant pas 25° B. ($d = 1,21$).

En pratique, même dans les stations centrales où le rendement des

accumulateurs joue un rôle important, on n'exige jamais des valeurs aussi élevées pour le rendement en quantité. C'est qu'en effet il faut tenir compte ici de l'intensité de charge, qui quelquefois est assez élevée, des petites quantités inévitables d'impuretés qui viennent augmenter les actions locales, et enfin des intervalles de repos avec lesquels croît l'importance des actions locales, et qui atteignent souvent douze heures par jour dans certaines stations centrales. Pour ces raisons, les valeurs pratiquement obtenues pour le rendement en quantité varient, dans ce cas particulier, de 0,80 à 0,90.

Avec les impuretés, les actions locales croissent, comme nous l'avons montré dans le précédent chapitre. Le rendement en quantité, qui dépend de l'importance des actions locales, doit donc baisser avec la teneur en impuretés de l'électrolyte employé. C'est ainsi que les expériences que nous avons entreprises dans ce sens (Voir tableaux 110 et 111) nous ont indiqué que, pour les négatives particulièrement, de petites quantités d'impuretés peuvent amener pendant un jour une perte de 3 0/0 par actions locales.

Le rendement en quantité dépend également de la température; il est d'autant plus faible que la température est élevée. C'est ce qu'ont montré (Voir p. 275) les expériences de Heim, effectuées sur des éléments à plaques à grande surface. Le tableau 116 indique cette dépendance.

TABLEAU 116

TEMPÉRATURE en DEGRÉS C.	INTENSITÉ en AMPÈRES	QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ EN AMPÈRES-HEURES		RENDEMENT en QUANTITÉ	VALEUR MOYENNE
		Décharge	Charge		
14	32,0	57,6	61,3	0,939	0,95
14	32,0	56,8	59,2	0,960	
14	32,0	57,6	60,8	0,946	
45	32,0	111,2	128,0	0,868	0,86
45	32,0	108,8	128,0	0,850	
14	20,0	71,0	76,0	0,935	
45	20,0	128,0	143,0	0,895	

1. Il n'est question ici que d'accumulateurs dans leur état normal, c'est-à-dire préparés avec des substances aussi pures que possible et exempts de courts-circuits intérieurs. Il est évident que si, par suite d'un défaut d'entretien, les éléments travaillent avec des courts-circuits intérieurs, soit par suite d'amas de matière positive détachée, soit par suite de gondolement des plaques, le rendement en ampères-heures peut diminuer considérablement et descendre au-dessous de 0,50.

Pour la deuxième partie du tableau (intensité 20 ampères), il y avait un isolement d'une nuit entre deux opérations successives.

D'autres essais, également avec périodes d'isolement d'une nuit (ce qui rendait le rendement particulièrement faible), mais effectués sur des éléments plus gros, du même type (positives à grande surface), donnaient les valeurs du tableau 117.

TABLEAU 117

TEMPÉRATURE en DEGRÉS C.	INTENSITÉ en AMPÈRES	QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ EN AMPÈRES-HEURES		RENDEMENT en QUANTITÉ	Valeur MOYENNE
		Décharge	Charge		
12,5	140	385	441	0,874	0,88
11,7	140	387	434	0,891	
45,9	140	735	896	0,820	0,82

Dans les essais que nous avons décrits (p. 283) relativement à l'influence de la température sur la capacité, nous avons démontré que la baisse de capacité qui se produit à température élevée pour les faibles intensités provient d'une augmentation des actions locales, particulièrement sur les plaques négatives.

Si le rendement en quantité dépend notablement de la température, c'est donc surtout les négatives qui en sont la cause. Dans nos expériences, pour une densité de courant de décharge et de charge égale à 0,4 ampère par décimètre carré de surface totale apparente de positive, nous trouvions les valeurs du tableau 118 pour le rendement de plaques négatives semblables placées dans les mêmes conditions, sauf en ce qui concernait la température de décharge.

TABLEAU 118

Température de décharge $t = 18^{\circ}\text{C.}$	Rendement en quantité $\rho = 0,85$	
—	42	0,80
—	61	0,69

Il est à noter que, dans ces cas, la température de charge était, pour les trois plaques, la température ambiante, 21°C. , et que le rendement aurait baissé beaucoup plus considérablement en fonction de la température, si celle-ci avait été maintenue en charge comme

en décharge, les actions locales dues principalement à l'attaque du plomb spongieux par l'acide sulfurique se produisant avec une intensité au moins aussi élevée pendant la charge que pendant la décharge.

Rendement en énergie. — A côté du rendement en quantité, il y a lieu de considérer le rendement en énergie ou en watts-heures, beaucoup plus important que le premier. C'est le rapport entre l'énergie fournie à la décharge et l'énergie absorbée pendant la charge, dans les mêmes conditions que celles ci-dessus spécifiées pour le rendement en quantité.

Si on appelle e et i la différence de potentiel et l'intensité à chaque instant, pendant la décharge, et e' et i' les valeurs correspondantes pendant la charge, on a pour le rendement η en énergie :

$$\eta = \frac{\int_0^t e i dt}{\int_0^{t'} e' i' dt}$$

En supposant que la décharge et la charge ont lieu à intensité constante, il vient :

$$\eta = \frac{i}{i'} \frac{\int_0^t e dt}{\int_0^{t'} e' dt}$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$\eta = \frac{it}{i't'} \frac{\frac{1}{t} \int_0^t e dt}{\frac{1}{t'} \int_0^{t'} e' dt}$$

Le premier rapport $\frac{it}{i't'}$ représente, comme on a vu précédemment, le rendement en quantité ρ . Quant à l'expression $\frac{1}{t} \int_0^t e dt$, elle s'obtient aisément en intégrant les courbes de charge ou de décharge (Voir *fig. 60*) et en divisant par le temps de décharge ou de charge. On peut désigner ces valeurs sous le nom de différence de potentiel moyenne e_{moy} pendant la décharge et e'_{moy} pendant la charge, de telle sorte que le rendement en énergie s'exprime simplement en fonction du rendement en quantité, par l'expression :

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

Le rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ est ce que Reynier appelait le coefficient de baisse.

Il varie en sens inverse de l'intensité. On a vu, en effet, antérieurement, que plus l'intensité est élevée, plus est faible la valeur e_{moy} et plus s'élève la valeur e'_{moy} . Le rapport baisse donc assez rapidement quand l'intensité croît.

La différence de potentiel peut s'exprimer d'autre part en fonction de la force électromotrice et de la résistance intérieure de la façon suivante :

$$e_{\text{moy}} = E_{\text{moy}} - r_{\text{moy}} i$$

et

$$e'_{\text{moy}} = E'_{\text{moy}} + r'_{\text{moy}} i.$$

Si la force électromotrice était la même pendant la charge et pendant la décharge, la perte en énergie ne proviendrait donc que de la chaleur Joule due à la résistance intérieure de l'élément. Il n'en est malheureusement pas ainsi, et la force électromotrice est, comme on sait, supérieure, pendant la charge, à la force électromotrice de décharge, de telle sorte que, même en rendant très faible l'intensité, ce qui permet de négliger la chaleur Joule (proportionnelle au carré de cette intensité), on a encore un coefficient de baisse sensiblement plus petit que l'unité. L'accumulateur au plomb ne devient, ainsi qu'on l'a vu précédemment (*fig. 39*), parfaitement réversible que pour une intensité nulle. Les courbes de la figure 39 indiquent que, pour la densité de courant excessivement faible 0,0017 ampère par décimètre carré, la différence entre les forces électromotrices de charge et de décharge au même instant est de 0,006 volt, valeur égale à 0,3 0/0 de la force électromotrice. La chute de tension due à la résistance intérieure n'est à ce moment que de 0,00003 volt, valeur absolument négligeable devant la première. Pour les densités de courant ordinairement employées et qui sont rarement inférieures à 0,5 ampère par décimètre carré de surface apparente de plaque, ces deux pertes deviennent beaucoup plus considérables, et il y a lieu de considérer le cas général où les charges et décharges sont complètes et le cas particulier des charges et décharges partielles (comme par exemple dans le fonctionnement des batteries-tampon).

Pour établir les valeurs du rendement en énergie dans le premier cas, lorsque les décharges sont complètes, c'est-à-dire poussées jusqu'au crochet, nous avons déterminé la valeur du rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ pour

un même élément déchargeant à des densités de courant différentes, $d = 0,5$ à $2,5$ ampères par décimètre carré, et fonctionnant dans des acides de concentrations différentes, 14 à 34° B. Ce sont ces essais qui ont été donnés dans le chapitre relatif à la variation de différence de potentiel avec l'intensité, et dont le tableau de la page 224 résume les mesures. De ces mesures nous pouvons extraire celles qui nous intéressent plus particulièrement ici et qui sont exprimées dans le tableau 119.

TABLEAU 119

CONCENTRATION DE L'ACIDE en degrés Baumé (prise fin charge)	DÉCHARGE		CHARGE		RAPPORT $\frac{e_{moy}}{e'_{moy}}$	RENDEMENT η en énergie correspondant à un rendement en quantité $\eta = 0,90$
	DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm ² de surface apparente	TEMPS DE DÉCHARGE en heures	DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm ² de surface apparente	TEMPS DE CHARGE en heures		
14	0,50	7,20	0,50	8,00	0,861	0,775
18	0,50	8,75	0,50	9,75	0,863	0,777
22	0,50	9,90	0,50	11,00	0,866	0,779
26	0,50	11,20	0,50	12,50	0,869	0,782
30	0,50	12,40	0,50	13,80	0,872	0,785
34	0,50	13,35	0,50	14,80	0,871	0,784
14	0,75	4,05	0,50	6,75	0,845	0,760
18	0,75	5,05	0,50	8,40	0,853	0,768
22	0,75	5,80	0,50	9,65	0,849	0,764
26	0,75	6,65	0,50	11,10	0,856	0,770
30	0,75	7,35	0,50	12,25	0,853	0,768
34	0,75	8,35	0,50	13,90	0,856	0,770
14	1,25	1,87	0,50	5,19	0,815	0,733
18	1,25	2,42	0,50	6,72	0,837	0,753
22	1,25	2,87	0,50	7,97	0,828	0,747
26	1,25	3,43	0,50	9,52	0,832	0,749
30	1,25	3,87	0,50	10,75	0,841	0,757
34	1,25	4,20	0,50	11,66	0,842	0,758
14	2,50	0,62	0,50	3,47	0,774	0,697
18	2,50	0,86	0,50	4,76	0,787	0,708
22	2,50	1,05	0,50	5,83	0,798	0,718
26	2,50	1,40	0,50	7,77	0,799	0,719
30	2,50	1,60	0,50	8,88	0,802	0,722
34	2,50	1,75	0,50	9,71	0,800	0,721

On constate que l'augmentation de la différence de potentiel moyenne avec la concentration est moins rapide pendant la charge

que pendant la décharge, de sorte que le rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ croît avec la concentration.

D'autre part, pour une même concentration, ce rapport décroît rapidement quand la densité du courant augmente, et la baisse est d'autant plus rapide que la concentration est plus faible. On remarquera ici que, seule, la densité du courant de décharge est variable; dans le cas où celle de charge varierait également, la diminution du coefficient de baisse serait beaucoup plus rapide.

On peut conclure de ces essais que, pour un même rendement en quantité, le rendement en énergie augmente sensiblement avec la concentration et diminue beaucoup lorsque croît la densité de courant. Dans ce dernier cas, la perte d'énergie s'élève non seulement par suite de l'augmentation de la chaleur rI^2 due à la résistance intérieure, mais encore par suite de la diminution de la force électromotrice moyenne à la décharge quand celle-ci est effectuée à un régime croissant. Lorsque la charge est effectuée à une densité de courant également croissante, on constate, en outre de la perte en chaleur rI^2 , une augmentation de la force électromotrice moyenne de charge.

Ces variations de la force électromotrice, qui tendent à abaisser le rendement en énergie, ont été expliquées précédemment et sont dues aux concentrations variables de l'acide dans les pores de la matière active.

L'augmentation avec la concentration du rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ provient principalement de l'augmentation du rapport des forces électromotrices moyennes $\frac{E_{\text{moy}}}{E'_{\text{moy}}}$ en décharge et en charge.

Cette loi nous paraît très intéressante au point de vue théorique, car elle indique très bien que le rendement en énergie est d'autant plus élevé que la force électromotrice est grande pour tous les couples réversibles qui présentent, vers la fin de la charge, une surélévation passagère de la force électromotrice, due soit à une augmentation de concentration dans les pores de la matière active, soit à la séparation de l'électrolyte en ses ions simples ou même avec formation de traces de corps suroxygénés ou surhydrogénés, soit encore à ces deux causes.

En ce qui concerne l'accumulateur au plomb, le rendement en énergie ne croîtra évidemment avec la concentration que tant que

l'augmentation du rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ sera plus élevée que la diminution du rendement en quantité avec la concentration. Il ne suivra également cette loi que tant que la densité de courant en charge ou en décharge ne sera pas très élevée ; car alors la perte d'énergie due à la résistance intérieure serait prédominante et, dans ce cas, le rendement serait maximum vers la concentration 30,4 0/0 H^2SO^4 (27° B.), qui donne la résistivité la plus faible.

On sait d'ailleurs qu'entre les concentrations 20 à 40 0/0 H^2SO^4 les variations de résistivité de l'acide et, par suite, de résistance intérieure de l'accumulateur sont très faibles. Pour cette raison et par suite de l'emploi, en pratique, de concentrations ne dépassant pas 32° B. pour des raisons déjà expliquées, on peut dire d'une façon générale que le rendement en énergie de l'accumulateur au plomb croît avec la concentration.

Le rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ entre la différence de potentiel moyenne de décharge et celle de charge est très important à considérer en pratique, dans le cas où les charges et décharges successives sont seulement partielles et durent quelquefois des temps excessivement courts (quelques secondes), comme cela a lieu dans l'utilisation des batteries en batteries-tampon. On verra que, dans ces cas, on demande à la batterie placée d'une façon permanente en dérivation avec les machines dynamo-électriques, de régulariser le débit de celles-ci et la tension du réseau, quelles que soient les variations de charge de celui-ci.

Pour des variations de tension très faibles, la batterie doit donc pouvoir, dans ces conditions, tantôt fournir, tantôt absorber des intensités de courant aussi élevées que possible, ce qui revient à dire que, pour une intensité déterminée, le rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ doit être aussi rapproché que possible de l'unité.

Nous avons vu que ce rapport ne dépasse guère 0,87 pour une densité de courant normale et dans le cas où les charges et décharges sont complètes. On conçoit facilement que ce rapport doive augmenter quand ces deux opérations ne sont que partielles, car, d'une part, la différence de potentiel baisse moins à la décharge pendant que, d'autre part, elle monte moins à la charge, la force électromotrice et la résistance intérieure agissant dans le même sens pour produire ces effets.

Mais ce rapport dépendra évidemment aussi de l'état dans lequel

se trouve l'élément. Nous avons déterminé par expérience cette influence en mesurant aux différents états de charge et de décharge d'un accumulateur les différences de potentiel moyennes pour deux périodes successives de trente secondes de décharge, trente secondes de repos, trente secondes de charge et trente secondes de repos¹.

Le tableau 120 résume ces essais. Il montre que le rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ est plus faible au début et à la fin, soit de la décharge, soit de la charge, et qu'il passe par un maximum vers le tiers environ de ces deux opérations. Le rapport $\frac{E_{\text{moy}}}{E'_{\text{moy}}}$ suit la même loi. Il est intéressant de remarquer combien sont plus élevées les quatre valeurs e_{moy} , E_{moy} , e'_{moy} et E'_{moy} quand l'élément est en état de charge, même en considérant des points correspondants où la composition chimique des matières actives doit être la même en charge qu'en décharge. Ce fait est explicable par la concentration variable d'acide dans les pores de la matière active, concentration qui, comme on sait, s'élève rapidement, pendant la charge, à une valeur supérieure à celle de l'acide extérieur, tandis que, pendant la décharge, elle atteint rapidement une valeur inférieure à cette dernière.

Dans la position de charge, l'accumulateur fonctionne donc comme un élément de concentration et, par suite, de force électromotrice plus élevées que dans la position de décharge. C'est pour cette raison que l'on trouve dans ce dernier cas des valeurs de e_{moy} et de E_{moy} un peu inférieures à celles du premier cas, pour des états correspondants de la capacité.

Une preuve très remarquable de l'influence qu'exerce dans ces circonstances la concentration de l'acide dans les pores de la matière active est donnée par la comparaison des valeurs exprimées aux points 0,08 de la décharge et 0,08 de la charge. Les états chimiques des matières actives en ces deux points ont tout à fait différents, puisque, dans un cas, l'élément se trouve aux premières minutes de la décharge, tandis que, dans le second cas, il commence depuis

1. L'élément essayé était du type Faure : positives à augets empâtés, négatives à pastilles. La décharge et la charge de l'élément, en vue de déterminer son état actuel, étaient effectuées à la densité 0,75 ampère par décimètre carré de surface apparente de plaques, et les périodes de trente secondes, à la densité 3,3 ampères par décimètre carré de surface apparente. La concentration d'acide était 29° B. Faisons remarquer ici que les valeurs données par le tableau suivant ne sont valables que pour les périodes de trente secondes. Des périodes plus longues donneraient évidemment, pour les rapports des différences de potentiel, des chiffres plus faibles.

TABLEAU 120

ÉTAT DE DÉCHARGE OU DE CHARGE DE L'ÉLÉMENT exprimé en fraction du temps total de la décharge ou de la charge	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL en volts de l'élément en décharge ou en charge à $d = 0,75$ amp. : dms au temps correspondant	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL MOYENNE en volts pour une période de 30" de décharge à $d = 3,3$ amp. : dms é moy	FORCE ELECTR. MOY. en volts pour la période suivante de 30" É moy	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL MOYENNE en volts pour la période suivante de 30" de charge à $d = 3,3$ amp. : dms é moy	FORCE ELECTR. MOY. en volts pour la période suivante de 30" É moy	RAPPORT RAPPORT $\frac{e_{moy}}{e'_{moy}}$	RAPPORT RAPPORT $\frac{e_{moy}}{e'_{moy}}$
0,02 de la décharge	2,01	1,95	2,060	2,38	2,165	0,952	0,819
0,08	1,98	1,94	2,045	2,29	2,135	0,958	0,846
0,27	1,99	1,93	2,040	2,24	2,115	0,965	0,861
0,49	1,96	1,90	2,020	2,26	2,110	0,958	0,841
0,68	1,91	1,85	2,000	2,27	2,100	0,952	0,815
0,77	1,89	1,83	1,980	2,26	2,085	0,950	0,810
0,89	1,82	1,65	1,925	2,24	2,035	0,946	0,737
1,00	1,70	1,55	1,850	2,25	1,985	0,932	0,688
0,015 de la charge théorique ¹							
0,08	2,14	1,78	1,960	2,28	2,080	0,942	0,780
0,28	2,19	1,92	2,035	2,285	2,125	0,957	0,840
0,52	2,20	2,01	2,100	2,29	2,160	0,972	0,878
0,82	2,24	2,01	2,110	2,345	2,195	0,857	0,857
1,00	2,35	2,01	2,120	2,41	2,225	0,954	0,834
1,16	2,39	2,02	2,125	2,43	2,250	0,831	0,831
1,51	2,44	2,04	2,135	2,455	2,275	0,938	0,831
	2,52	2,07	2,165	2,55	2,32	0,934	0,811

1. On a ramené ici à la charge théorique, c'est-à-dire en supposant pour celle-ci le même temps qu'à la décharge précédente effectuée à la même intensité.

quelques minutes seulement sa charge. Or on trouve pour E_{moy} les valeurs 2,045 et 2,033 et pour E'_{moy} 2,133 et 2,125, valeurs très voisines et qui donnent pour $\frac{E_{\text{moy}}}{E'_{\text{moy}}}$ deux rapports sensiblement égaux 0,958 et 0,957.

Il est donc permis de dire qu'en ces deux points si différents comme état de capacité, il y a même état de concentration de l'acide imprégnant les pores de la matière active qui travaille. Le rôle de la résistance intérieure est mis en évidence par la comparaison des rapports $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$, qui sont plus différents que les deux premiers. On sait que la résistance intérieure est plus faible au début de la décharge qu'au début de la charge, et c'est ce qui explique la valeur de $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ un peu plus élevée dans le premier cas (0,846) que dans le second (0,840) ¹.

Les expériences précédentes étaient effectuées à la même intensité. On peut se demander comment varient les différents facteurs considérés plus haut, en fonction de la densité de courant.

Nous avons étudié antérieurement la variation de la tension aux bornes en fonction de l'intensité pour des décharges et des charges partielles. Si nous nous reportons à cette étude, nous pouvons déduire d'après les courbes de la figure 85 les valeurs des rapports $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ et $\frac{E_{\text{moy}}}{E'_{\text{moy}}}$ en admettant une densité de courant égale en charge et en décharge.

Ce sont ces valeurs que l'on trouvera dans le tableau 121.

TABLEAU 121

DENSITÉ DE COURANT EN AMP. : DM ² de surface apparente de plaques	RAPPORT $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$	RAPPORT $\frac{E_{\text{moy}}}{E'_{\text{moy}}}$
0,50	0,971	0,989
0,75	0,960	0,987
1,25	0,940	0,982
2,50	0,885	0,970
3,00	0,860	0,967
4,00	0,810	0,960
5,00	0,766	0,952

1. Au point de vue pratique, on peut conclure de ces essais que, dans le fonctionnement des batteries-tampon, on obtient le meilleur réglage lorsque la batterie est éloignée des états fin charge et fin décharge; le point le plus avan-

En comparant ces valeurs à celles données par le tableau 119 et relatives à des décharges et charges complètes, on constate que, pour la même densité de courant et la même concentration d'acide, le rapport des différences de potentiel est ici beaucoup plus élevé. Comme d'autre part le rendement en quantité s'élève également, il en résulte, pour le rendement en énergie, une valeur beaucoup plus rapprochée de l'unité et qui peut atteindre :

$$0,97 \cdot 0,971 = 0,94,$$

pour la densité 0,5 amp. : dm², et encore 0,90 pour une densité de courant ne dépassant pas 1,5 amp. : dm².

Le tableau précédent permet également de se rendre compte que si, dans un tel exemple d'utilisation de l'élément, la perte d'énergie provient principalement de la perte en joules due à la résistance intérieure, cette cause n'est pas la seule, et que celle qui est due aux variations de force électromotrice en charge et en décharge n'est cependant pas négligeable et paraît l'être relativement d'autant moins que la densité de courant est faible.

Pour rechercher l'influence de la concentration sur le rendement en énergie dans les mêmes conditions que précédemment (charges et décharges partielles successives et périodes de trente secondes), nous avons établi les courbes précédentes (fig. 84 et 85) pour les trois concentrations différentes 10, 29 et 40° B., les éléments étant d'autre part absolument semblables et dans la même partie stable à l'état de décharge. Dans le tableau 122 de la page suivante, ont été exprimés les résultats de ces recherches.

Comme on le voit, les rapports des forces électromotrices $\frac{E_{\text{moy}}}{E'_{\text{moy}}}$ sont ici presque absolument indépendants de la concentration, tandis qu'ils augmentent avec celle-ci dans le cas de charges et décharges complètes, par suite, principalement, de la plus grande différence, dans le cas des faibles concentrations, entre la force électromotrice de la période stable de charge et la force électromotrice finale.

Si on examine ensuite les rapports $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$, on trouve que, pour une

tageux paraît être au tiers de décharge ou de charge, cette dernière position étant un peu plus favorable que la première. Il convient de considérer en outre que, la force électromotrice étant un peu plus élevée dans la position de charge, le nombre d'éléments sera un peu plus faible pour la même tension du réseau.

même densité de courant, ils sont variables avec la concentration et que, plus faibles pour les concentrations faibles et les concentrations fortes, ils passent par un maximum pour une concentration que l'expérience montre voisine de 29° B. On reconnaît ici l'influence de la résistance intérieure; celle-ci, on l'a vu précédemment, passe par un minimum pour une concentration voisine de 29° B.; il y a donc accord entre la théorie et l'expérience.

TABLEAU 122

DENSITÉ DE COURANT en amp. : dm ² de surface apparente	CHARGE		DÉCHARGE		$\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$	$\frac{E_{\text{moy}}}{E'_{\text{moy}}}$
	e'_{moy} en volts	E'_{moy} en volts	e_{moy} en volts	E_{moy} en volts		
ACIDE A 10° B.						
0,50	1,970	1,935	1,885	1,915	0,957	0,989
0,75	1,995	1,938	1,862	1,913	0,934	0,987
1,25	2,040	1,945	1,830	1,912	0,896	0,983
2,50	2,155	1,965	1,735	1,906	0,805	0,970
3,00	2,205	1,970	1,700	1,904	0,771	0,966
4,00	2,305	1,983	1,635	1,900	0,710	0,958
5,00	2,405	1,995	1,570	1,900	0,653	0,952
ACIDE A 29° B.						
0,50	2,105	2,082	2,045	2,060	0,971	0,989
0,75	2,120	2,086	2,036	2,058	0,960	0,987
1,25	2,140	2,092	2,013	2,055	0,940	0,982
2,50	2,222	2,113	1,966	2,050	0,885	0,970
3,00	2,265	2,118	1,948	2,048	0,860	0,967
4,00	2,355	2,132	1,908	2,047	0,810	0,960
5,00	2,442	2,145	1,870	2,043	0,766	0,952
ACIDE A 40° B.						
0,50	2,212	2,186	2,130	2,162	0,963	0,989
0,75	2,238	2,190	2,120	2,160	0,952	0,986
1,25	2,258	2,200	2,094	2,158	0,927	0,981
2,50	2,353	2,223	2,038	2,155	0,866	0,969
3,00	2,395	2,226	2,016	2,152	0,842	0,967
4,00	2,480	2,237	1,974	2,148	0,796	0,960
5,00	2,570	2,246	1,933	2,144	0,752	0,954

Le rendement en énergie dépend de la température. On a vu précédemment que le rendement en quantité diminue quand la tempé-

rature s'élève. Le rendement en énergie doit donc se ressentir de cette première influence ; mais, d'un autre côté, le rapport des différences de potentiel moyennes de décharge et de charge se rapproche d'autant plus de l'unité que la température est élevée. C'est ce que

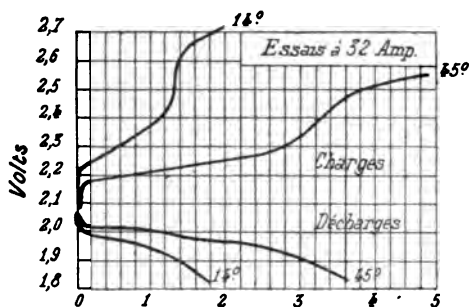


FIG. 137. — Courbes de charge et de décharge à températures différentes.

l'on déduit de l'allure des courbes de charge et de décharge donnée par la figure 137, d'après les expériences de Heim (Voir p. 275), effectuées sur des éléments à positives à grande surface (type ES₃). Le tableau 123 indique le rapport des tensions pour l'intensité 32 ampères.

TABLEAU 123

TEMPÉRATURE EN DEGRÉS C.	TENSION MOYENNE, EN VOLTS		RAPPORT DES DEUX TENSIONS
	DÉCHARGE	CHARGE	
14	1,938	2,438	0,795
45	1,953	2,326	0,840

Par suite de ces deux phénomènes inverses, le rendement en énergie est relativement peu dépendant de la température. C. Heim ayant trouvé pour les rendements en quantité 0,95 à 14° C. et 0,86 à 45° C., les rendements en énergie deviennent en effet :

$$\begin{aligned} \text{à } 14^{\circ} \text{ C.} & \quad 0,795 \cdot 0,95 = 0,75, \\ \text{à } 45^{\circ} \text{ C.} & \quad 0,840 \cdot 0,86 = 0,72, \end{aligned}$$

valeurs très voisines.

Nos expériences de la page 283 relatives aux plaques empâtées nous donnaient pour la variation du rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$ due aux positives avec la température, les valeurs suivantes (tableau 124) :

TABLEAU 124

TEMPÉRATURES		
—————		
$t = 16^{\circ},5 \text{ C.}$	$t = 41^{\circ} \text{ C.}$	
$\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}} = 0,895$	0,932	}
$\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}} = 0,871$	0,913	}
$\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}} = 0,858$	0,901	}

Lorsque la température est maintenue trop élevée, le rendement en quantité baisse, par suite de la rapide augmentation des actions locales à la négative, beaucoup plus rapidement que n'augmente le rapport $\frac{e_{\text{moy}}}{e'_{\text{moy}}}$, de sorte que le rendement en énergie baisse rapidement avec la température à partir d'une certaine valeur de celle-ci.

Causes de la perte d'énergie. — Dans les meilleures conditions possibles, d'après ce qui précède, le rendement en énergie peut atteindre :

$$0,95 \cdot 0,87 = 0,82$$

pour les charges et décharges complètes, ou

$$0,97 \cdot 0,97 = 0,94$$

dans le cas de charges et décharges successives très courtes. Encore ces valeurs, pour être obtenues, demandent-elles des conditions toutes particulières, ainsi qu'il a été expliqué ci-dessus.

On connaît les causes de la perte en quantité; il convient de déterminer celles de la perte en énergie, qui se traduit par le coefficient 0,87 dans le premier cas et 0,97 dans le second.

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, et c'est pour cette raison que, comme on l'a vu d'après le tableau 122, le rendement en

énergie est, dans ces conditions, d'autant plus élevé que l'on s'approche de la concentration qui procure le minimum de résistance intérieure. Si on considère, au contraire, les charges et décharges complètes à faible intensité, on peut dire que 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.

Si on appelle c_1 la concentration moyenne correspondant à l'état de charge, et c_2 celle de décharge, cette dernière perte d'énergie correspond à la chaleur de dilution d'une quantité d'acide sulfurique égale à la quantité active (proportionnelle au nombre d'ampères-heures) passant de la concentration c_1 à la concentration c_2 . Cette quantité de chaleur est donnée par les formules de la page 127.

Les différences de concentration $c_1 - c_2$ sont, comme on l'a vu antérieurement, d'autant plus faibles que la diffusion et les courants de concentration sont plus actifs. L'effet de ces derniers est d'élever la force électromotrice de décharge et d'abaisser celle de charge.

Si on considère que le travail exigé par la production et le maintien de la différence de concentration $c_1 - c_2$ est égal au travail maximum qu'on peut récupérer en rétablissant l'égalité de concentration, on peut exprimer, comme le fait Dolezalek¹, la perte d'énergie ϵ par :

$$\epsilon = ri^2t,$$

en appelant i la somme des intensités des courants de concentration, r la somme des résistances qu'ils ont à traverser et t le temps en secondes.

La résistance r se compose de la résistance de l'acide renfermé dans les pores de la substance active et de la résistance de celle-ci, qui peut être négligée devant la première ; on peut donc prendre :

$$r = \frac{\gamma}{k},$$

γ étant un facteur caractéristique des pores, et k étant la conductibilité moyenne de l'acide.

1. *Éclairage électrique*, t. XVII, p. 493.

Il vient alors :

$$\epsilon = \frac{\gamma i^2 t}{k}$$

Quand le régime stationnaire est atteint, c'est-à-dire quand les pertes ou gains de concentration font équilibre aux gains ou pertes par le courant principal, comme les uns sont proportionnels à l'intensité i , les autres à l'intensité I du courant principal, l'équilibre exige que i soit proportionnel à I ; par suite,

$$\epsilon = C \frac{\gamma}{k} I^2 t,$$

C étant une constante. Cette formule exprime la perte d'énergie en fonction de l'intensité, du temps, de la conductibilité de l'acide et de la constitution physique de la matière active. Elle montre que cette perte est minima (ce qui correspond au rendement maximum) quand la résistivité de l'acide possède sa valeur la plus faible (environ 30 0/0 H^2SO^4).

Si on regarde en première approximation k comme indépendant de I , on peut écrire :

$$\epsilon = KI^2 t,$$

ou plus généralement :

$$\epsilon = K \int I^2 dt,$$

qui peut exprimer les pertes totales de l'accumulateur, celles dues à l'effet Joule étant également proportionnelles à $I^2 t$.

Dolezalek trouve pour K des valeurs concordantes lorsqu'on détermine le rendement en énergie par expérience et qu'on applique l'équation précédente pour calculer K .

Il donne¹ comme preuve le tableau 125 suivant qui se rapporte à une batterie Tudor et à une batterie Correns, d'après les expériences de Berner, Conz, Peukert et Voller pour la première, et Germershausen, Heim, W. Kohlrausch et Seifert pour la seconde.

1. Dolezalek, *Die Theorie des Bleiaccumulators*, p. 101.

TABLEAU 125

	DURÉE DE L'ESSAI EN HEURES	INTENSITÉ MOYENNE EN AMPÈRES	ÉNERGIE EN WATTS-HEURES	K	RENDEMENT EN ÉNERGIE	
					MESURÉ	CALCULÉ
BATTERIE TUDOR						
Charge ...	5,4	134,3	1.670	0,0019	0,76	0,79
Décharge .	4,5	152,7	1.320			
Charge ...	5,5	139,6	1.800			
Charge ...	4,37	175	1.830	0,0017	0,75	0,75
Décharge .	3,45	195	1.280			
Charge ...	3,83	179,3	1.600			
Décharge .	2,0	311	1.130	0,0015	0,65	0,61
Charge ...	2,38	292	1.720			
Décharge .	2,0	302	1.110			
BATTERIE CORRENS						
Charge ...	6,30	157	2.170	0,0009	0,87	0,88
Décharge .	6,03	154,7	1.850			
Charge ...	6,00	155	2.060			
Charge ...	4,78	178,8	1.910	0,0005	0,91	0,86
Décharge .	4,60	196,7	1.780			
Charge ...	4,90	183,4	1.990			
Charge ...	2,63	309	1.570	0,0008	0,78	0,77
Décharge .	2,70	316,5	1.950			
Charge ...	2,43	318,0	1.500			

Ces expériences tendent à prouver que la perte en énergie due aux différences de concentration est proportionnelle au carré de l'intensité, en admettant que charges et décharges soient effectuées à intensité égale.

CHAPITRE XIII

ÉTUDE DE LA FORMATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Plaques empâtées. — Les empâtages employés dans la constitution des plaques genre Faure sont à base d'oxydes de plomb ou de sels de plomb.

Parmi les oxydes, on emploie le plus généralement le minium et la litharge, ou un mélange de ces deux substances ; on emploie aussi quelquefois le peroxyde de plomb¹.

Ces oxydes, auxquels on demande des qualités plus ou moins différentes tant au point de vue de leur constitution chimique que de leur nature physique (on a vu notamment comment la porosité ou la densité apparente influe sur la capacité), sont quelquefois mélangés avec des substances solides inertes qui, solubles ou volatiles, peuvent contribuer après élimination à augmenter la porosité de la matière active.

Pour malaxer ces oxydes ou ces mélanges, on emploie principalement l'acide sulfurique plus ou moins étendu, soit seul, soit encore mélangé de liquides qui servent de liants et qui quelquefois aussi participent aux réactions chimiques².

Nous n'entrerons pas ici dans la description des très nombreuses formules proposées pour la confection des liants, pas plus que nous n'avons insisté sur les innombrables mélanges d'oxydes et de matières

1. Lorsqu'on utilise la matière qui forme les dépôts, on a un mélange de peroxyde, de sulfate et d'oxyde inférieur.

2. C'est le cas, par exemple, d'une addition de glycérine, qui peut produire du sulfoglycérate de plomb. Dans tous ces cas, d'ailleurs, la combinaison formée est décomposable par un excès d'acide sulfurique, et il en résulte du sulfate de plomb, tandis que la substance étrangère est éliminée, soit par évaporation, soit par dissolution, soit par électrolyse pendant la charge de formation.

solides quelconques qui ont été brevetés ou employés; nous reviendrons sur ces points dans la deuxième partie.

On peut dire que, quel que soit l'empâtage employé, c'est l'acide sulfurique qui en forme le plus 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. Il est très rare qu'il n'en soit pas ainsi; mais, même lorsque la prise de la matière empâtée s'est faite sans formation de sulfate, lors du trempage dans l'électrolyte de formation, le sulfate de plomb se produit. Finalement, l'action électrolytique a toujours à s'exercer sur un mélange d'oxyde inférieur de plomb et de sulfate de plomb, lorsque la pâte est à base de litharge, ou de peroxyde, d'oxyde inférieur et de sulfate, quand la pâte est à base de minium ou d'un mélange de minium et de litharge. On sait en effet que l'action chimique de l'acide sulfurique sur le minium se traduit par l'équation :



La « formation » de ces mélanges, c'est-à-dire leur transformation en peroxyde s'il s'agit de positives ou en plomb spongieux s'il s'agit de négatives, consiste simplement en une charge dans l'acide sulfurique étendu, la plaque étant mise comme anode dans le premier cas et comme cathode dans le second.

Cette charge doit être effectuée dans certaines conditions. L'acide sulfurique doit être suffisamment étendu. Lorsqu'on charge dans l'acide trop concentré, la réduction et la peroxydation se font bien au début; mais dans la suite les couches profondes de matière sont de plus en plus difficiles à atteindre, surtout à peroxyder.

Si on examine en effet ce qui se passe à la négative¹, on sait que, d'après la théorie osmotique, la tension ϵ_p qui règne à la cathode s'exprime par (Voir p. 99) :

$$\epsilon_p = \frac{RT}{2} \log_{\text{aép}} \frac{C_p}{[\text{Pb}^{\text{++}}]},$$

en appelant C_p la tension de dissolution du plomb spongieux pour les ions Pb, et $[\text{Pb}^{\text{++}}]$ la concentration des ions Pb dans la solution de sulfate. Dans le cours de la réduction, la concentration de ces ions

1. Dolezalek, *Die Theorie des Bleiaccumulators*, p. 103.

tend à baisser, et c'est pour cette raison qu'on voit monter la tension cathodique. Or il faut remarquer que, si celle-ci devient suffisamment élevée, elle peut atteindre la tension qui correspond au dégagement de l'hydrogène sur une surface de plomb, tension ϵ_h dont la valeur est :

$$\epsilon_h = RT \log_{\text{sup}} \frac{C_h}{[\overset{+}{\text{H}}]}$$

A partir de ce moment, on ne sépare plus Pb, mais H, et la réduction s'arrête ou tout au moins se ralentit. Pour éviter ce dégagement d'hydrogène, il convient évidemment de rendre ϵ_h aussi élevé que possible, c'est-à-dire de faire la concentration des ions H aussi faible que possible, ce qu'on réalise en prenant de l'acide étendu ou même des dissolutions de sulfates alcalins (potassium, sodium, ou même magnésium et aluminium).

Les mêmes phénomènes se passent à la positive avec les ions $\text{Pb}\bar{\text{O}}^2$ et ici aussi on peut conclure qu'il y a intérêt à adopter l'acide étendu. L'importance est même plus considérable ici, car la concentration des ions $\text{Pb}\bar{\text{O}}^2$ est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la concentration des ions H, d'après l'équation :

$$[\text{Pb}\bar{\text{O}}^2] = \text{Constante} \frac{[\overset{++}{\text{Pb}}]}{[\overset{+}{\text{H}}]^4}$$

Il faut éviter cependant de charger dans l'eau lorsque la matière active ne renferme qu'une proportion trop faible de sulfate de plomb, car, si l'électrolyte renferme trop peu d'acide sulfurique, il ne se produit pas de peroxyde de plomb, mais seulement l'hydrate inférieur, dont une partie qui se dissout vient s'électrolyser sur la négative pendant qu'une autre partie se détache en flocons volumineux qui flottent dans le liquide, puis se déposent, dégradant ainsi la positive.

L'intensité doit être également faible, pour les mêmes raisons que ci-dessus, car, à la négative, par exemple, une forte intensité produira une électrolyse rapide des ions Pb voisins du conducteur.

Il en résultera une diminution de concentration de ces ions plus rapide que dans le cas d'emploi de plus faible intensité, et on sait qu'une telle diminution provoque une augmentation de la tension cathodique, et, comme il a été expliqué ci-dessus, un dégagement gazeux plus rapide. En général, on ne dépasse pas, pour la charge

de formation, la densité de courant 0,25 à 0,50 ampère par décimètre carré de surface apparente de plaque.

Pour que la formation se fasse dans de bonnes conditions, il faut aussi que la matière empâtée soit de conductibilité suffisante, ce qui a presque toujours lieu. Cependant, si la proportion de sulfate de plomb est trop considérable et dépasse, par exemple, 90 0/0¹, la conductibilité peut n'être pas suffisante, et la formation ne se fait que progressivement du conducteur vers le milieu de la pastille, principalement dans le cas de plaques à grands alvéoles. Le rendement de formation devient très faible, la plus grande partie du courant étant utilisée à l'électrolyse de l'acide sulfurique; on se trouve en outre dans de mauvaises conditions au point de vue de l'adhérence du peroxyde obtenu.

1° *Actions chimiques pendant la formation.* — Dans des expériences que nous avons effectuées sur la formation, nous avons recherché les variations progressives dans l'état chimique de la matière active entre le début et la fin de la charge de formation.

Pour la réduction, les résultats obtenus ont été exprimés par les courbes de la figure 138. L'empâtage, à base de litharge et d'acide sulfurique, avait, à l'état sec, la composition :

PbO.....	81	0/0
PbSO ⁴	18	»
Pb.....	1	»

la petite proportion de Pb métallique provenait de la litharge employée, qui en renferme souvent un peu. De la masse de matière active et de sa composition on déduisait la masse de Pb contenu et, d'après elle, le nombre théorique d'ampères-heures pour la réduction (on sait que 1 ampère-heure engage 3^{er},86 Pb pour la transformation du degré d'oxydation PbO en Pb)². Il fallait ici théoriquement 140 ampères-heures pour la réduction, et la courbe théorique de la variation du Pb est donnée par la droite tracée. L'analyse a montré

1. Pour les mélanges d'oxyde inférieur et de sulfate dont la conductibilité paraît inférieure aux mélanges de peroxyde et de sulfate, cette valeur limite est souvent beaucoup plus faible.

2. S'il s'agissait d'un mélange renfermant une certaine quantité de PbO², il faudrait compter seulement $\frac{3^{er},86}{2}$ Pb par ampère-heure pour la proportion de Pb à faire passer de l'état peroxyde à l'état plomb spongieux.

que la transformation se fait au début presque théoriquement; pendant la deuxième moitié, la courbe s'écarte un peu de la courbe théorique, et, après la charge théorique, le rendement en Pb atteint 83 0/0. A partir de 90 0/0 de Pb, la courbe s'écarte de plus en plus et devient asymptotique à l'horizontale 100. A ce moment, presque tout le courant est dépensé pour le dégagement d'hydrogène. On

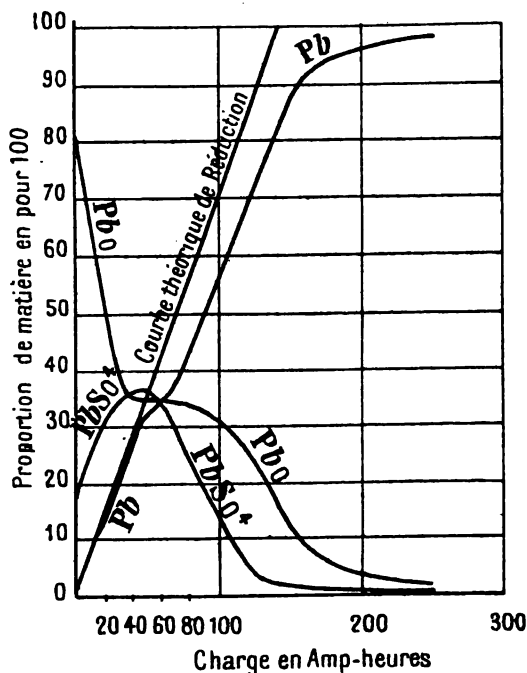


FIG. 138. — Variation de la composition chimique de la matière active négative pendant la réduction.

remarquera ici que c'est l'oxyde, dont la proportion domine, qui disparaît le premier, tandis que, fait curieux, la proportion de sulfate croît jusqu'au double de sa valeur initiale, après quoi la réduction du sulfate s'opère et a lieu plus rapidement que celle de l'oxyde, qui reste toujours en plus grande proportion à la fin. L'augmentation de la proportion de sulfate au début, malgré l'électrolyse qui tend à faire cheminer les ions SO_4 vers la positive, provient sans nul doute de l'augmentation de porosité de la matière réduite et de l'attaque chimique de l'oxyde par l'acide sulfurique de l'électrolyte.

C'est à la cent trente-septième heure, c'est-à-dire un peu avant le

temps de charge théorique, que se produisait le dégagement d'hydrogène. La plaque essayée ici était d'un type à augets; la réduction était opérée dans de l'acide étendu (4° B.) et à une densité de courant de 0,5 ampère par décimètre carré de surface apparente; le plomb spongieux obtenu avait comme densité apparente $d = 5,58$.

Une plaque du même type était étudiée au point de vue de la formation en positive, c'est-à-dire de la peroxydation. La plaque était empâtée à l'aide d'un mélange de peroxyde, oxyde et sulfate de plomb (provenant des chutes de matière active de plaques positives en fonctionnement) malaxés avec de l'acide sulfurique concentré. Après séchage, la composition de la matière était :

PbO ²	19 0/0
PbSO ⁴	73 »
PbO.....	8 »

Pour la peroxydation, la plaque était chargée comme positive à la

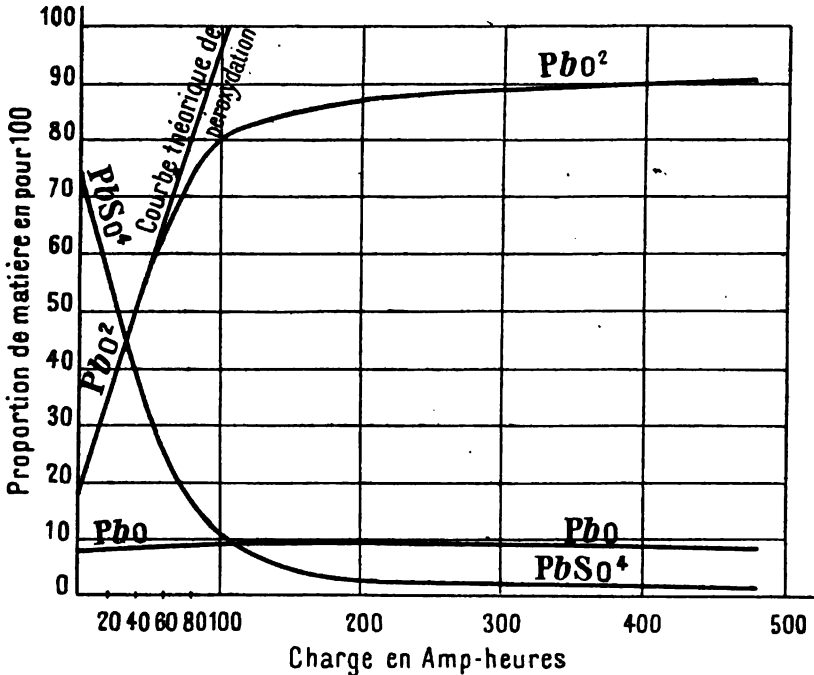


FIG. 139. — Variation de la composition chimique de la matière active positive pendant la peroxydation.

densité de courant 0,5 ampère par décimètre carré dans une solution étendue (3° B.) d'acide sulfurique. Pour le calcul du nombre d'ampères-

heures exigés théoriquement pour la peroxydation, il suffisait d'évaluer la quantité de Pb renfermée dans le sulfate et dans l'oxyde inférieur et de diviser cette quantité en grammes par 3,86, qui représente le nombre de grammes engagé par ampère-heure.

La figure 139 exprime le résultat des observations; comme on le voit, la première moitié de la peroxydation se fait ici sensiblement d'après la théorie; l'écart augmente ensuite et, après le temps théorique, le rendement atteint 81 0/0 en PbO^2 , rendement un peu plus faible que pour la réduction. Mais, alors que la réduction permet d'atteindre une valeur très voisine de 100 0/0, il paraît difficile de dépasser 90 0/0 de teneur en peroxyde à la première charge de formation. Les courbes montrent que, si la peroxydation du sulfate se fait presque totalement, l'oxyde inférieur est beaucoup plus difficile à peroxyder complètement, et la teneur de 8 0/0 PbO au début se maintient sensiblement constante jusqu'à la fin de l'essai.

Dans deux autres expériences, des quadrillages semblables étaient empâtés de la même façon, à l'aide d'un mélange de minium et d'acide sulfurique. La composition de la matière sèche était :

PbO^2	23 0/0
$PbSO^4$	20 "
PbO	57 "

La peroxydation avait lieu à la densité de courant 0,5 ampère par décimètre carré de surface apparente; mais tandis que, dans un cas (*fig.* 140), elle était effectuée dans une solution étendue (5° B.) d'acide sulfurique, dans l'autre cas (*fig.* 141) on faisait usage d'une solution concentrée (à 29° B.).

La figure 140 montre que la courbe PbO^2 s'écarte un peu plus de la courbe théorique que dans le cas comparable précédent. Comme la peroxydation porte ici en premier lieu sur PbO , on peut en conclure que celui-ci se peroxyde avec un rendement moins élevé que le sulfate; il doit d'ailleurs, comme on va le voir, se transformer en sulfate avant d'être peroxydé (ou réduit à la négative).

Après le temps théorique, le rendement en PbO^2 est environ 76 0/0; en continuant, on trouve que, même après une charge triple de la charge théorique, la proportion de PbO^2 n'atteint que 89 0/0, tandis que la proportion d'oxyde reste presque constante à 9 0/0.

La figure 141, relative à la charge dans acide concentré, montre que le rendement est ici bien inférieur au rendement précédent, parce que la tension anodique, dans l'acide concentré, est plus voi-

sine de celle qui correspond au dégagement d'oxygène, que dans l'acide étendu. Après le temps de charge théorique, la proportion de PbO^2 n'est que de 68 0/0 et, à partir de ce moment, cette proportion ne croît plus que très lentement, la plus grande partie du courant étant utilisée pour le dégagement d'oxygène. Une charge

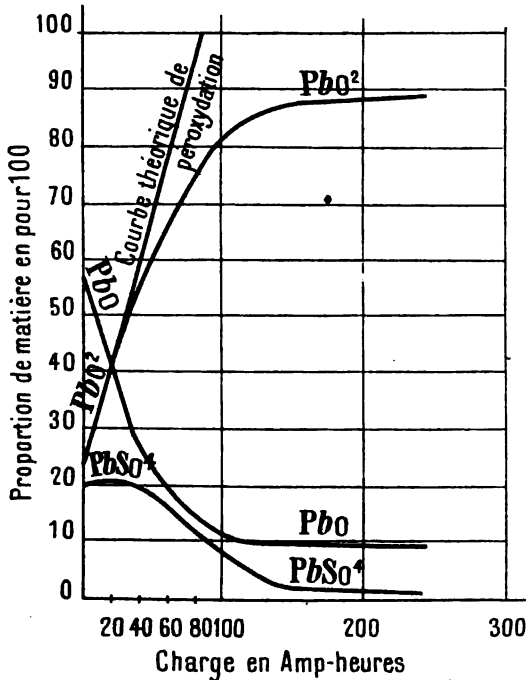


Fig. 140. — Variation de la composition chimique de la matière active positive pendant la peroxydation.

égale à 3 fois la charge théorique ne donne encore que 78 0/0 de PbO^2 . Le sulfate se peroxyde beaucoup plus lentement que dans le cas précédent. Quant à l'oxyde, il paraît rester sensiblement constant à 13 à 12 0/0, valeur plus élevée que dans l'acide faible.

On remarquera que, dans les deux cas précédents, mais surtout avec l'acide plus concentré, la proportion de sulfate augmente au début; une partie de l'oxyde se transforme par conséquent en sulfate par action purement chimique de l'acide sulfurique (puisqu'on atteint le rendement théorique pendant cette première partie), pendant que l'autre se peroxyde. Peut-être même, ce qui nous semble plus pro-

nable, et le plus en accord avec les nouvelles théories, tout l'oxyde doit-il se transformer d'abord en sulfate avant de se peroxyder; la variation de la proportion de sulfate représente alors, dans chaque cas, la différence entre le sulfate produit par action chimique de l'acide sulfurique sur l'oxyde et le sulfate peroxydé par le courant,

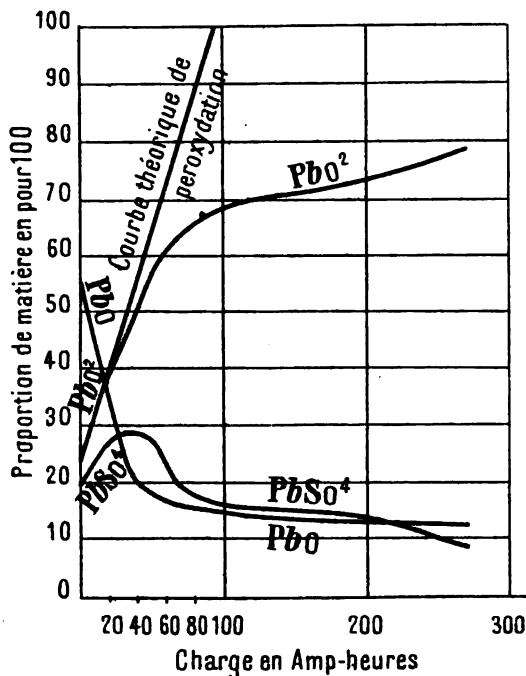


FIG. 141. — Variation de la composition chimique de la matière active positive pendant la peroxydation.

l'action chimique étant aidée par la libération, au sein même de la matière, de l'acide sulfurique provenant du sulfate peroxydé. Il doit en être ainsi si on admet que, d'après la théorie de Le Blanc, c'est le sulfate de plomb qui émet les ions Pb^{++} , que la charge transforme en ions tétravalents Pb^{++++} , lesquels réagissent sur l'eau et forment du peroxyde, dès que leur concentration atteint la valeur correspondant à la solubilité du peroxyde.

L'augmentation de la proportion de sulfate pendant la réduction (Voir fig. 138) peut être expliquée d'une façon semblable, et on peut admettre aussi que l'oxyde se sulfate avant de se réduire, les ions Pb^{++}

étant émis par le sulfate de plomb ; ces ions perdent ensuite leur charge en passant à l'état de plomb métallique.

2° *Variations de la tension pendant la formation.* — a) **PLAQUES POSITIVES.** — À côté des variations qui se produisent dans l'état chimique pendant la formation, il est intéressant d'étudier la variation de la tension cathodique ou anodique de l'électrode en formation. C'est ce que nous avons fait en nous servant de l'électrode supplémentaire en plomb spongieux.

Nous avons réuni, dans la figure 142, trois cas particuliers de peroxydation.

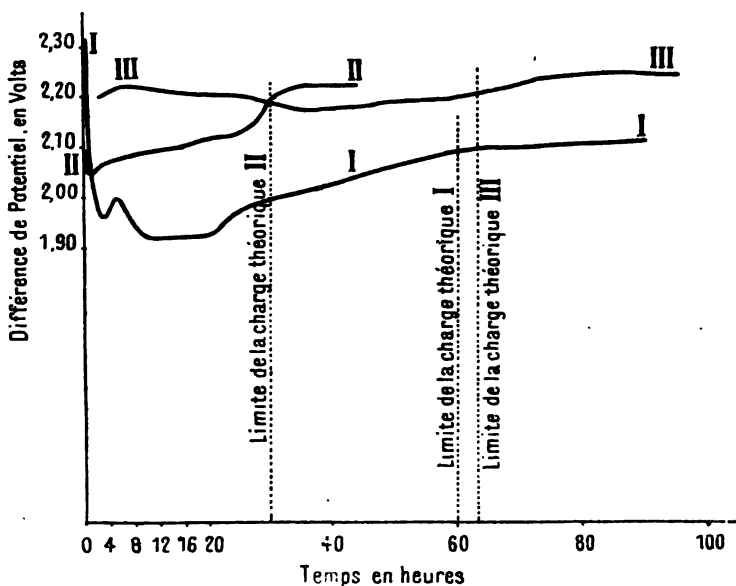


FIG. 142. — Variation de la tension anodique pendant la peroxydation.

La courbe I se rapporte à une plaque à grille empâtée à base de minium ; la composition de l'empâtage était la suivante :

PbSO ⁴	11,70	0,0
PbO ²	22,70	»
PbO.....	65,60	»

la force électromotrice anodique initiale (prise avec négative témoin) était égale à + 0,03 volt. La peroxydation était effectuée dans un acide de concentration 3° B. et à une densité de courant de 0,19 ampère

par décimètre carré de surface apparente. Au début, la tension anodique atteint la valeur élevée 2,315 volts, explicable par la grande résistance intérieure de la matière. Il se produit ensuite une baisse rapide qui conduit, après une oscillation, à une partie presque horizontale, partie pendant laquelle la concentration de l'acide sulfurique dans les pores de la matière doit rester sensiblement constante, grâce à la teneur élevée en oxyde qui absorbe l'excès d'acide sulfurique en se sulfatant. Cette période correspond à celle qu'indique l'analyse chimique et pendant laquelle il y a légère augmentation de la proportion de sulfate, malgré la peroxydation de celui-ci. La quantité d'oxyde ayant alors très fortement diminué, la concentration de l'acide dans les pores augmente progressivement, et la courbe de tension anodique marque une élévation correspondante jusqu'à un maximum qui correspond à la décharge des ions SO^4 avec dégagement d'oxygène. Ce maximum suit, comme on le voit, d'assez près la limite de charge théorique (soixante heures).

Dans la courbe II, la plaque, d'un type à augets, est empâtée très différemment. La matière active sèche, à base de peroxyde provenant des plaques usagées, a comme composition :

PbSO^4	53	0/0
PbO^2	37	»
PbO	10	»

La peroxydation a lieu dans un acide étendu (3° B.), et à la densité de courant 0,22 ampère par décimètre carré de surface apparente. La force électromotrice anodique initiale, + 1,66 volt, est très élevée, par suite de la forte proportion de peroxyde et de la quantité très petite d'oxyde inférieur. La surélévation de tension anodique au début est très faible, par suite d'une résistance intérieure de la matière bien moindre que dans le cas précédent. La courbe monte d'une façon constante, et il n'y a pas de partie droite, parce que l'oxyde inférieur est en très faible proportion et que la peroxydation du sulfate libère immédiatement de l'acide sulfurique, ce qui fait augmenter la concentration dans les pores de la matière.

Ici aussi le rendement de formation est élevé, et la tension constante correspondant au dégagement d'oxygène suit de près la limite théorique (trente heures) de peroxydation. On remarquera que cette tension finale est plus élevée que dans le cas précédent, ce qui tient à ce que, pour la même surface, la quantité de matière active, beaucoup plus faible dans ce dernier cas (par suite de la différence de

nature des supports), donne pour celle-ci une intensité spécifique du courant plus élevée.

La courbe III se rapporte à une plaque semblable à la précédente, mais dont l'empâtage avait la composition suivante, à l'état sec :

PbSO ₄	50	0/0
PbO.....	50	»

La force électromotrice initiale est + 0,47 volt. La peroxydation est effectuée à la densité de courant 0,22 ampère par décimètre carré de surface apparente et dans un acide de concentration 3°B. Quoique la proportion de sulfate soit à peu près la même que dans le cas précédent, la résistance intérieure, par suite de l'absence de peroxyde, est beaucoup plus élevée et la tension initiale également. L'oxygène se dégage dès le début de la charge, et ce dégagement continue jusqu'à la fin de la peroxydation. La tension reste presque constante pendant tout l'essai ; vers la fin, une petite élévation se produit à un point plus éloigné que précédemment de la limite de charge théorique (soixante-trois heures). La formation est réalisée ici dans de très mauvaises conditions, et elle est accompagnée en outre d'une chute assez abondante de matière active¹.

Dans un certain nombre de cas, le problème se pose d'effectuer la peroxydation du plomb spongieux. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque la matière active est produite par un sel de plomb empâté ou fondu, réduit ensuite par le zinc. La variation de tension anodique est alors toute différente de celle des cas ci-dessus.

Nous avons étudié celle-ci, en partant d'une plaque à pastilles parfaitement réduite en plomb spongieux et en la chargeant en positive à une densité de courant de 0,087 ampère par décimètre carré de surface apparente. Comme le montre la courbe de la figure 143, la formation se fait en deux phases bien distinctes : la première, pendant laquelle la tension anodique est excessivement faible, est identique à la courbe de décharge d'une négative ; elle correspond à la transformation du plomb spongieux en sulfate de plomb².

1. Il est à remarquer que la réduction d'une plaque identique s'est faite dans de bonnes conditions et avec un rendement élevé.

2. Avec les plaques étudiées ici, cette première phase se rapportait à une quantité d'électricité de 211 ampères-heures à l'intensité 2 ampères. Or, en calculant le nombre théorique d'ampères-heures d'après la masse de matière active,

A la fin de cette première phase, se produit une très brusque élévation de la tension anodique, qui passe par un maximum, d'où elle redescend très rapidement pour croître ensuite très lentement au fur et à mesure de la peroxydation du sulfate de plomb, et jusqu'au

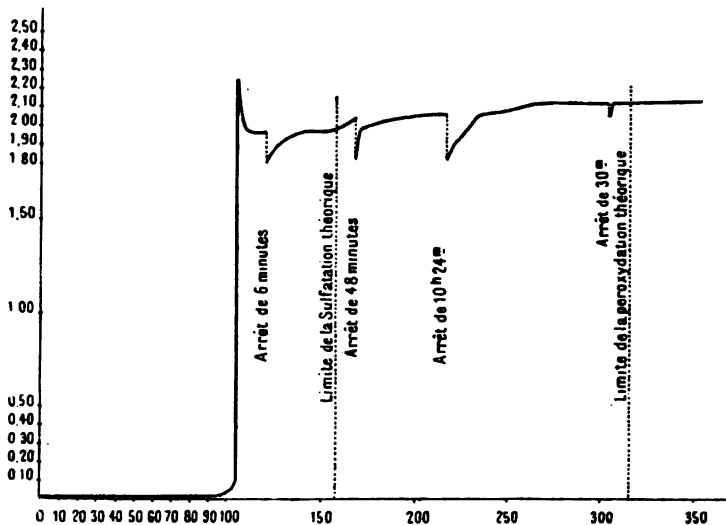


FIG. 143. — Variation de la tension anodique pendant la peroxydation du plomb spongieux.

dégagement gazeux. Cette deuxième partie, qui se rapproche sensiblement de la formation des empâtages ordinaires, en diffère un peu cependant par la présence d'une certaine proportion de plomb spongieux existant encore au moment où le sulfate de plomb s'est déjà peroxydé. Ce plomb spongieux ne se peroxyde pas directement et doit avant cela passer, lui aussi, à l'état de sulfate de plomb. Cette sulfatation ne peut se produire, comme dans le cas de l'oxyde inférieur, par action chimique directe de l'acide sulfurique libéré dans les

on trouvait 314 ampères-heures. On déduit ainsi, pour le coefficient d'utilisation, la valeur :

$$\frac{211}{314} = 0,672.$$

D'autre part, en évaluant, d'après la variation de densité du liquide et le volume de celui-ci, la quantité d'acide sulfurique engagé, on obtient 1^r,72 par ampère-heure, chiffre très voisin du chiffre théorique (1^r,82 par ampère-heure) correspondant à la sulfatation d'une seule électrode, l'autre étant une négative à l'état fin de charge. On peut dire par conséquent que, pendant cette période, 67 0/0 du plomb spongieux a été transformé en sulfate de plomb.

pores de la matière active. La transformation du plomb spongieux restant, en sulfate de plomb, se fait principalement par action locale avec le peroxyde déjà formé¹. C'est pour cette raison que le rendement de cette deuxième partie est augmenté lorsqu'on sectionne la charge par des intervalles de repos, et c'est parce que l'action locale se produit pendant ces intervalles que la tension anodique part, à

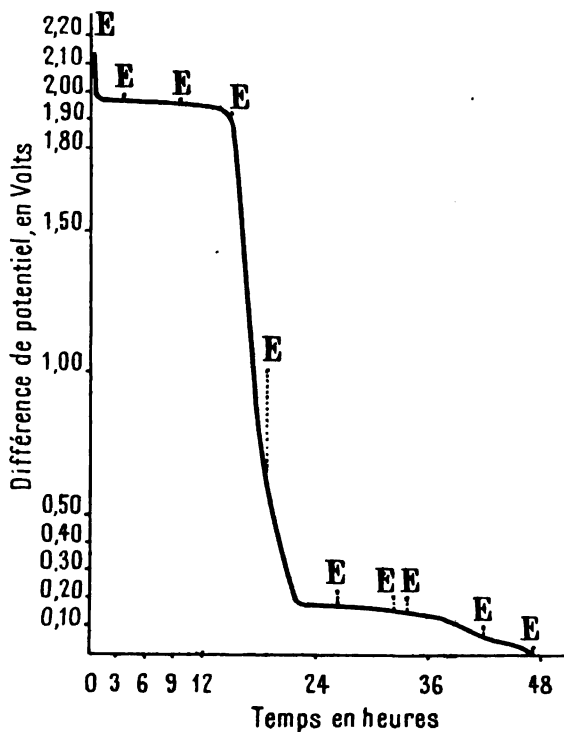


FIG. 144. — Variation de la tension anodique pendant une première décharge.

chaque nouvelle fermeture du courant, d'une valeur très basse, d'où elle remonte peu à peu.

Il est d'ailleurs difficile d'arriver à la peroxydation complète par une charge unique, et, même lorsqu'on a dépassé notablement la limite de peroxydation théorique, et que la tension anodique est consi-

1. C'est à cette action locale qu'il faut attribuer l'échauffement quelquefois très intense qui se produit dans certains cas sur les plaques qui, après sortie du bain de formation, renferment, malgré leur apparence peroxydée superficiellement, une proportion encore notable de plomb spongieux.

tante, l'électrolyse opérant presque exclusivement le dégagement d'oxygène, la plaque ne présente souvent la teinte brune qu'à la surface, les parties intérieures étant encore de couleur grisâtre. Quelques décharges, avec application d'un faible rendement en ampères-heures, suffisent alors pour amener la matière à l'état de peroxydation totale.

Il nous est arrivé de constater une allure très curieuse de la courbe de première décharge après une telle formation. La plaque étudiée était une plaque à grande surface, et la peroxydation du plomb spongieux en peroxyde donnait une courbe de même allure que la précédente. Après assez longue prolongation de la charge, la plaque ne paraissait pas peroxydée et possédait une teinte grise. Une décharge faite à ce moment à 0,108 ampère par décimètre carré de surface apparente donnait les résultats exprimés par la figure 144. La première partie, jusqu'au crochet (1,90 volt), donnait seulement 1,56 ampère-heure par décimètre carré. En poussant la décharge à intensité constante, au lieu d'obtenir, comme dans le cas d'une plaque positive normale, une courbe descendant brusquement pour passer aux valeurs négatives, vers 0,20 volt la courbe se redressait, et une deuxième période stable de décharge se produisait. Plus longue que la première, cette période correspondait à une force électromotrice de 0,24 volt au début et baissant lentement jusque vers 0. Il est probable que pendant cette période, il y avait simple sulfatation de l'oxyde inférieur de plomb. La charge suivante convertissait d'ailleurs entièrement en peroxyde la matière active, et une deuxième décharge ne présentait plus l'anomalie précédente et donnait la capacité spécifique normale de 3,6 ampères-heures au régime de 0,217 ampère par décimètre carré de surface apparente.

b) PLAQUES NÉGATIVES. — Lorsqu'on étudie la variation de la tension cathodique d'une plaque empâtée, en réduction, on trouve toujours, quelle que soit la composition de l'empâtage, à base de minium ou de litharge, que la tension, au début, atteint une valeur très élevée dans le sens négatif, phénomène qui, comme dans le cas de la positive, peut être attribué à une grande résistance intérieure initiale. La tension baisse ensuite, toujours dans le même sens, et garde une valeur très sensiblement constante pendant la plus grande partie de la réduction. Vers la fin, un peu après la limite théorique, se produit une élévation très rapide de la tension, qui correspond alors à celle du dégagement d'hydrogène.

C'est ce qu'indique la figure 145, qui se rapporte à une plaque

à grille mince dont l'empâtage avait, à l'état sec, la composition suivante :

PbSO ⁴	4,40	0/0
PbO ²	30,65	»
PbO.....	62,30	»

La force électromotrice initiale était égale à + 0,29 volt. La réduction était opérée dans un acide de faible densité (3° B.), et à

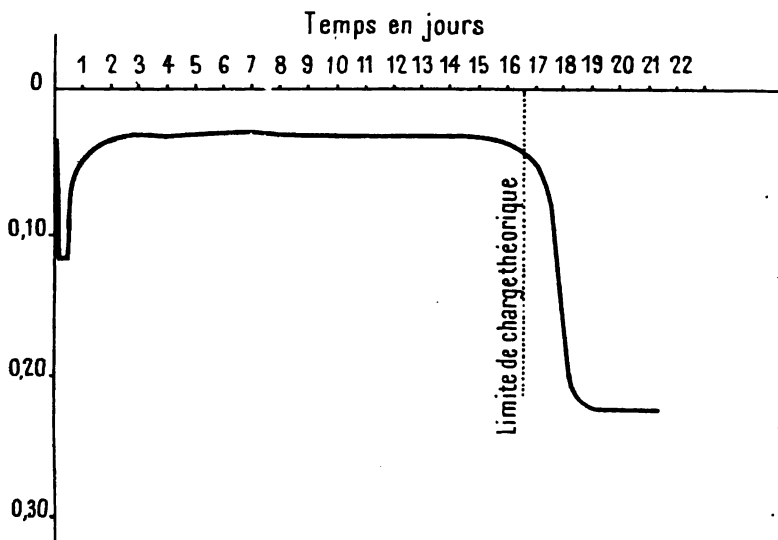


FIG. 145. — Variation de la tension cathodique pendant la réduction.

la densité de courant excessivement faible 0,0655 ampère par décimètre carré de surface apparente. Pour les densités de courant généralement adoptées et comprises entre 0,2 et 0,5 ampère par décimètre carré, l'allure est exactement la même; mais les différentes valeurs des tensions sont un peu plus élevées.

La partie principale de la courbe, beaucoup plus constante que pour la peroxydation, doit être attribuée à ce fait que la concentration de l'acide dans les pores de la matière active doit être ici sensiblement constante et n'augmente pas comme dans la positive, où l'électrolyse amène constamment les ions SO⁴.

Lorsqu'on adopte des densités de courant de charge de plus en plus grandes, la tension initiale cathodique peut atteindre des valeurs

très élevées et voisines de 1 volt, comme le montrent les courbes de la figure 146, qui se rapportent à deux plaques de même composition que la précédente, mais réduites aux densités de courant 0,87 (I) et 1,74 (II) ampère par décimètre carré de surface apparente. Ici, la partie droite se rétrécit de plus en plus et, pour la plaque II

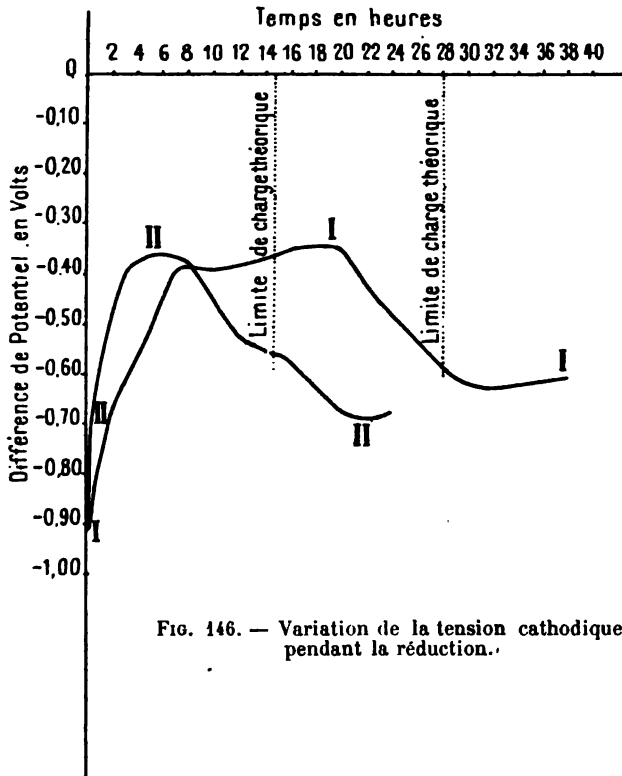


FIG. 146. — Variation de la tension cathodique pendant la réduction.

même, il n'y a plus, pour ainsi dire, de partie constante; la courbe passe simplement par un minimum entre la tension initiale élevée et celle correspondant au dégagement d'hydrogène. Cette dernière se produit de plus en plus lentement avec les densités croissantes, en même temps que la limite de charge théorique s'éloigne (courbe II) du point où tout le courant est utilisé au dégagement de l'hydrogène.

On a quelquefois à opérer la réduction de plaques peroxydées; c'est notamment le cas des plaques à grande surface obtenues par formation électrochimique. Après cette formation, on obtient en

effet une plaque recouverte d'une couche de peroxyde de plomb; si on veut en faire une plaque négative, il faut alors la réduire. Comme

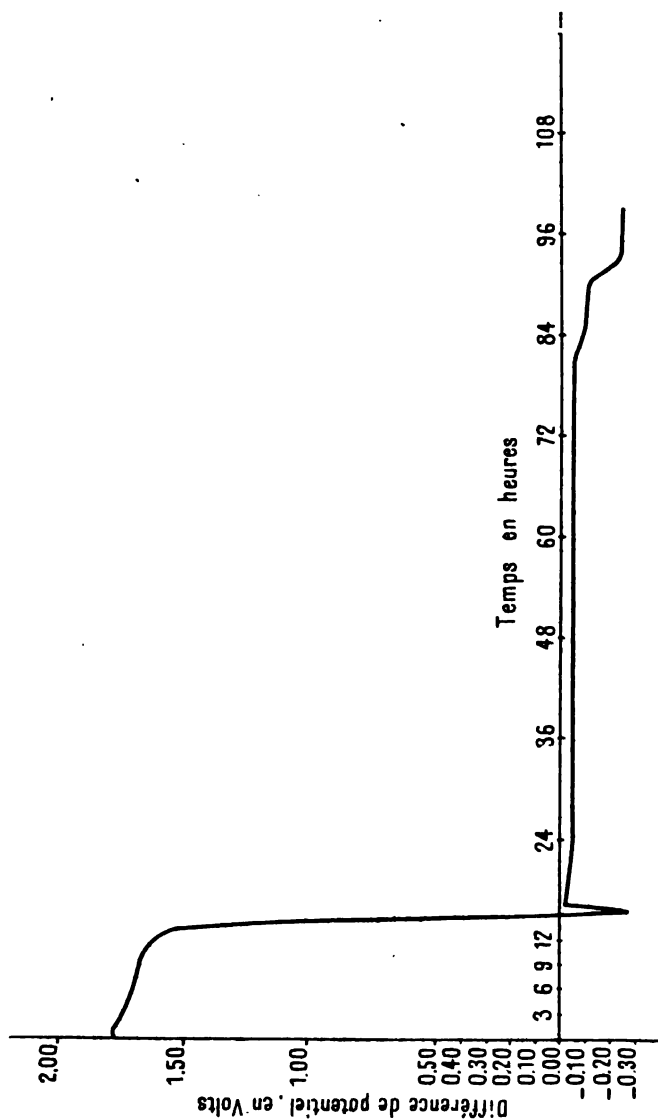


FIG. 147. — Variation de la tension cathodique pendant la réduction du peroxyde de plomb.

le montre la figure 147, la réduction par le courant donne lieu à deux phases distinctes : la première, qui correspond à la réduction et à la sulfatation du peroxyde, donne la même allure qu'une positive en

décharge. A la fin de cette première partie, la tension, mesurée ici avec électrode supplémentaire en plomb spongieux, baisse brusquement, puis s'inverse et atteint dans le sens négatif une valeur élevée, pour les mêmes raisons que précédemment, d'où elle redescend rapidement pour arriver à la valeur sensiblement constante qui caractérise la deuxième phase. Après celle-ci survient enfin l'élévation rapide due au dégagement d'hydrogène.

La plaque étudiée ici était une plaque à grande surface qui avait été formée au nitrate, et dont la réduction était opérée dans l'acide faible (3 à 4° B.), avec une densité de courant de 0,108 ampère par décimètre carré de surface apparente.

Il est à remarquer que pendant la première phase tout le peroxyde ne s'est pas transformé en sulfate et qu'une partie seulement a subi cette transformation, celle-ci se continuant alors pendant la deuxième phase, celle de réduction proprement dite.

La sulfatation du peroxyde restant, puis sa réduction se font d'ailleurs, pendant cette période, plus facilement que la sulfatation et la peroxydation du plomb spongieux pendant la période correspondante de la courbe de peroxydation, et ceci pour un même type de plaque.

3° Formation des plaques dont la matière active est à base d'un sel de plomb. — Dans certaines plaques, la matière active, au lieu d'être constituée à l'aide des différents oxydes de plomb, est obtenue soit par empâtage, soit par fusion de certains sels de plomb, comme le chlorure, le sulfate, etc. Pour le sulfate de plomb, la peroxydation s'effectue, ainsi qu'on vient de le voir, directement par le courant. Il n'en est pas ainsi pour les sels comme le chlorure. Celui-ci, dont la solubilité est notable, ne se peroxyderait pas en le chargeant comme anode. Il se produirait simplement un abondant dégagement de chlore, tandis que les ions Pb viendraient se décharger sur la cathode, où ils précipiteraient du plomb métallique.

La formation consiste dans ce cas en une réduction du sel en plomb spongieux. La réduction du chlorure de plomb peut être effectuée, comme le fait la Société pour le travail électrique des métaux, en mettant les plaques à réduire en contact avec des lames de zinc. Il se produit alors un véritable couple fonctionnant en court-circuit; la force électromotrice de ce couple, variable avec la concentration de l'électrolyte (ordinairement chlorure de zinc) employé, est voisine de 0,5 volt. Pendant ce fonctionnement, le chlorure de plomb agit comme dépolarisant et se réduit en plomb

spongieux, tandis que la cathode en zinc passe à l'état de chlorure de zinc, qui se dissout.

La négative ainsi réduite en plomb spongieux doit être évidemment lavée très soigneusement pour être débarrassée de toute trace de zinc et de chlore, et elle représente à cet état une négative parfaite d'accumulateur, alors même qu'elle n'a reçu aucune charge.

Pour obtenir la plaque positive quand on emploie ce procédé particulier, on doit peroxyder la négative, ainsi qu'il a été décrit précédemment.

Dans les plaques A.-J. Marquand ¹, le plomb de la plaque est partiellement transformé en sulfure de plomb par fusion en présence de soufre.

Après fabrication des plaques, par coulée ou estampage, celles-ci sont recouvertes, sur les parties que l'on veut préserver de l'action du soufre, d'une poudre d'un émail fondant à une température un peu plus élevée que le plomb. On fond cette poudre au chalumeau oxyhydrique assez rapidement pour que le plomb sous-jacent n'ait pas le temps de s'échauffer suffisamment pour atteindre la fusion. L'émail employé est composé de 4,90/0 de fluorure de calcium, 45,60/0 de feldspath, 25,30/0 de silicate de sodium, 4,90/0 de silice et 19,30/0 de sulfate de baryum.

Après l'émaillage, les parties destinées à former la matière active sont saupoudrées de soufre en quantité correspondante à la capacité que l'on veut obtenir (environ 2 grammes par ampère-heure), puis les plaques sont portées dans un moule que l'on chauffe pendant une heure environ à la température de fusion du plomb. A leur sortie, elles peuvent être considérées comme empâtées de sulfure de plomb.

Les plaques, après refroidissement, sont disposées comme cathodes dans l'acide sulfurique dilué additionné d'acides thioniques. Le plomb spongieux obtenu est soumis à la compression.

4° Autres procédés de formation. — Dans certains cas, on a proposé de remplir les alvéoles de la plaque d'un alliage de plomb et d'un métal facilement attaquant. Il suffit d'éliminer ce dernier pour obtenir du plomb spongieux.

C'est ainsi que J. Walter ² coule dans les alvéoles du quadrillage un alliage de plomb et de sodium, ou potassium, magnésium, calcium, strontium, baryum, aluminium, manganèse, chrome.

Nézebeau garnit les alvéoles d'un amalgame de plomb renfermant 2 parties de plomb pour 1 de mercure. Il trempe ensuite la plaque dans l'acide sulfurique dilué.

1. Brevet anglais 7027, déposé le 17 mars 1897, délivré le 5 mars 1898.

2. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. III, p. 449.

5° *Sur le dégagement gazeux pendant la formation.* — Gladstone et Tribe¹ ont déterminé, dans leurs travaux, les quantités de gaz, hydrogène ou oxygène, dégagées pendant la formation de plaques empâtées. Ils prenaient pour cela des lames de plomb identiques, recouvertes d'une certaine quantité de minium, et ils chargeaient en notant les quantités de gaz dégagé pendant chaque heure. Les résultats obtenus par eux sont donnés dans le tableau 126.

TABLEAU 126

MOMENT de l'expérience	HYDROGÈNE		OXYGÈNE	
	DÉGAGÉ	ABSORBÉ	DÉGAGÉ	ABSORBÉ
heures	cent. cubes	cent. cubes	cent. cubes	cent. cubes
1	0	312	0	156
2	0	318	18	141
3	0	306	48	105
4	0	300	66	84
5	0	300	72	78
6	2	313	90	67
7	5	295	87	63
8	3	312	96	61
9	6	303	93	61
10	21	297	99	60
11	37	273	99	56
12	101	220	105	56
13	150	158	105	49
14	195	132	105	58
15	210	92	100	51
16	228	90	106	53
17	225	85	100	55
18	270	66	108	60
19	264	51	108	49
20	270	50	111	49
21	273	43	114	44
22	270	30	114	36
23	276	30	114	39
24	297	21	123	36
25	309	9	126	33
26	270	18	120	24
27	300	18	132	27
28	309	11	138	22
29	321	15	141	27
30	318	15	147	19
31	300	6	135	18
	5.230	4.489	3.120	1.737

Quoique ni la densité de courant ni la concentration d'acide ne

1. *Lumière électrique*, t. VI, p. 331.

soient données ici, on voit que la réduction se fait avec un meilleur rendement que la peroxydation. Pour celle-ci, notamment, les dernières parties de l'empâtage ne sont peroxydées que très lentement ; aussi la proportion d'oxygène absorbé est-elle assez élevée et toujours plus grande que celle de l'hydrogène. Il est probable d'ailleurs que la densité de courant devait être ici assez élevée. Les auteurs attribuent, d'autre part, l'absorption lente, mais continue, d'oxygène, longtemps après que la quantité théorique a été absorbée, en partie à l'oxydation de la lame de plomb, et surtout à l'action locale entre la matière et son support.

Dans d'autres expériences, Gladstone et Tribe ont montré l'importance de la densité du courant sur le dégagement d'oxygène. C'est ce qu'indique le tableau 127.

TABLEAU 127

INTENSITÉ	QUANTITÉ d'oxygène EMMAGASINÉ	TEMPS nécessaire A L'ABSORPTION	PERTE D'OXYGÈNE
ampères	cent. cubcs	heures	cent. cubcs
2	300	1,5	174
1	300	2	18
0,5	300	3,8	15
2	600	4,1	617
1	600	5,5	249
0,5	600	7,6	47
2	1000	12,2	3081
1	1000	13,9	900
0,5	1000	16	400

Les lames étaient capables d'absorber 1200 centimètres cubcs d'oxygène.

La perte d'oxygène augmente, comme on le voit, considérablement avec l'intensité. Le rendement de formation doit donc diminuer avec les intensités élevées, ce que nous avons vu d'ailleurs d'autre part.

6° *Formation des quadrillages dans les plaques empâtées.* — Le plomb antimonieux se peroxyde, par le courant, beaucoup plus difficilement que le plomb doux ; c'est pour cette raison qu'il est employé

dans la fabrication des quadrillages des plaques type Faure¹. Ne s'attaquant que plus lentement que le plomb doux, le plomb antimoineux procure au quadrillage une durée plus longue et le met mieux à l'abri des déformations; ses qualités physiques contribuent d'ailleurs à donner à la plaque une plus grande solidité mécanique. Les proportions d'antimoine employées en pratique varient entre 5 et

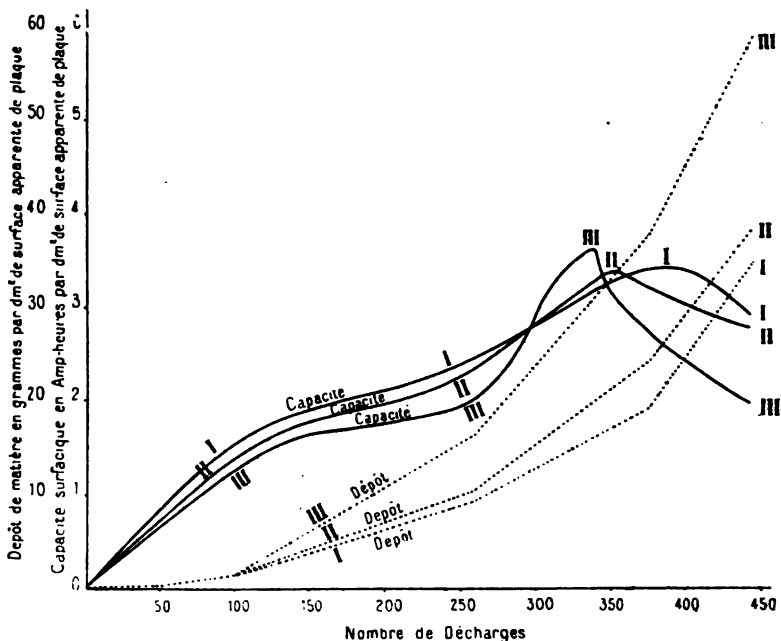


FIG. 148. — Courbes de variation de capacité et de dépôt de matière active en fonction du nombre de décharges.

10 0/0; au-dessus de cette dernière valeur, le métal obtenu devient trop cassant.

En faible proportion, l'antimoine paraît jouer un rôle plutôt nuisible, ainsi qu'il résulte des expériences suivantes. On a, à cet effet, soumis à la formation Planté trois plaques semblables², mais coulées avec des alliages de composition différente :

I était coulée en plomb doux ;

1. L'alliage plomb-antimoine a été préconisé par Sellon, c'est le plus employé en pratique. Cependant d'autres alliages ont été employés dans le même but, tels que plomb-antimoine-mercure (Julien) et plomb-cadmium (L. James).

2. Ces plaques étaient du type à augets et ne portaient pas d'âme au milieu. La surface totale active de plomb atteignait 28 décimètres carrés.

II était coulée en plomb antimonieux renfermant 0,55 0/0 de Sb.

III était coulée en plomb antimonieux renfermant 0,94 0/0 de Sb.

Ces trois plaques étaient placées dans les mêmes conditions de charges et de décharges successives, et on déterminait sur elles la variation de capacité en fonction du nombre de décharges, ainsi que l'attaque.

Les courbes de la figure 148 expriment les résultats obtenus ; elles montrent que, pour ces faibles proportions d'antimoine, l'attaque est d'autant plus rapide qu'il y a davantage d'antimoine. Ce fait est démontré non seulement par la masse de matière déposée, mais encore par l'aspect même des plaques, III étant beaucoup plus déformée et ayant ses augets beaucoup plus rongés que II, et I présentant le moins de déformation et d'attaque, à la fin des essais¹.

Comme, d'autre part, les courbes montrent que la capacité varie en raison inverse de l'attaque, il faut en conclure que la quantité active de peroxyde est toujours plus faible sur III et II que sur I, et comme, d'autre part, la quantité totale formée est plus grande sur les deux plaques à antimoine, que le peroxyde est moins adhérent sur celles-ci.

Plaques à grande surface. — La formation la plus généralement adoptée dans ce cas consiste à produire la matière active aux dépens du plomb doux dont est composée 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. C'est ce qu'on appelle la formation autogène, par opposition avec la formation dite hétérogène des plaques empâtées.

Pour arriver à cette formation, on peut employer trois procédés différents : 1° la formation Planté, dans laquelle la plaque est soumise à des périodes successives de charge et de décharge, avec renversement de sens de temps en temps ; 2° la formation électrochimique, qui ne nécessite qu'une charge dans un sens pour arriver à une peroxydation suffisamment profonde du plomb doux actif ; 3° la formation après traitement chimique : ici on attaque chimiquement le plomb doux par une substance appropriée, de façon à obte-

1. La densité de courant, égale en charge et en décharge, était de 0,113 ampère par décimètre carré de surface apparente, pour les 50 premières décharges ; 0,227 ampère par décimètre carré, de la 50^e à la 125^e ; et 0,453 ampère par décimètre carré ensuite. La concentration de l'acide, 12° B., pendant les 50 premières décharges, était ensuite portée à 25° B.

nir une couche superficielle, soit d'un oxyde, soit d'un sel de plomb, qu'il ne reste plus qu'à former, comme on le fait pour les plaques empâtées.

Quoique la formation autogène soit la plus employée, il existe cependant des procédés de formation hétérogène des plaques à grande surface. Il ne peut pas s'agir évidemment de recouvrir d'un empâtage des surfaces aussi multipliées, la couche de matière active devant être excessivement mince, uniforme et adhérente ; mais il est un procédé simple, qui permet de recouvrir sans les attaquer les surfaces de plomb doux d'une couche d'épaisseur voulue soit de peroxyde, soit de plomb spongieux, soit d'un oxyde ou d'un sel quelconque de plomb : c'est d'électrolyser une solution d'un sel de plomb convenablement choisi.

1° *Formation Planté*. — Étudiant la formation de ses couples secondaires, Planté trouva qu'à la première charge le dégagement d'oxygène a lieu presque immédiatement sur la positive, qui se recouvre d'une couche très mince de peroxyde.

A la négative, l'hydrogène apparaît également très rapidement après avoir réduit la couche mince d'oxyde dont le plomb se recouvre à l'air.

Le courant secondaire qu'on obtient alors est de très faible durée. Planté trouva même que, si on laisse se reposer quelque temps le couple avant de le décharger, on n'obtient plus de courant secondaire, ce qui provient d'une action locale entre le peroxyde et le métal sous-jacent.

Planté constata ensuite que si, après avoir fermé le circuit secondaire jusqu'à son anéantissement, on charge une seconde fois l'appareil, les conditions ne sont plus les mêmes qu'au début. A la négative, par exemple, l'hydrogène trouve une couche d'oxyde ou même de peroxyde plus forte que celle qui résulterait seulement d'une oxydation à l'air ; par suite le dégagement d'hydrogène sur cette lame se produit plus tard qu'à la première charge, car il ne commence que lorsque l'oxyde est réduit à l'état de plomb « pulvérent ou très divisé ». Pour les mêmes raisons, l'oxygène se dégage plus tard également à l'électrode positive, où il rencontre une couche de peroxyde réduit ou même de plomb métallique ¹ divisé.

1. On voit que Planté admettait que, à la décharge, la réduction du peroxyde de la positive pouvait aller jusqu'au plomb métallique, et que l'oxydation du plomb de la négative pouvait aller jusqu'au peroxyde.

Le courant secondaire obtenu après cette deuxième charge est alors de plus longue durée.

Planté put obtenir des courants secondaires de longue durée en répétant un grand nombre de fois ces charges et décharges successives. Il reconnut de plus qu'on formait plus rapidement les éléments en changeant successivement plusieurs fois le sens du courant primaire, et en laissant un intervalle de repos de plusieurs jours entre ces changements de sens. Pour faciliter la formation, il recommande aussi le séjour prolongé des lames de plomb dans l'eau acidulée avant l'action du courant primaire.

Il trouve aussi que l'intensité du courant primaire influe sur la formation, un courant trop faible ne produisant que des dépôts très superficiels de peroxyde noir, tandis que celui qui résulte d'un courant plus fort a la couleur brun clair du peroxyde.

Planté indique alors la marche suivante pour la formation¹ :

Le couple secondaire ayant été rempli à l'avance d'eau acidulée au 1/10 par de l'acide sulfurique pur, on le fait traverser, le premier jour que l'on s'en sert, six ou huit fois alternativement dans les deux sens, par le courant de deux éléments Bunsen. On décharge le couple secondaire entre chaque changement de sens, et on constate sans peine, soit par l'incandescence d'un fil de platine, soit par tout autre effet, que la durée de la charge va sans cesse en croissant.

On augmente peu à peu le temps pendant lequel le couple reste soumis dans le même sens à l'action du courant primaire. On porte successivement cette durée, dès le premier jour, d'un quart d'heure à une demi-heure et une heure.

On le laisse finalement chargé dans un sens déterminé jusqu'au lendemain. Le lendemain, on le recharge deux heures en sens inverse, puis dans le premier sens, et ainsi de suite. On constate encore un gain dans la durée de la décharge. Mais il arrive bientôt une limite au delà de laquelle cette durée n'augmente plus sensiblement, surtout lorsque la pile primaire, n'étant pas renouvelée, s'est affaiblie peu à peu par ces actions successives et n'a plus une intensité suffisante pour que l'électrolyte pénètre plus profondément à l'intérieur des lames.

On laisse alors le couple secondaire au repos pendant huit jours, et on le recharge en sens inverse pendant plusieurs heures, sans faire, le même jour, de nouveaux changements de sens. Puis on porte peu à peu l'intervalle du repos à quinze jours, un mois, deux mois, etc., et la durée de la décharge va sans cesse en augmentant.

Lorsque les couples secondaires donnent un courant d'une durée suffisamment prolongée pour l'application qu'on veut en faire, il n'y a plus lieu de changer le sens du courant primaire chaque fois que l'on s'en sert. La provision de peroxyde de plomb accumulée sur la lame positive serait

1. *Recherches sur l'électricité*, 1883.

trop longue à réduire, et l'on n'obtiendrait aucun effet du couple avant plusieurs heures. On adopte donc un sens définitif dans lequel on charge toujours les couples secondaires, une fois qu'ils sont suffisamment formés.

Dans la formation Planté, il est impossible d'obtenir par une charge unique une épaisseur suffisante de peroxyde, car celui-ci provient uniquement de la couche superficielle de sulfate de plomb produit au début. Dès que cette couche est peroxydée, la tension correspond à l'électrolyse des ions SO^4 avec dégagement d'oxygène, et il n'y a plus de sulfatation du plomb sous-jacent. Les charges et décharges successives et surtout les intervalles de repos n'augmentent l'épaisseur de peroxyde que grâce à l'action locale entre le peroxyde et son support de plomb doux, qui se sulfate alors.

Mais on sait qu'à la négative, l'action locale entre le plomb spongieux et le plomb doux est excessivement faible comparée à celle de la plaque positive. Pour cette raison, si les périodes de charges et décharges successives avaient toujours lieu dans le même sens, seule la capacité de la positive augmenterait peu à peu. On comprend ainsi le rôle des inversions de courant, qui ont pour effet de former profondément la plaque négative en la peroxydant.

La concentration de l'acide exerce une certaine influence dans la peroxydation par ce procédé. Afin d'étudier cette influence, Gladstone et Tribe¹ ont fait passer un courant de 1 ampère entre des électrodes de 77 centimètres carrés environ en faisant varier la concentration de l'acide et déterminant les quantités d'oxygène fixé. La moyenne des résultats obtenus est donnée dans le tableau 128.

TABLEAU 128

Proportion d'acide sulfurique dans l'eau	Oxygène fixé pendant 20 minutes
$\frac{1}{5}$	127,0
$\frac{1}{10}$	146,4
$\frac{1}{50}$	151,2
$\frac{1}{100}$	154,8
$\frac{1}{500}$	125,0
$\frac{1}{1000}$	304,4

1. *Lumière électrique*. t. IX, p. 25.

On voit qu'il n'y a pas grande différence entre les acides au 1/10, 1/30 et 1/100.

Avec une solution au 1/1000, on fixe beaucoup plus d'oxygène ; mais alors il ne se forme pas du peroxyde de plomb, mais des oxydes inférieurs et un sulfate basique $2\text{PbSO}_4, \text{PbO}$.

Il convient donc d'employer une concentration comprise entre 1/10 et 1/100.

Pour les solutions plus concentrées, l'influence est sans doute la même que dans le cas des plaques empâtées, et la peroxydation du sulfate se fait plus lentement et avec un plus mauvais rendement.

Henri Owen Tudor ¹ effectue la formation Planté en chargeant avec interruption les plaques de plomb comme positives dans l'acide de 0°,5 à 2° B. Lorsque survient le dégagement gazeux, les intervalles de repos sont remplacés par de légères décharges, jusqu'à ce qu'une couche suffisamment poreuse et épaisse soit obtenue ; quinze à vingt-cinq jours suffisent pour cela. Comme la couche très dure ainsi formée renferme une grande quantité de sulfate de plomb, les électrodes sont chargées en négatives dans le même acide faible, jusqu'à la réduction complète et au dégagement gazeux. On transforme ensuite en peroxyde en chargeant jusqu'à dégagement gazeux dans l'acide de concentration 15 à 20° B. ; après repos, on charge à nouveau jusqu'au dégagement gazeux, puis on décharge lentement et on recharge. Ce traitement peut être répété plusieurs fois.

Franz Peters ² a recherché la quantité de peroxyde de plomb dont se recouvrent, par une charge unique dans l'acide pur, les plaques en plomb doux. Il a pris comme électrodes des plaques minces de plomb laminé ayant 6×12 centimètres, de sorte que l'élément à trois plaques avait, comme surface totale active positive, 144 centimètres carrés. Deux éléments semblables étaient chargés à la même intensité 0,61 ampère (soit 0,424 amp. : dm^2), mais dans de l'acide sulfurique de concentration différente : *a* renfermait 0,37 0/0 H_2SO_4 (soit 0°,3 B.) ; *b* contenait 4,42 0/0 H_2SO_4 (soit 4° B.).

Pendant la charge, les tensions mesurées aux bornes des éléments étaient celles du tableau 129.

1. Brevet anglais 10718, du 18 mai 1896.

2. *Centralblatt f. Accumulatoren und Elementenkunde*, t. II, p. 293 ; 15 novembre 1901.

TABLEAU 129

TEMPS EN HEURES depuis le commencement de l'essai	DIFFÉRENCE DE POTENTIEL EN VOLTS		INTENSITÉ en AMPÈRES
	—		
	a	b	
0,25	3,442	3,120	0,610
1	3,416	3,120	0,610
2	3,240	3,038	0,605
4	3,224	2,979	0,610
23,5	3,238	2,922	0,615
25	3,208	2,901	0,615
27	3,200	2,881	0,622
29	3,198	2,876	0,622
47,5	3,264	2,901	0,600

La tension est très élevée par suite de la densité de courant adoptée qui est ici excessive. On voit que cette tension atteint sa valeur maxima au début, ce que l'on peut expliquer par la présence du sulfate de plomb dans la couche active superficielle ; celui-ci se peroxydant à la positive et se réduisant aux négatives, la tension diminue lentement ensuite. Aussitôt après fermeture du circuit, les positives devenaient sombres, celle de *a* principalement ; le dégagement gazeux était assez vif pendant toute la durée de l'essai.

Après 47,5 heures, soit après un passage de 29,174 ampères-heures, le dosage des quantités de peroxyde formées indiquait $0^{\text{sr}},2241 \text{ PbO}_2$ pour *a* et $0^{\text{sr}},2061$ pour *b*, ou, en ramenant à 100 ampères-heures, $0^{\text{sr}},7683$ pour *a* et $0^{\text{sr}},7066$ pour *b*. La concentration la plus faible donne donc un léger avantage au point de vue de l'épaisseur de la couche formée en peroxyde, ce qui confirme le résultat des expériences de Gladstone et Tribe.

La densité de courant a également une influence, et le nombre de décharges-charges successives à effectuer pour obtenir une certaine capacité est d'autant plus petit que la densité de courant est plus faible. La variation de capacité en fonction du nombre de décharges-charges pour une positive soumise à la formation Planté a été donnée par la courbe I (fig. 148).

La température joue aussi un rôle important : Planté avait reconnu qu'une température élevée accélère la formation des plaques.

1. En rapportant à l'unité de surface active, on trouve, pour les quantités de PbO_2 formées par décimètre carré, $0^{\text{sr}},155$ pour *a* et $0^{\text{sr}},143$ pour *b*.

Gladstone et Tribe ¹ ont démontré que ce fait est explicable par l'augmentation des actions locales. En abandonnant à elles-mêmes des plaques peroxydées identiques, l'une à la température de 11° C. et l'autre à 50° C., ils trouvèrent en effet que les quantités de sulfate formé atteignaient, après une heure, 2,6 pour la première et 7,4 pour la seconde.

On a quelquefois remplacé l'acide sulfurique par les sulfates alcalins dans la formation des plaques à grande surface. Fr. Peters a étudié celles-ci en employant des électrolytes renfermant par litre d'eau :

1° 150 grammes de sulfate de soude anhydre : densité de la solution, 1,120 ;

2° 150 grammes de sulfate d'ammoniaque : densité de la solution, 1,070.

Après charge de quarante-sept heures à la densité de courant 0,39 ampère par décimètre carré de surface active, les quantités de peroxyde formé étaient trouvées, par analyse, égales à :

0^{sr},127 par décimètre carré pour la première solution

et

1 ,134 — pour la deuxième solution,

valeurs tout à fait comparables à celles obtenues avec l'acide sulfurique pur.

Avec une solution de 40 grammes de sulfate d'ammoniaque et de 15 grammes d'hydroxylamine dans 1 litre d'eau, densité 1,025, la couche de peroxyde était un peu plus épaisse et atteignait 0^{sr},326 par décimètre carré après passage de 15,1 ampères-heures par décimètre carré.

Un électrolyte composé de 24 grammes de sulfate de sodium et 10 grammes de bisulfate de sodium dissous dans 1 litre d'eau (densité de la solution, 1,010) ne procurait qu'une couche insignifiante de peroxyde.

D'après Ludwig Epstein ², on accélérerait la formation en ajoutant les bains de pyrosulfates.

Cependant cette accélération ne paraît pas très notable d'après les expériences de Fr. Peters. C'est ainsi qu'une solution de 50 grammes de pyrosulfate de potassium dans 1 litre d'eau (densité, 1,030)

1. *Lumière électrique*, t. IX, p. 25.

2. Brevet anglais 2807, du 14 juin 1882.

donnait un poids de peroxyde formé de $0^{\text{sr}},302$ par décimètre carré après passage de 21,8 ampères-heures au régime de 0,48 ampère par décimètre carré.

Dans les mêmes conditions, une solution plus concentrée, renfermant 100 grammes de pyrosulfate de potassium par litre (densité 1,065), donnait moins encore, soit $0^{\text{sr}},19$ de peroxyde par décimètre carré.

La dissolution du sulfate de magnésium a été préconisée également comme électrolyte de formation ¹.

Fr. Peters a employé, dans ses essais comparatifs, des solutions renfermant par litre d'eau 150 grammes (a) et 600 grammes (b) de sulfate de magnésie cristallisé. Les densités étaient respectivement 1,060 (a) et 1,200 (b) avant l'électrolyse et 1,070-1,075 (a) et 1,215-1,230 (b) après.

Deux éléments de $2^{\text{dm}^2},88$ de surface totale active positive étaient formés dans chacune de ces solutions. La densité du courant de charge était égale à 0,302 ampère par décimètre carré. Deux éléments a_1 et b_1 chargeaient 20,87 ampères-heures par décimètre carré, et les deux autres, a_2 et b_2 , 42,06 ampères-heures par décimètre carré. Les électrolytes, neutres au début, devenaient acides. Les quantités de peroxyde formé étaient excessivement faibles sur a_1 et b_1 . Sur les éléments a_2 et b_2 , on trouvait respectivement, comme quantité de peroxyde formé, $0^{\text{sr}},048$ et $0^{\text{sr}},050$ par décimètre carré, valeurs qui montrent que, dans ces limites, la concentration du sulfate de magnésium influe peu sur la formation et qu'on obtient dans tous les cas une quantité de peroxyde plus faible que dans l'acide sulfurique.

En liqueur alcaline, la couche de peroxyde était beaucoup plus forte. C'est ainsi que Fr. Peters obtenait $14^{\text{sr}},84$ de peroxyde par décimètre carré après passage de 44,84 ampères-heures au régime de 0,347 ampère par décimètre carré de surface active, en employant un électrolyte composé de 900 centimètres cubes d'une solution de sulfate de magnésium à 15 0/0, additionnée d'une solution de 30 grammes de sulfate d'ammoniaque et de 20 grammes de potasse dans 100 centimètres cubes d'eau. La liqueur était employée filtrée.

En remplaçant l'électrolyte précédent par une solution de 30 grammes de sulfate de magnésium cristallisé et de 20 grammes de sulfate de sodium anhydre (densité de la solution 1,026), on n'obtenait qu'une couche très faible de $0^{\text{sr}},13$ de peroxyde par décimètre

1. Desmond Gérald Fitz Gérald : brevet anglais 12350, du 12 septembre 1884 ; — The Primary Battery Company : brevets allemands 34092, du 1^{er} février 1885 ; 39391, du 6 avril 1886, et 35718, du 22 mars 1885.

carré après charge de 17,7 ampères-heures par décimètre carré de surface active.

Différents auteurs¹ ont proposé la formation dans l'alun ou le sulfaté d'alumine. D'après Fr. Peters, on n'obtient ainsi qu'une couche excessivement faible de peroxyde.

On peut conclure de ces différents essais que la formation Planté n'est pas accélérée par le remplacement de l'acide sulfurique par un sulfate alcalin.

La formation Planté est très longue et très coûteuse; aussi a-t-on tenté de la remplacer par un des deux autres modes que nous allons étudier.

2° *Formation électrochimique.* — Afin d'obtenir par une seule charge une épaisseur suffisante de peroxyde, on peut retarder la précipitation des ions $\text{Pb}\bar{\text{O}}^2$ par l'addition de substances qui donnent des anions se séparant sous une tension plus faible et qui, 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.

Une des substances les plus employées et les plus brevetées est l'acide nitrique ou les nitrates alcalins; en présence de l'acide sulfurique, ces derniers donnent de l'acide nitrique libre et du sulfate alcalin.

Nous ne donnerons pas ici la nomenclature des nombreux brevets pris sur cette question². Ils n'apprennent d'ailleurs rien quant aux phénomènes dont la plaque est le siège pendant la formation.

Il y a peu d'essais méthodiques effectués dans cette voie.

Franz Peters³ a recherché les quantités de peroxyde de plomb qui se forment dans deux bains de composition différente:

- a. — 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 2 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,18, par litre d'eau.
- b. — 12 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 10 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,18, par litre d'eau.

1. Alfred James Jarman, — George Washington Harris, — Richard Josiah Holland; — Hermann Schoss: brevet allemand 112888, du 29 janvier 1899.

2. Citons parmi ceux-ci: Thomas Parker et Paul Bedford Elwell: brevet anglais 3710, du 4 août 1882; — Charles Moseley et Thomas Parker: brevet anglais 11307, du 23 septembre 1885; — G. Garassinos: brevet anglais 12665, du 9 juillet 1892.

3. *Centralblatt f. Accumulatoren und Elementenkunde*, t. II, p. 293 et suivantes; 1901.

Une positive, constituée par une lame de plomb laminé, ayant 144 centimètres carrés de surface totale active, était chargée entre deux négatives semblables, à l'intensité 0,61 ampère. Dans les deux éléments, le dégagement d'oxygène était très petit ; après dix minutes, les positives se recouvraient, sur les bords, d'une couche brune sur laquelle se montrait bientôt une couche blanche. L'électrolyte de *a* se troublait rapidement ; celui de *b*, plus lente-

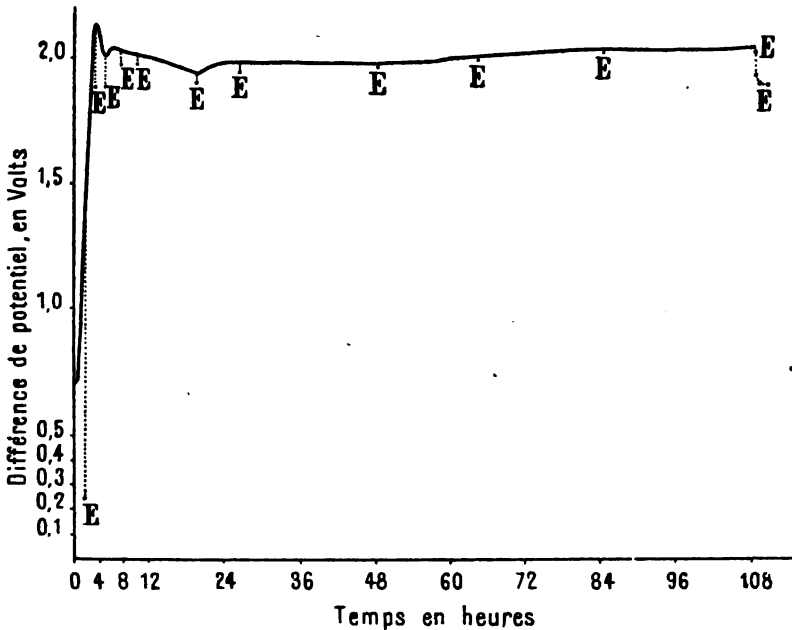


FIG. 149. — Variation de la tension anodique pendant la formation au nitrate.

ment. Un dépôt blanc se produisait dans les deux éléments, plus important dans *a* que dans *b*.

Analysant le peroxyde formé après quarante-sept heures de charge, pendant lesquelles l'élément *a* a été en court-circuit par son dépôt, l'auteur trouve que cette quantité correspond à 0^{sr},17 pour *a* et 21^{sr},87 pour *b*, par décimètre carré de surface totale active.

Étudiant de plus près ce procédé de formation, nous avons reconnu l'influence des facteurs suivants : concentration en H²SO⁴, concentration en HAzO³, quantité d'électrolyte, intensité du courant, quantité d'électricité, température.

D'une façon générale, lorsqu'on détermine la variation de tension

anodique pendant la formation, on trouve, comme l'indique la figure 149, tracée à l'aide d'une électrode supplémentaire en plomb spongieux, que cette tension croît brusquement au début, passe par un maximum, d'où elle descend rapidement d'abord, plus lentement ensuite, pour remonter progressivement jusqu'à une valeur constante. En même temps, on voit la plaque se recouvrir, dès le début, d'une couche de sulfate de plomb, qui se peroxyde peu à peu en commençant par les couches sous-jacentes directement en contact avec le plomb. Le peroxyde de plomb résultant a une épaisseur et une adhérence variables avec les conditions.

Avec celles-ci varient aussi la quantité de matière déposée au fond du bac et sa composition, qui peut être du sulfate de plomb ou un mélange de celui-ci avec des écailles de peroxyde. Quant à l'électrolyte, sa composition varie aussi, et l'analyse montre que la teneur en acide nitrique diminue peu à peu; celui-ci, en effet, se réduit au pôle négatif, en formant du bioxyde d'azote, et le dégagement d'hydrogène n'apparaît qu'après la disparition de la majeure partie de l'acide nitrique qui agit comme dépolarisant.

On peut, en opérant dans des conditions bien déterminées, n'avoir plus trace d'acide nitrique à la fin de la formation. Voici d'ailleurs quelle était, dans une expérience, la variation de la teneur en acide nitrique (tableau 130) :

TABLEAU 130

	Grammes	
Au début.....	7,6	AzO ³ Na par litre
Après 15,8 heures.....	1,5 à 2,0	— —
— 28 —	0,9	— —
— 40 —	0,3	— —
— 52 —	0,3	— —
— 71 —	0,15	— —
— 76 — (fin).	0,10	— —

C'est au début que la réduction de l'acide nitrique est la plus rapide.

On constate d'ailleurs que les quantités restantes sont d'autant plus élevées que les quantités initiales sont plus grandes, et que l'hydrogène se dégage d'autant plus rapidement qu'il y a moins de nitrate.

Des nombreuses expériences exécutées ici, il résulte qu'avec les concentrations d'acide sulfurique comprises entre 7 et 13° B., et les teneurs en nitrate de sodium entre 1^{er},87 et 11^{er},4 par litre, la forma-

tion est : 1° pour une même quantité d'acide nitrique, d'autant plus profonde que la densité d'acide sulfurique est plus faible; 2° pour une même densité d'acide sulfurique, d'autant plus profonde que la quantité d'acide nitrique est plus grande.

Ces lois sont logiques, puisqu'elles se traduisent toutes deux par une augmentation de la concentration relative des ions $\bar{A}z\bar{O}^3$.

D'autre part, la densité de courant a une très grande importance, et, dans les limites de nos expériences, nous trouvons toujours que, pour les mêmes autres conditions, la formation était d'autant plus profonde que la densité de courant était élevée. On peut attribuer ce fait, sinon complètement, du moins en partie, au rôle de la diffusion qui amène l'acide nitrique au pôle négatif où il est réduit d'autant plus rapidement (relativement) que l'intensité est plus faible.

Il convient donc de choisir ces trois différents facteurs de façon à obtenir, d'une part, une couche de peroxyde d'épaisseur suffisante pour assurer à la plaque sa capacité, et de ne pas attaquer, d'autre part, le plomb sur une trop grande épaisseur, car il en résulterait, avec une trop grande capacité initiale, une couche de peroxyde non adhérente, un abondant dépôt de matière, une diminution de durée de la plaque et une déformation de celle-ci, en même temps qu'une capacité très instable baissant rapidement.

Dans les limites ci-dessus mentionnées pour la composition de l'électrolyte, et pour des densités de courant variant de 0,07 à 0,11 ampère par décimètre carré de surface totale active d'une positive à grande surface¹, les capacités obtenues variaient de 0,28 à 1,55 ampère-heure par décimètre carré de surface totale active au régime de 0,22 ampère par décimètre carré de surface active. Dans le dernier cas, le plomb de la plaque était très attaqué, sa déformation était très importante et le dépôt de formation atteignait près de 3 grammes par décimètre carré de surface totale active.

Dans tous les cas, la formation est terminée quand la plaque ne présente plus de parties blanches de sulfate.

L'influence de la quantité d'électricité reçue est donnée par les quelques chiffres suivants (tableau 131), obtenus après des temps variables de formation effectuée dans des conditions absolument semblables.

1. Le rapport de la surface totale apparente à la surface totale active était égal à 6.

TABLEAU 131

TEMPS DE FORMATION en heures	CAPACITÉ SURFACIQUE DE LA PLAQUE FORMÉE en amp.-h. : dm ² de surface totale active	POIDS DU DÉPÔT DE FORMATION en grammes : dm ² de surface totale active	OBSERVATIONS SUR L'ÉTAT DES PLAQUES APRÈS FORMATION
15,8	0,32	0,035	Plaque grisâtre, recouverte d'un grand nombre de points de SO ⁴ Pb.
28	0,57	0,053	Plaque plus foncée, mais ayant encore beaucoup de SO ⁴ Pb.
40	0,72	0,089	Le SO ⁴ Pb diminue.
52	0,97	0,095	La plaque n'a presque plus de SO ⁴ Pb.
71	1,27	0,173	Plaque complètement brune, n'ayant plus de SO ⁴ Pb.
76	1,06	0,560	Plaque complètement brune, n'ayant plus de SO ⁴ Pb.

Les décharges avaient lieu à 0,22 ampère par décimètre carré de surface active et, dans chaque cas, la plaque enlevée du bain de formation recevait une charge initiale dans l'acide sulfurique étendu, pur, de façon à peroxyder le sulfate de plomb restant.

Parmi les facteurs qui influent sur cette opération si complexe de la formation électrochimique, la température n'est certainement pas celui qui joue le rôle le moins important. Nous avons reconnu qu'on obtient une formation d'autant plus profonde du plomb doux que la température est plus basse. A titre d'exemple, nous mentionnons, dans le tableau 132, les capacités fournies par trois plaques formées dans des conditions absolument identiques, sauf en ce qui concerne la température. Le régime de décharge était 0,21 ampère par décimètre carré de surface totale active.

TABLEAU 132

NUMÉROS DES PLAQUES	TEMPÉRATURE DE FORMATION en degrés C.	CAPACITÉ SURFACIQUE en amp.-h. : dm ² de surface active	DÉPÔT DE FORMATION en grammes : dm ² de surface active
1	40	0,274	0,062
2	27	0,695	0,144
3	13	0,905	0,430

Comme on le voit, entre les limites relativement faibles 13 à 40° C., la capacité des plaques formées peut varier dans le rapport 3,3 à 1.

La diminution de température peut agir, en effet, comme une augmentation de concentration en acide nitrique, par suite de l'énorme influence de la température sur la diffusion. On sait que celle-ci se fait d'autant plus facilement que la température est élevée; il en résulte que c'est aux températures les plus basses que la diffusion de l'acide nitrique au pôle négatif et sa réduction en bioxyde d'azote se feront le plus lentement, ce qui revient à dire que c'est dans ces conditions que les ions $\bar{A}zO^3$ agiront le plus longtemps à la positive.

Les différentes actions que nous avons étudiées pour la formation à l'acide nitrique sont générales, et on les retrouve avec les autres formations électrochimiques, dans lesquelles le sel oxydant ajouté est susceptible d'être réduit au pôle négatif.

Parmi les substances dont on additionne l'acide sulfurique étendu, on peut citer les chlorates ¹ et les perchlorates ².

Franz Peters ³ a étudié la formation au chlorate. Dans une première expérience, il se servait d'un liquide renfermant, pour 1 litre d'eau, 3^{sr},5 de chlorate de potassium, 50 grammes de sulfate d'ammoniaque et 70 grammes d'acide sulfurique à 50 0/0 (la densité du liquide était 1,040). La formation était terminée après quarante-six heures de charge à la densité de courant d'environ 0,43 ampère par décimètre carré de surface totale active. La quantité de peroxyde formé atteignait environ 18^{sr},6 par décimètre carré de surface active et le dépôt 1^{sr},28 par décimètre carré.

Avec une autre solution renfermant 0^{sr},4 de chlorate de potassium, 15 grammes de sulfate de soude, et légèrement acidulée sulfurique (la densité du liquide était 1,002), il trouvait une attaque beaucoup plus profonde du plomb, après charge de 47,5 heures à la même densité de courant que ci-dessus; le dépôt était très abondant, les négatives se recouvraient de plomb spongieux, et l'électrolyte devenait un peu alcalin et trouble. La quantité totale de peroxyde formé (y compris le dépôt) s'élevait à 24^{sr},8 par décimètre carré de surface active.

Dans une troisième expérience, le liquide renfermant par litre d'eau 6^{sr},6 de chlorate de potassium et 50 grammes de bisulfate de potassium (densité de ce liquide, 1,037), après quarante-six heures de charge à 0,43 ampère par décimètre carré, le plomb était pro-

1. Paul Schoop : brevet anglais 7513, du 14 mai 1890.

2. Lorenz Lucas : brevet allemand 90446, du 18 juin 1896.

3. *Centralblatt f. Accumulatoren und Elementenkunde*, t. II, p. 293 et suivantes; 1901.

fondement attaqué; la quantité de peroxyde formé correspondait à 22^{sr},2 par décimètre carré, et le dépôt à 1^{sr},03 par décimètre carré de surface active.

Avec le perchlorate de potassium, Fr. Peters n'a essayé qu'une solution renfermant 15 grammes de perchlorate, et 13 grammes d'acide sulfurique concentré pour 1 litre d'eau; la densité de cette solution était égale à 1,015. Dans les mêmes conditions de charge que précédemment, il constatait que la positive se recouvrait d'une couche blanche dont l'épaisseur augmentait très rapidement, tandis que l'électrolyte se troublait et qu'une abondante formation de plomb spongieux se formait aux négatives. Après la fin de l'essai, les positives présentaient d'abondants amas blancs, et le peroxyde tenait très mal.

Comme autres substances employées dans le même but, signalons les acides chlorhydrique et fluorhydrique ou les chlorures et fluorures. Dans ces cas, l'élimination progressive se fait non par réduction au pôle négatif, mais par électrolyse directe des gaz Cl ou Fl au positif.

On a employé également les nitrites¹, les bichromates², les permanganates³, etc.

Fr. Peters a expérimenté ces derniers, en composant sa solution de 24 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 0^{sr},1083 de permanganate de potassium pour 1 litre d'eau; la densité était 1,023 à 17°. Il chargeait à 0,43 ampère par décimètre carré de surface totale active. La positive devenait brune quelques minutes après fermeture du circuit. Après vingt-huit heures, l'électrolyte n'était plus que faiblement coloré; aussi rajoutait-on 0^{sr},0325 de permanganate.

Après quarante-sept heures et demie, la coloration avait de nouveau disparu, et la positive était recouverte d'une couche unie brun grisâtre. L'analyse montrait que la quantité de PbO² formé était de 0^{sr},461 par décimètre carré de surface active supérieure à celle (0^{sr},14 à 0^{sr},15) trouvée pour la formation dans l'acide sulfurique pur. Dans la petite quantité de matière déposée, on retrouvait un peu de bioxyde de manganèse.

1. Henry-William Handcock et Alfred Herbert Dykes : brevet anglais 1204, du 16 janvier 1897.

2. Thomas et Charles Cuttriss : brevet anglais 2135, du 6 mai 1882.

3. Ludwig Epstein : brevet anglais 2807, du 14 juin 1882; — W. Schäfer et A. Heinemann : brevet anglais 17566, du 15 septembre 1894, et brevet allemand 80420, du 18 août 1893.

Comme composés du chrome, Fr. Peters a employé le bichromate et l'alun de chrome. Une première solution renfermait 20 grammes de bichromate de potassium et 12 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, par litre. Dans une deuxième solution, les 20 grammes de bichromate étaient remplacés par 20 grammes d'alun de chrome. La densité était égale à 1,021.

A la densité de courant 0,43 ampère par décimètre carré de surface active, les positives prenaient bientôt une faible coloration foncée, pendant que l'électrolyte devenait rouge sombre et opaque. L'analyse indiquait pour les quantités de peroxyde formé après 47,5 heures :

0,216 gr. par décim. carré de surface active pour la première solution				
0,188	—	—	—	deuxième —

valeurs faibles, quoiqu'un peu supérieures à celles obtenues dans l'acide pur.

Les acides organiques, tels que les acides formique et acétique ¹, accélèrent aussi la formation en donnant par électrolyse des anions qui attaquent le plomb et, en présence de l'acide sulfurique, produisent une couche superficielle de sulfate. Pendant cette électrolyse, il y a dégagement d'acide carbonique au positif ; dans le cas de l'acide formique, par exemple, deux radicaux électro-négatifs HCO^2 s'unissent pour reformer l'acide formique $\text{H.CO}^2\text{H}$, et CO^2 se dégage.

En utilisant un électrolyte renfermant par litre 24 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 20 centimètres cubes d'acide formique de densité 1,06, la densité du liquide étant alors égale à 1,023 à 17° C., Fr. Peters a obtenu les résultats suivants : en chargeant à 0,43 ampère par décimètre carré de surface active, la positive devenait brune après quelques minutes ; après vingt-quatre heures, de grandes écailles se détachaient de la plaque et mettaient l'élément en court-circuit ; de plus, des parties dures, grises se détachaient aussi des négatives. Après 48,5 heures, il y avait au fond du vase un dépôt renfermant du plomb et du peroxyde. La quantité de peroxyde formé sur la positive était, d'après l'analyse, de 4^{gr},447 par décimètre carré de surface active, valeur très supérieure à celle de la formation dans l'acide sulfurique pur.

1. Swinburne, *Elektrotechn. Zeitschr.*, t. VIII, p. 34 ; 1887 ; — Ludwig Epstein : brevet anglais 350, du 8 janvier 1890 ; — L. Guelzow : brevet anglais 19846, de 1897 ; — G.-W. Harris et R.-J. Holland : brevet anglais 231, de 1897.

Avec l'acide acétique, Fr. Peters a essayé trois solutions différentes : 1° 6 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 4 centimètres cubes d'acide acétique à 90 0/0 par litre d'eau. Densité : 1,004 ;

2° 24 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 10 centimètres cubes d'acide acétique (dont 6 au début et 4 le lendemain) par litre d'eau. Densité : 1,022 ;

3° 24 centimètres cubes d'acide sulfurique et 14 centimètres cubes d'acide acétique (dont 6 centimètres cubes au début, 4 centimètres cubes après quatre heures et 4 centimètres cubes après vingt-trois heures) par litre d'eau.

On chargeait à la densité de courant 0,43 ampère par décimètre carré de surface active. La positive devenait brune dès le début, puis il se formait des bandes blanches de sulfate de plomb qui se peroxydaient ensuite ; le liquide se troublait et déposait du sulfate de plomb ; avec le deuxième liquide, même, il se formait du plomb spongieux aux négatives. Dans tous les cas, le plomb était profondément attaqué et les quantités de peroxyde formées après quarante-sept heures de charge étaient égales à :

21,6 grammes par décim. carré de surface active pour la solution	1
26,3	2
27,9	3

La quantité de peroxyde augmente donc avec la proportion d'acide acétique ajouté.

Dans une autre expérience, en employant comme électrolyte une solution de 60 grammes de sulfate d'ammoniaque dans 1 litre d'eau et en ajoutant 14 centimètres cubes d'acide acétique à 90 0/0, dont 6 centimètres cubes au commencement de l'essai, 4 centimètres cubes après quatre heures et 4 centimètres cubes après vingt-trois heures, la plaque positive devenait brune trois minutes après fermeture du circuit ; un dépôt gris blanchâtre se formait au fond du bac. Après lavage à l'eau, à la fin de la formation, la positive présentait de nombreuses taches blanches, et le plomb était très aminci. L'analyse indiquait une quantité de peroxyde formée de 24^{er},07 par ampère-heure après passage de 20 ampères-heures par décimètre carré de surface active.

D'autres substances organiques ont encore été utilisées pour accélérer la formation. Dans le cas des alcools¹, il y a d'abord formation,

1. Ludwig Epstein : brevet anglais 2807, du 14 juin 1882.

à l'anode, de l'aldéhyde, puis ensuite de l'acide correspondant, et c'est probablement cet acide qui agit, comme on l'a vu pour l'acide acétique.

Après une charge de 48,5 heures à 0,44 ampère par décimètre carré de surface active, Fr. Peters a obtenu une quantité de peroxyde formée de 0^{sr},8 par décimètre carré avec une solution composée de 1 litre d'eau, 24 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 50 centimètres cubes d'alcool méthylique, la densité de cette solution étant égale à 1,005 à 17° C.

Une deuxième solution renfermant 500 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,132 et 50 grammes d'alcool éthylique absolu, de densité 1,133 avant et 1,147 après l'essai, donnait un poids de peroxyde de 1^{sr},06 par décimètre carré de surface active après charge de 46,5 heures à 0,40 ampère par décimètre carré.

En remplaçant l'alcool par l'hydroxylamine, le même auteur obtenait, après 48,5 heures de charge à 0,44 ampère par décimètre carré, un poids de peroxyde de 6^{sr},11 par décimètre carré de surface active pour un bain renfermant, pour 1 litre d'eau, 24 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 10 grammes de sulfate d'hydroxylamine, d'une densité égale à 1,03.

H. Beckmann¹ effectue la formation dans l'acide sulfureux ou dans un mélange d'acide sulfurique et d'un sulfite alcalin. Il est probable que 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. La présence de l'acide sulfureux, qui se transforme ensuite en acide sulfurique par l'électrolyse, a ainsi pour effet de retarder la précipitation des ions PbO^2 , qui ne s'effectue que lorsque le plomb est sulfaté sous une certaine épaisseur. Ce procédé ne laisse évidemment pas d'impuretés dans l'électrolyte, l'acide sulfureux étant transformé en acide sulfurique.

L'addition à l'acide sulfurique de glucose, d'acide oxalique² doit agir également en retardant la précipitation des ions PbO^2 , comme dans le cas de l'acide sulfureux.

Avec tous ces différents procédés, la formation n'agit que sur la plaque positive. Pour obtenir la plaque négative, on soumet simplement à la réduction par le courant la positive après sa formation électrochimique.

1. *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 47, 6 octobre 1900; brevet allemand 110228.

2. Lejeune: brevet français 321453, du 11 septembre 1902.

Schoop forme directement par voie électrochimique la négative en chargeant dans une solution à 5 0/0 de sulfate de mercure ; la cathode se recouvre alors d'une couche d'amalgame de plomb ; en changeant le sens du courant, l'amalgame est d'abord détruit, et il reste le plomb spongieux. Dans ce cas, il suffit de charger la plaque comme positive pour la peroxyder.

3° *Formation après traitement chimique.*— Afin d'obtenir une épaisseur suffisante de matière active sur les plaques en plomb doux, on peut former aux dépens du plomb, par une action purement chimique, un oxyde ou un sel de plomb que l'on transforme soit en peroxyde, soit en plomb spongieux par une charge unique dans l'eau acidulée sulfurique.

Planté ¹ effectuait une attaque préalable en plongeant les plaques dans de l'acide nitrique étendu de la moitié de son volume d'eau. En chargeant ensuite dans l'acide sulfurique étendu, il constatait que la formation se faisait beaucoup plus rapidement que lorsqu'on n'a pas recours à cette attaque. Il expliquait d'ailleurs cette action uniquement par l'augmentation de porosité du plomb ainsi traité.

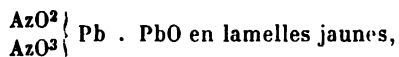
Ludwig Epstein ² traitait les plaques par une solution très étendue (1 0/0) d'acide nitrique ; il chauffait ensuite à l'ébullition jusqu'à ce que les plaques aient pris un aspect gris. La couche superficielle, adhérente et insoluble dans l'électrolyte, était ensuite transformée en peroxyde ou en plomb spongieux par charge dans l'acide sulfurique.

Le plomb soumis dans ces conditions à l'action de l'acide nitrique étendu à 1 0/0 se recouvre d'une couche adhérente de nitronitrate de plomb, sel très peu soluble dans l'eau.

L'action du nitrate de plomb sur le plomb métallique fournit d'ailleurs des sels plus ou moins complexes, suivant les conditions de concentration et de température ³.

Les principaux sels qu'on peut ainsi obtenir sont :

1° Le nitronitrate diplombique :



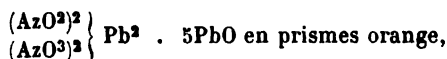
lorsqu'on chauffe vers 75° C. dans une solution assez concentrée de nitrate de plomb ;

1. Note à l'Académie des Sciences, 28 août 1882.

2. Brevet anglais 350, du 8 janvier 1890.

3. *Dictionnaire de Wurtz*, t. II, p. 1083.

2° Le dinitrosonitrate heptaplombique :



en chauffant à l'ébullition dans une solution étendue de nitrate de plomb ;

3° L'azotite tétraplombique $(\text{AzO}^2)^2 \text{Pb} \cdot 3\text{PbO}$, sel rose, en traitant le plomb par une solution concentrée de nitrate de plomb, à l'ébullition.

Tous ces sels sont très peu solubles, et leur solubilité diminue à mesure que la proportion d'oxyde augmente.

La charge de formation les transforme en peroxyde et plomb spongieux après passage à l'état de sulfate de plomb sous l'influence de l'acide sulfurique¹.

Schulze obtient une couche superficielle de sulfure de plomb en soumettant la plaque, recouverte de fleur de soufre, à l'action de la température. Le sulfure de plomb se transforme en sulfate dans le liquide de formation, et le soufre est éliminé à l'état de H^2S , SO^2 et ensuite H^2SO^4 .

On peut aussi produire une couche suffisamment épaisse de sulfate de plomb en chargeant, comme l'a préconisé Pollak², la plaque de plomb au pôle positif en ne dépassant pas 2 volts ; on sait que dans ces conditions, la tension correspondante à la séparation des ions PbO^2 n'étant pas atteinte, il ne se forme que du sulfate de plomb. Pollak réalise cette condition en mettant en court-circuit la plaque à former avec des positives d'accumulateur bien chargées, dans l'acide étendu. Afin d'avoir une couche de sulfate suffisamment épaisse, on chauffe à 40-60° C., de façon à favoriser la diffusion de l'acide sulfurique au travers du sulfate déjà formé. Une seule charge suffit ensuite pour transformer en plomb spongieux ou en peroxyde le sulfate de plomb³.

Wuillot⁴ soumet d'abord les plaques à l'action de l'acide carbo-

1. Il est probable que les acides nitreux et nitrique mis en liberté agissent à leur tour électrochimiquement et augmentent l'épaisseur de la couche de matière active.

2. Brevet allemand 9166.

3. D'après Pollak, on pourrait ainsi former complètement en trente-six heures du plomb de 0^{mm},3 d'épaisseur.

4. *Eclairage électrique*, t. III, p. 77.

nique, de façon à former une couche de carbonate de plomb, qui est ensuite soumise à l'action du courant.

Reckenzaun ¹ dépose sur la plaque une couche d'oxyde poreux brun ou jaune en le reliant au pôle positif ou au négatif et en le soumettant à l'action d'une série d'étincelles électriques.

4° *Formation par dépôt électrolytique.*— Dans ce procédé, le plomb de la plaque n'est aucunement attaqué et ne fait que servir de support à la matière active déposée électrolytiquement par décomposition d'un sel de plomb. En 1882, Planté ² avait déjà indiqué cette voie pour la formation, mais n'était pas arrivé à un résultat favorable.

De Montaud a appliqué ce principe en électrolysant une solution de plombite de potassium à la température de 100° et avec une densité de courant d'environ 6 ampères par décimètre carré de surface active. La formation se fait ainsi très rapidement (quinze à trente minutes), et la positive se recouvre de peroxyde adhérent, tandis que sur la négative se dépose le plomb sous la forme spongieuse.

Schoop électrolyse une solution de sulfate de plomb dans le tartrate d'ammoniaque et obtient ainsi du peroxyde adhérent sur la positive et du plomb spongieux sur la négative.

Brusch ³ place le support à former dans une solution d'acétate, de nitrate ou de sulfate de plomb (dissous dans du sel marin, d'ammoniaque, etc.), et il le relie à une plaque de zinc de façon à former un couple sous l'action duquel du plomb spongieux se dépose sur le support.

Dujardin forme ses plaques positives en électrolysant l'azotate de plomb alcalin ; il obtient ainsi un dépôt adhérent de peroxyde.

D'une façon générale, si avec ces procédés on réussit à produire sur la positive une couche suffisamment homogène et adhérente de matière active, il n'en est pas de même à la négative, où le plomb se dépose très mal sous la forme spongieuse.

1. *Lumière électrique*, t. XLV, p. 232.

2. Note à l'Académie des Sciences, 28 août 1882.

3. *Les Accumulateurs électriques Loppé*, p. 94.

CHAPITRE XIV

ÉTUDE DES ACCUMULATEURS AUTRES QUE LE COUPLE RÉVERSIBLE PEROXYDE DE PLOMB-ACIDE SULFURIQUE-PLOMB

Accumulateur au plomb avec sulfates alcalins comme électrolyte. — On a quelquefois proposé de remplacer l'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb par les sulfates alcalins : sulfate de potassium, de sodium ou d'ammonium.

Lorsqu'on opère ce remplacement, on n'obtient pas, comme certains auteurs l'ont prétendu, un fonctionnement semblable à celui de l'accumulateur ordinaire. L'élément ne se comporte comme ce dernier, et encore avec une capacité réduite, que lorsqu'on n'a pas complètement enlevé les portions d'acide sulfurique qui restent dans les pores de la matière active.

Ayant pris soin de débarrasser les plaques de toute trace d'acide, nous avons comparé les fonctionnements d'un même élément, d'abord dans l'acide sulfurique et ensuite dans le sulfate d'ammoniaque. L'acide employé était à la concentration 24° B., la dissolution de sulfate d'ammoniaque à 25° B. renfermait sensiblement la même quantité de SO^4 que l'acide. Les plaques étaient d'un type à pastille unique encadrée, de 3 millimètres d'épaisseur. Les courbes de la figure 150 indiquent les résultats obtenus : les courbes $e +$ se rapportent à la tension anodique et les courbes $e -$ à la tension cathodique, mesurées avec électrode supplémentaire en plomb spongieux. Les courbes de gauche sont relatives à la décharge, et celles de droite, à la charge suivante. On effectuait d'abord les essais I dans l'acide sulfurique, puis successivement les essais II et III dans le sulfate d'ammoniaque. Les régimes de décharge et de charge, qui étaient semblables, étaient, comme on voit, des régimes

lents (0,63 ampère par décimètre carré de surface totale active).

Les courbes de la première décharge I sont celles qui ont été étudiées dans les chapitres précédents ; elles montrent la capacité limitée par la positive. Dans le sulfate d'ammoniaque, le fonctionnement est tout à fait différent, et si, au début, la tension aux bornes (diffé-

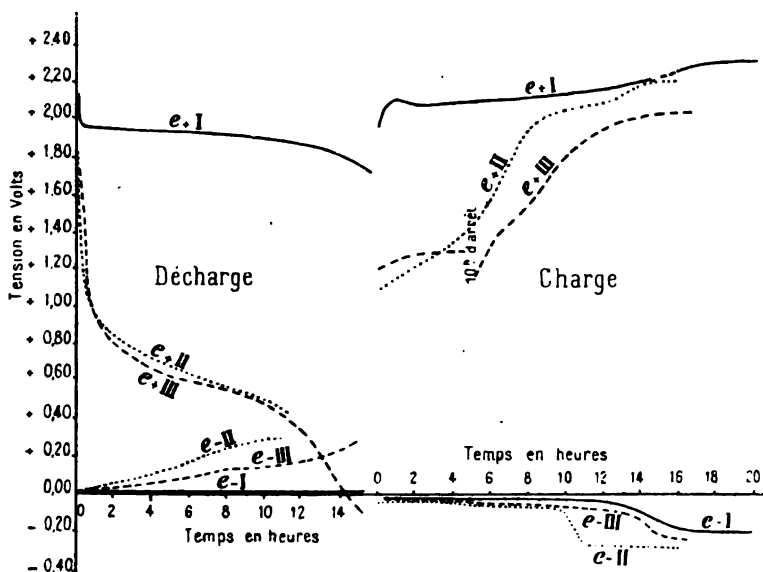


FIG. 150. — Fonctionnement comparatif d'un élément avec acide sulfurique et avec sulfate alcalin.

rences entre $e +$ et $e -$) est voisine de celle donnée par l'acide, elle s'en éloigne très rapidement pour tomber à 0,80 volt environ, puis plus lentement ensuite jusqu'à 0.

Comme on peut le constater d'après la figure, c'est la positive qui est la cause principale de cette différence ; le fonctionnement de la négative diffère relativement peu dans les deux cas. C'est que, pendant la décharge dans le sulfate d'ammoniaque, la négative seule se sulfate comme dans l'acide sulfurique, tandis qu'il se dégage de l'ammoniaque.

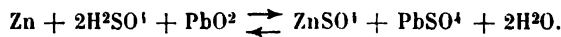
Le peroxyde de la positive se réduit seulement à l'état d'oxyde inférieur dont une partie passant dans l'électrolyte se dépose à la charge suivante sous forme de plomb spongieux sur la négative, pendant qu'une autre partie, à l'état d'hydrate floconneux, se dépose au fond du bar (ce qui explique la dégradation rapide des plaques). Par suite de la sulfatation de la négative, avec dégagement d'ammo-

niaque, le liquide devient fortement basique pendant la décharge. A la charge suivante, le sulfate de plomb, qui se réduit en plombspongieux à la négative, libère de l'acide sulfurique qui se recombine à l'ammoniaque libre; mais, une partie de celle-ci s'étant dégagée dans l'atmosphère, le liquide redevient acide, et son acidité augmente d'une charge à la suivante. C'est pour cette raison qu'à la deuxième décharge (III) dans le sulfate d'ammoniaque, la courbe $e - III$ se rapproche de $e - I$, pendant que $e + III$ possède une partie initiale plus longtemps voisine de $e + I$ que $e + II$.

A la fin de la décharge, la force électromotrice dans le sulfate d'ammoniaque reste sensiblement constante à 0,85 volt aux bornes (0,86 à la positive et 0,01 à la négative), pendant qu'elle atteint 1,84 volt (1,84 à la positive, 0,00 à la négative) comme valeur constante à la fin de la charge.

Dans le cas où on emploie les sulfates de potassium ou de sodium, les bases n'étant pas volatiles, le liquide n'a plus de raison de devenir acide. Il tend même à devenir alcalin par suite de la petite quantité d'acide sulfurique qui reste combinée en sulfate de plomb à la négative ou dans le dépôt de matière au fond du bac.

Accumulateurs à électrolyte acide sulfurique. — 1° *Accumulateur peroxyde de plomb | acide sulfurique | zinc.* — Ce couple ne diffère de l'accumulateur ordinaire au plomb que par le remplacement, à la plaque négative, du plomb spongieux par le zinc. Les réactions chimiques qui se produisent pendant le fonctionnement sont semblables à celles de l'accumulateur au plomb et peuvent se traduire par l'équation :



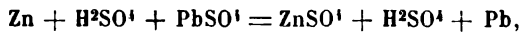
Tout ce que nous avons vu à propos de la théorie de l'accumulateur au plomb s'applique ici pour la positive; le fonctionnement de la négative est essentiellement différent, car le sulfate de zinc formé se dissout alors que le sulfate de plomb était insoluble.

La force électromotrice est plus élevée d'environ 0,5 volt, grâce au plus grand dégagement de chaleur de sulfatation du zinc par rapport au plomb.

Au début de la décharge, la courbe de force électromotrice présente un coup de fouet avec des valeurs de 2,8 à 2,5 volts; pendant la partie stable qui vient ensuite, la force électromotrice se maintient à une valeur comprise entre 2,4 et 2,3 volts. Le crochet se

produit alors, annonçant la fin de la décharge utilisable. Cependant, si on continue la décharge, on constate que la courbe, après le crochet, ne tombe pas à 0, mais qu'elle se maintient pendant très longtemps à une force électromotrice 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.

Pendant la décharge utilisable, les réactions sont bien données par l'équation ci-dessus. Mais, si on suppose qu'à la fin de cette décharge, la positive étant épuisée, il y a encore un excès de zinc, un nouveau couple peut entrer 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 :



de telle sorte que la positive, complètement déchargée, passe à l'état de plomb spongieux.

En outre de l'augmentation de la force électromotrice, l'accumulateur au zinc donne sur celui au plomb l'avantage d'une plus grande capacité spécifique, car l'équivalent électrochimique du zinc est très inférieur à celui du plomb. Ainsi, tandis qu'il faut théoriquement 3^{rs},86 de plomb par ampère-heure, il suffit d'engager 1^{er},21 de zinc pour produire la même quantité d'électricité. Si on joint à cela que 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, théoriquement, de poids très inférieur à celles en plomb.

Ces deux premiers avantages se traduisent finalement par une augmentation de l'énergie spécifique, point très appréciable dans les accumulateurs.

Le rapport des forces électromotrices moyennes, en décharge et en charge, ce que E. Reynier appelle le coefficient de baisse, est un peu supérieur dans le cas de l'élément au zinc, pour les mêmes raisons qui ont été expliquées précédemment à propos de l'augmentation de ce même coefficient avec la concentration de l'acide dans le cas de l'accumulateur au plomb. Dans les conditions les plus favorables, E. Reynier¹ a trouvé pour ce coefficient la valeur 0,95 pour l'accumulateur au plomb et 0,983 pour celui au zinc.

1. *Piles électriques et Accumulateurs*, p. 122.

Malheureusement ces avantages très réels sont 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. On a bien essayé de remédier à cet inconvénient par l'amalgamation; mais outre que les actions locales, quoique réduites, sont encore importantes, il est assez difficile et compliqué d'amalgamer uniformément des dépôts de zinc sans cesse renouvelés.

Un autre inconvénient très grave provient de la dissolution du métal actif pendant la décharge. La charge ramène celui-ci sur la cathode, sous forme de dépôt électrolytique. Or, on le sait, un dépôt électrolytique exige des conditions qui sont en général incompatibles avec les nécessités des charges pratiques.

Il se produit alors pendant la charge un dépôt plus ou moins régulier du métal, et tandis qu'en certains points la couche peut être suffisamment épaisse pour venir toucher l'anode, en d'autres points elle est insuffisante. Il arrive même fatalement qu'une adhérence imparfaite provoque la chute de métal au fond de l'élément; cette quantité de métal ainsi éliminé des réactions n'y entre plus que grâce à son attaque directe par l'électrolyte, d'où perte importante d'énergie.

Parmi les éléments à zinc amalgamé, citons ceux de Reynier, de d'Arsonval et Carpentier, de Bailly, de Tamine, etc.

Récemment Oscar Gabran (*Elektrotechnische Zeitschrift*, t. XXIII, p. 371; 26 juin 1902) dit avoir obtenu d'assez bons résultats en prenant comme support du dépôt de zinc des lames de cuivre amalgamé en communication permanente avec un excès de mercure.

Nothomb et Schaeffer (Brevet français 313493, du 14 août 1901) ont pris comme électrode négative le vase même de l'élément constitué par du cuivre rouge amalgamé et au fond duquel est disposée une couche de mercure.

2° *Accumulateur peroxyde de plomb | acide sulfurique | cadmium.*— En vue de diminuer l'attaque de la cathode à circuit ouvert, Commelin et Finot ont remplacé le zinc par le cadmium. Ils constituent leur accumulateur d'une positive ordinaire au peroxyde, et d'une négative en feuille mince de plomb amalgamé comme support du cadmium. L'électrolyte est une solution de sulfate de cadmium additionnée de 10 0/0 d'acide sulfurique. Les réactions qui se produisent en charge et en décharge sont exactement les mêmes que pour l'élément précédent au zinc, et le sulfate de cadmium formé se dissout dans l'électrolyte. La force électromotrice, plus faible que celle obtenue

nue avec le zinc, est cependant supérieure à celle que donne l'accumulateur au plomb; elle atteint environ 2,30 volts.

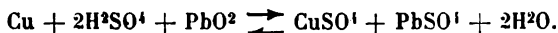
Comparé à l'élément au plomb, l'accumulateur au cadmium présente les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que celui au zinc. Les actions locales provenant de l'action chimique de l'acide sur la cathode sont un peu diminuées, mais sont encore importantes.

Se rattachant aux deux couples précédents, l'élément Werner¹ a son électrolyte constitué par une solution de sulfate de zinc, de sulfate de cadmium et de sulfate de magnésium. Par ce mélange, l'avantage obtenu est une meilleure adhérence du dépôt métallique sur la cathode; l'addition du sulfate de magnésium permet d'obtenir une bonne peroxydation de la positive, tout en employant des solutions concentrées de sulfates de zinc et de cadmium, conditions nécessaires pour assurer une adhérence suffisante.

Le fonctionnement et la critique de cet élément sont exactement les mêmes que dans le cas des accumulateurs à cathodes de zinc ou de cadmium.

3° *Accumulateur peroxyde de plomb | acide sulfurique | cuivre.*
— Lorsqu'on remplace dans l'accumulateur ordinaire la cathode en plomb spongieux par une cathode en cuivre, on obtient un couple réversible de force électromotrice de 1,2 à 1,3 volt, inférieure de plus de 0,5 volt à celle de l'élément au plomb, par suite du dégagement de chaleur dû à la sulfatation du cuivre, qui est plus faible que celui qui correspond à la sulfatation du plomb.

Pendant la décharge de ce couple, on constate d'abord, comme dans l'élément au plomb et dans le précédent, la période appelée coup de fouet pendant laquelle la force électromotrice tombe d'une valeur élevée (1,5 volt à 1,8 volt) à la valeur normale 1,25 volt. La plus grande partie de la courbe se tient ensuite aux environs de cette valeur, qui correspond aux réactions ordinaires exprimées par l'équation :



Après épuisement, la courbe fait un crochet et tombe rapidement à 0.

Au point de vue de la capacité spécifique, cet élément est plus avantageux que l'accumulateur au plomb, puisqu'il suffit de 1^{er},18 de cuivre pour produire 1 ampère-heure, tandis qu'il faut 3^{er},86 de plomb.

1. *Éclairage électrique*, t. XV, p. 242.

En revanche, sa force électromotrice est beaucoup plus faible que celle de l'accumulateur au plomb ; ses actions locales, dues à l'attaque directe du cuivre par l'acide sulfurique, sont aussi supérieures à celles de ce dernier élément, quoique bien inférieures à celles de l'élément au zinc. Comme ce dernier, il présente en outre tous les inconvénients provoqués par la dissolution du métal de la cathode à la décharge.

Enfin, même à égalité de rendement en quantité, il présente sur l'accumulateur au plomb l'inconvénient d'un plus faible rendement en énergie, son coefficient de baisse étant plus faible. C'est ainsi que E. Reynier ¹ trouvait pour ce coefficient la valeur 0,87 dans les conditions les plus favorables, tandis qu'il obtenait 0,95 avec l'accumulateur au plomb.

G. Darrieus ² a également étudié l'accumulateur au cuivre, dont il constituait la négative par réduction à l'état de cuivre spongieux du

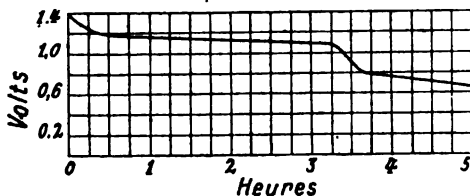


FIG. 151. — Courbe de décharge de l'accumulateur au cuivre.

chlorure cuivreux empâté sur un support et placé en contact, dans l'eau, avec deux lames de zinc. Il a constaté aussi une force électromotrice (1,93 volt) très élevée au début, et a obtenu

comme courbe de décharge dans l'acide à 25° B. celle représentée par la figure 151, qui montre au début une baisse rapide de 1,4 à 1,2 volt. D'après G. Darrieus, la période constante correspondrait non pas à la force électromotrice 1,25 volt obtenue avec le cuivre ordinaire, mais à la valeur 1,68 volt, la différence 1,68 — 1,25 = 0,43 volt étant imputée par cet auteur à la nature du cuivre spongieux, qui serait un état allotropique du cuivre ordinaire ³.

Pendant la période du coup de fouet, cet auteur a trouvé qu'il n'y a pas attaque du cuivre et que c'est l'hydrogène qui est brûlé. Un échantillon de 2^{sr},300 de cuivre négatif prélevé sous l'eau, de façon à éviter le contact avec l'air, a, en effet, dégagé à une tem-

1. *Piles électriques et Accumulateurs*, p. 122.

2. *Eclairage électrique*, t. XIV, p. 501.

3. Cependant nous n'avons jamais constaté que des différences de potentiel excessivement faibles entre le cuivre ordinaire et le cuivre électrolysé du sulfate, comme cela a lieu dans cet accumulateur.

pérature voisine de l'ébullition un volume de 2 centimètres cubes d'hydrogène.

4° *Accumulateur peroxyde de plomb | acide sulfurique | antimoine.*
— G. Darrieus ¹ a étudié le couple réversible antimoine spongieux | acide sulfurique | peroxyde de plomb. Il obtenait l'électrode négative en coulant des pastilles de l'oxyde Sb^2O^3 , pastilles qui étaient réduites ensuite par le courant en antimoine spongieux.

La négative de l'accumulateur étant constituée par une plaque en antimoine spongieux, on trouve comme force électromotrice 2,03 volts aussitôt après la rupture du courant de charge. Après une heure de repos, elle atteint encore 1,74 volt, puis baisse jusqu'à la valeur constante 1,64 volt.

Cette valeur élevée de la force électromotrice initiale est attribuée par G. Darrieus au couple acide persulfurique | hydrogène.

Si on mesure la force électromotrice du couple Pbspongieux | Sb spongieux, on trouve 0,34 volt, valeur qui, ajoutée à 1,64 volt, donne bien la force électromotrice 1,98 volt de l'accumulateur ordinaire.

L'allure de la décharge pour la négative en antimoine est représentée par la courbe figure 152. Au-dessous de 1,20 volt, la différence de potentiel baisse rapidement.

La courbe figure 153 donne l'allure de la charge; on voit qu'elle est

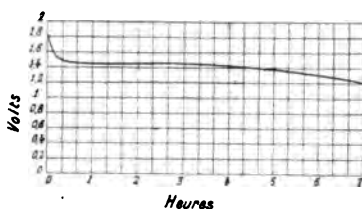


FIG. 152. — Courbe de décharge de l'accumulateur à l'antimoine.

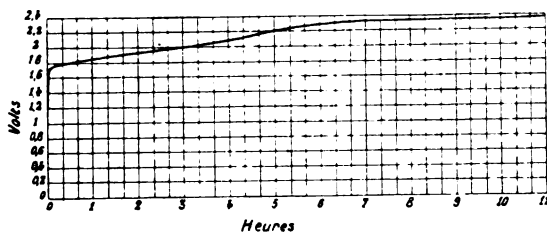


FIG. 153. — Courbe de charge de l'accumulateur à l'antimoine.

identique à celle de l'accumulateur au plomb. Le dégagement gazeux à la négative n'apparaît que dans la seconde partie de la courbe.

1. *Éclairage électrique*, t. XIV, p. 555; 1898.

La décharge se rapporte à une négative de 1 décimètre carré de surface (sur un côté), dont les pastilles d'antimoine spongieux sont supportées par un quadrillage en plomb recouvert d'une matière isolante. Cette plaque, montée entre deux positives en peroxyde de plomb, est déchargée dans l'acide à 35° B. sur une résistance extérieure de 1,08 ohm.

La courbe de charge correspond à l'intensité 1 ampère.

Analysant la matière négative à la fin de la décharge, G. Darrius trouva que celle-ci ne renferme pas trace d'acide sulfurique et qu'elle est soluble en partie, sans dégagement d'hydrogène, dans l'acide chlorhydrique étendu. Il en conclut que l'antimoine ne fait que s'oxyder pendant la décharge, à l'état de sous-oxyde, et qu'il ne se sulfate pas¹.

L'énergie spécifique obtenue était un peu supérieure à celle donnée par l'élément au plomb².

D'après cet auteur, l'antimoine spongieux présenterait sur le plomb spongieux l'avantage de la non-sulfatation à circuit ouvert, une négative en antimoine spongieux, déchargée, ne se sulfatant pas au contact de l'acide sulfurique.

Cependant ce couple donne un rendement en énergie notablement inférieur à celui de l'accumulateur au plomb. C'est ainsi que, pour une tension moyenne de charge très voisine, G. Darrius trouvait à la décharge 1,43 volt pour l'antimoine et 1,90 volt pour le plomb, comme tension moyenne. D'où il résulterait que le coefficient de baisse, et par suite le rendement en énergie, serait seulement, pour le couple à antimoine, les $\frac{1,43}{1,90} = 0,76$ de celui de l'accumulateur au plomb³.

Nous ajouterons que l'antimoine présente les inconvénients des cathodes partiellement solubles ; nous avons reconnu que cette solubi-

1. C'est un des arguments que donne G. Darrius contre la théorie de la double sulfatation.

2. G. Darrius a obtenu, avec un élément à 5 plaques 100 × 190 millimètres (dont 3 négatives en antimoine), une capacité de 59 ampères-heures à une intensité moyenne de 1,75 ampère et avec une différence de potentiel moyenne de 1,45 volt, soit une énergie de 85,5 watts-heures, tandis qu'il ne trouvait que 36 ampères-heures sous 1,92 volt, soit 69,1 watts-heures pour l'élément au plomb correspondant.

3. Il est probable qu'on peut obtenir un rapport supérieur ; mais il ne faut pas oublier que G. Darrius faisait usage d'un quadrillage en plomb comme support de l'antimoine spongieux, ce qui a évidemment pour conséquence d'élever la tension fin charge et, par suite, la tension moyenne de charge, d'où diminution du coefficient de baisse.

lité est suffisante pour qu'après un petit nombre de décharges la négative se recouvre d'une couche très volumineuse d'antimoine électrolysé, en même temps qu'une partie de celui-ci tombe au fond du vase et est éliminée des réactions.

Ces inconvénients suffisent à rendre inutilisable ce couple réversible.

5° *Accumulateur peroxyde de plomb | acide sulfurique | bismuth.* — D'après G. Darrieus¹, le couple bismuth | acide sulfurique | peroxyde de plomb se comporterait comme le précédent. Avec du bismuth spongieux obtenu en attaquant par l'acide chlorhydrique un alliage de bismuth et d'étain, ce dernier seul se dissolvant, on obtient une force électromotrice de 2,26 volts à la fin de la charge; cette force électromotrice tombe rapidement à 2,05 volts.

En décharge, la période normale correspond à la force électromotrice 1,65 volt, et la tension moyenne aux bornes, à 1,42 volt. D'après G. Darrieus, le bismuth passerait simplement à l'état d'oxydure, à la fin de la décharge, et ne se sulfaterait pas.

Toutes les conclusions relatives aux inconvénients et avantages de ce couple sont les mêmes que celles ci-dessus exposées pour l'antimoine.

6° *Accumulateur peroxyde de plomb | acide sulfurique | argent.* — On peut constituer un couple réversible en remplaçant dans l'accumulateur au plomb la plaque négative par une cathode en argent réduit. Une telle cathode peut être obtenue facilement en empâtant un support d'argent de chlorure d'argent et en réduisant ensuite celui-ci à l'aide du zinc. On sait que, lorsqu'on ferme le circuit d'un couple chlorure d'argent-zinc, le dépolarisant, qui est ici le chlorure d'argent, se réduit en argent métallique. Ce couple a une force électromotrice de 1,02 volt, lorsque l'électrolyte est constitué par une dissolution étendue (10° B.) de chlorure de zinc.

Après réduction, la cathode d'argent, soigneusement débarrassée des dernières traces de chlorure de zinc, peut former, en regard d'une anode en peroxyde de plomb, dans une dissolution d'acide sulfurique, un couple réversible.

La figure 154 montre quelle est l'allure des courbes de décharge et de charge d'un tel couple, d'après nos déterminations. Les courbes *ab* et *cd* se rapportent à la tension aux bornes; les courbes *a'b'* et *c'd'* indiquent les variations de la tension cathodique en utilisant

1. *Éclairage électrique*, t. XIV, p. 560.

comme électrode supplémentaire le plomb spongieux. La concentration de l'acide sulfurique était égale à 29° B. fin charge; il y avait d'ailleurs grand excès d'acide, et la positive PbO_2 , de dimensions très

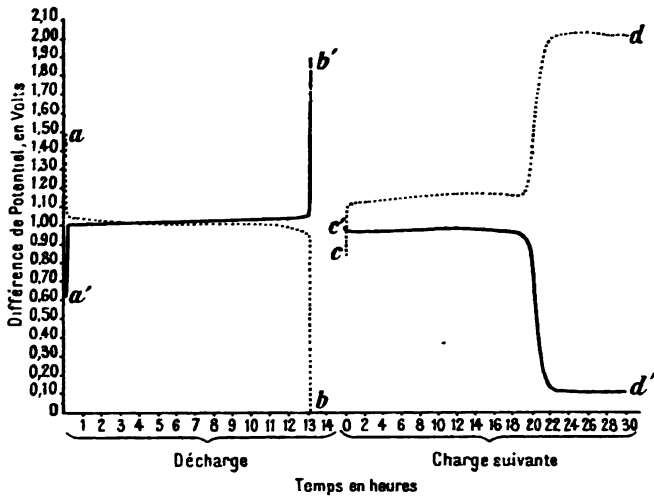


FIG. 154. — Courbes de décharge et de charge de l'accumulateur à l'argent.

supérieures à la négative, avait une capacité beaucoup plus élevée. L'argent réduit travaillait sous une épaisseur de 4 millimètres; la densité de courant de décharge était égale à 0,93 ampère par décimètre carré de surface active de matière négative; celle de charge avait une valeur moitié de celle-ci.

La force électromotrice, un peu supérieure à 1,50 volt au début de la décharge, baisse rapidement jusque 1,05 volt, puis plus lentement pendant la partie stable de la décharge, jusque 0,97 volt, point où survient le crochet brusque de la courbe. Comme on peut le constater d'après la courbe $a'b'$, c'est la cathode qui cause ici la partie initiale instable que l'on peut attribuer à la présence de l'hydrogène occlus. Ce phénomène prend, dans le cas de l'argent, une importance plus considérable qu'avec le plomb. A part cette portion initiale de décharge, les courbes de tension cathodique sont absolument comparables à celles que donne la cathode en plomb spongieux, à condition de tenir compte de la différence des ordonnées égales à la valeur du couple plomb | acide sulfurique | argent, soit 1,00 volt environ. La fin de la charge est également marquée par une baisse

brusque de la tension jusqu'à une valeur constante qui correspond au dégagement de l'hydrogène. La différence $0,95 - 0,10 = 0,85$ volt entre les deux parties constantes de la courbe de charge est beaucoup plus grande que dans le cas de la cathode en plomb ; c'est là, comme on l'a vu déjà, une cause d'infériorité au point de vue du rendement en énergie, par suite de l'élévation qui en résulte pour la tension moyenne de charge.

Les actions chimiques à la décharge sont identiques à celles de la cathode en plomb, avec cette différence que l'électrolyte s'enrichit d'une façon notable de sulfate d'argent, ce sel étant partiellement soluble. C'est peut-être en partie à cette circonstance que l'on doit d'avoir un coefficient d'utilisation de la matière active négative beaucoup plus élevé qu'avec le plomb spongieux. C'est ainsi qu'au régime de décharge de trois heures représenté par la figure ci-dessus, nous avons pu obtenir 212,3 ampères-heures par kilogramme de matière active négative, ce qui correspond à $4^{\text{sr}},71$ d'argent par ampère-heure. Comme il faut théoriquement $4^{\text{sr}},025$ d'argent par ampère-heure, le coefficient d'utilisation de la matière négative atteint donc ici :

$$\frac{4,025}{4,71} = 0,855.$$

Au point de vue pratique, il n'y a pas à songer à l'utilisation de ce couple à cause du prix excessif de l'argent. En outre, la solubilité du sulfate d'argent est loin d'être négligeable ; de sorte que c'est un véritable dépôt électrolytique d'argent que l'on opère à la fin de la charge. On se trouve donc dans les mêmes conditions que dans le cas du zinc. Il est vrai que les actions locales sont ici bien moindres, l'argent s'attaquant excessivement peu dans l'acide sulfurique étendu. Pendant le fonctionnement de l'élément à cathode d'argent, on constate qu'après un certain temps de décharge une certaine quantité de sulfate d'argent dissous dans l'électrolyte se dépose en cristaux au fond de l'élément. A la charge suivante, la redissolution de celui-ci n'est pas complète, et c'est ce qui explique que, dans la figure ci-dessus, tandis que théoriquement la fin de la charge n'aurait dû apparaître que vers la vingt-septième heure, en pratique l'hydrogène se dégage depuis la vingt et unième. Ce phénomène est, en outre, cause de la désagrégation de la négative ainsi que de la diminution de sa capacité.

7° *Accumulateur acide antimonique | acide sulfurique | plomb*

spongieux. — G. Darrieus¹ a constitué un accumulateur en remplaçant, dans l'élément ordinaire au plomb, la plaque de peroxyde par une anode en acide antimonique obtenu en chargeant en positive, dans l'eau acidulée sulfurique, une plaque en antimoine spongieux. La force électromotrice de ce couple a été trouvée égale à 0,72 volt.

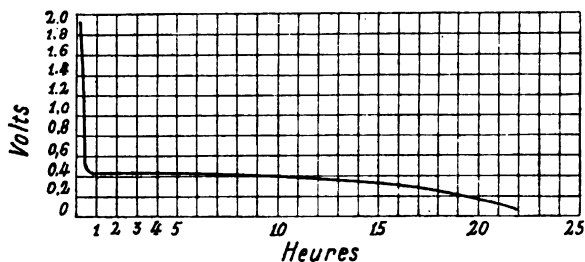


FIG. 153. — Courbe de décharge de l'accumulateur à l'acide antimonique.

Pendant la décharge, la négative en plomb spongieux se sulfate comme dans l'accumulateur au plomb. La positive, d'après Darrieus, se réduirait et passerait seulement de l'état d'acide antimonique à celui d'oxyde antimonieux.

En étudiant la courbe de décharge, on trouve l'allure donnée par la figure 153².

La courbe indique, comme on le voit, un coup de fouet très prononcé suivi de la partie la plus importante de la décharge et qui correspond aux actions chimiques ci-dessus mentionnées.

Cet élément, qui n'a jamais été employé pratiquement par suite de sa faible force électromotrice, de son mauvais rendement en énergie et aussi par suite de la solubilité partielle des oxydes d'antimoine dont le métal s'électrolyse alors à la cathode, cet élément, disons-nous, n'a servi à G. Darrieus que pour ses conclusions théoriques relatives à l'état allotropique du plomb spongieux³.

1. *Éclairage électrique*, t. XIV, p. 500.

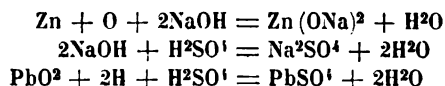
2. Cette courbe se rapporte à un élément composé d'une plaque positive de 1 décimètre carré, en acide antimonique, et de deux négatives en plomb spongieux, déchargeant sur une résistance fixe de 1,3 ohm, avec une concentration d'acide de 35° B.

3. Cet auteur déduit en effet des données thermochimiques les valeurs suivantes :

Chaleur de formation d'un équivalent de sulfate de plomb.....	+ 36.200 C.
Décomposition de l'acide antimonique et réduction en oxyde antimonieux.....	- 30.700 C.
Différence.....	+ 5.500 C.

Accumulateurs à deux liquides. — *Accumulateur peroxyde de plomb | acide sulfurique | soude | zinc.* — H. Lake¹ a proposé de constituer un accumulateur à deux liquides séparés par un cloisonnement; au pôle négatif, la cathode en zinc plonge dans une dissolution de soude caustique; au pôle positif, l'anode en peroxyde de plomb plonge dans une solution d'acide sulfurique dilué.

Les réactions chimiques seraient d'après cet auteur :



et le dégagement total de chaleur serait égal à 164,6 C., de telle sorte que, par application de la loi de Thomson, la force électromotrice calculée serait égale à $\frac{164,6}{2 \cdot 23} = 3,57$ volts, valeur voisine de la force électromotrice mesurée, 3,2 à 3,3 volts.

Comme inconvénients d'un tel couple, signalons, en outre des défauts inhérents au fonctionnement des cathodes solubles, l'action locale par attaque du zinc à circuit ouvert et aussi la présence d'un cloisonnement, qui augmente non seulement le poids, mais surtout l'encombrement et la résistance intérieure; un tel cloisonnement résistant à l'action prolongée des alcalis est d'ailleurs très difficile à trouver.

d'où il résulte pour la force électromotrice, d'après la loi de Thomson :

$$\frac{5500}{23091} = 0,24 \text{ volt.}$$

En y ajoutant 0,46 volt, représentant, d'après lui, la différence de chaleur de combinaison du plomb spongieux et du plomb ordinaire, il trouve ainsi 0,70 volt, valeur qui se rapproche de celle (0,72) mesurée.

D'après les chiffres de Berthelot (*Annuaire du Bureau des Longitudes*), il nous semble cependant que, en supposant les réactions ci-dessus, il faudrait écrire en notation équivalente :

Chaleur de formation d'un équivalent de sulfate de plomb.....	+ 36.200 C.
Décomposition de l'acide antimonique et réduction en oxyde antimonieux..	— 15.350 C.
Différence.....	+ 20.850 C.

d'où il résulterait pour la force électromotrice calculée d'après la loi de Thomson :

$$\frac{20850}{23091} = 0,90 \text{ volt.}$$

1. Brevet anglais 7259, du 2 avril 1896; *Éclairage électrique*, t. XII, p. 211.

Accumulateurs à gaz. — On sait que Grove a constitué 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 recombinaient et il se reforme de l'eau. Mais les quantités de gaz absorbées par les électrodes, ou en dissolution dans l'eau, étant ici très faibles, la pile ne produisait que des quantités d'électricité insignifiantes.

En 1881, J. Rouse¹ a décrit une série de combinaisons utilisant les phénomènes d'occlusion. Il employait d'abord une plaque négative en palladium et une positive en peroxyde de plomb. Le palladium absorbe environ 1.000 fois son volume d'hydrogène, de sorte que 1 centimètre cube absorbe 0^{sr},0896 de ce gaz. Comme 1 ampère-heure sépare 0^{sr},037 d'hydrogène, il suffit donc de 1 centimètre cube de palladium pour obtenir 2,4 ampères-heures; c'est-à-dire que, sous une tension de 2 volts, 12 grammes de palladium peuvent donner 4.8 watts-heures. Avec le platine absorbant 1.000 fois son volume d'oxygène, il faut environ 25 grammes de métal pour produire 2,4 ampères-heures.

Comme deuxième combinaison, Rouse utilisait le fer en présence des alcalis. D'un poids spécifique égal à 7,8, le fer occlut plus de 200 fois son volume d'hydrogène. Dans ces conditions, 1 centimètre cube de fer absorbe 0^{sr},0177 d'hydrogène, et il suffit de 16 grammes de fer par ampère-heure. Avec une plaque positive en platine d'un poids de 10 grammes par ampère-heure, on trouve ici un poids total de plaques de 26 grammes pour produire 2 watts-heures. Par kilogramme de plaques on obtient donc 80 watts-heures, soit encore 40 watts-heures par kilogramme d'élément.

Les électrodes qui servent à l'occlusion des gaz se détériorent facilement. D'autre part, de tels éléments présentent des phénomènes de variation de force électromotrice à circuit ouvert comparables à ceux des accumulateurs au plomb. J. Rabinowicz² explique de la façon suivante ces différents phénomènes :

On sait qu'entre deux corps existe une force d'attraction proportionnelle à leur masse et inversement proportionnelle au carré de leur distance. Cette loi est valable pour les molécules d'un même corps; ces molécules ne sont pas en contact, mais séparées par ce qu'on appelle les espaces intermoléculaires. Si on introduit des

1. *Elektrochemische Zeitschrift*, t. IX, p. 95.

2. *Elektrochemische Zeitschrift*, t. IX, p. 95; — *Éclairage électrique*, t. XXXIII, p. 176: 1^{er} novembre 1902.

molécules d'hydrogène dans ces espaces intermoléculaires, les forces d'attraction entre les molécules d'hydrogène et les molécules de métal sont souvent plus grandes que celles qui existent pour les molécules de métal entre elles; ces dernières nous sont données approximativement par la résistance mécanique du corps. On peut en conclure que les forces d'attraction de l'hydrogène suffisent pour que celui-ci prenne la forme fluide dans le métal.

Lorsqu'une partie de cet hydrogène est oxydé avec production d'eau, il se produit un dégagement de chaleur que l'hydrogène fluide

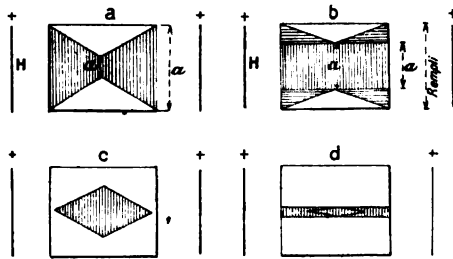


FIG. 156, 157, 158 et 159. — Schéma de la répartition de l'hydrogène sur une plaque de palladium.

restant porte sur sa température critique; il en résulte un écartement des molécules métalliques, ce qui explique la dégradation de l'électrode. Il importe donc, pour faciliter l'introduction de l'hydrogène, d'éloigner les molécules métalliques entre elles, c'est-à-dire de choisir des métaux dans un état de grande division, comme l'éponge de platine.

D'un autre côté, si on considère la répartition de l'hydrogène dans la plaque de palladium, par exemple, on trouve que la quantité de celui-ci est plus grande sur les surfaces en regard des positives. La figure 156 représente la répartition à la fin de la charge, c'est-à-dire quand la couche superficielle est devenue telle qu'il ne peut y avoir absorption d'hydrogène. En laissant ensuite en repos, la répartition s'égalise et prend alors l'aspect de la figure 157. La plaque redevient alors capable d'absorber à nouveau de l'hydrogène, et sa capacité augmente; elle agit donc comme si elle s'était en partie déchargée pendant le repos.

A la fin de la décharge, la répartition prend évidemment la forme donnée par la figure 158. A ce moment, le repos agit aussi en égalisant l'hydrogène selon la figure 159, et la plaque peut encore décharger. Ainsi s'explique également ce fait que la capacité croît avec le

temps de décharge. A l'état de fine division, les métaux donnent des courbes de décharges et de charges beaucoup plus uniformes, parce que le frottement entre les molécules métalliques et les molécules gazeuses est moindre, ce qui rend celles-ci plus mobiles.

Cailletet et Colardeau¹ ont étudié le phénomène de la condensation des gaz par les métaux de la famille du platine, en vue de l'amélioration de la pile réversible à gaz. Ils ont constaté que, si on prend des électrodes composées de 6 à 7 grammes de mousse de platine enfermée dans un petit sac de soie et reliée à une tige de platine amenant le courant, et qu'on charge à 1 ampère jusqu'à franc dégagement gazeux, soit environ trente secondes, on trouve à la décharge une force électromotrice initiale de 1,8 volt.

La résistance extérieure étant 2 ohms, le courant reste constant pendant un temps très court, puis diminue et s'annule après dix secondes.

A la pression de 15 atmosphères, la force électromotrice initiale est la même ; mais le courant ne s'annule qu'après deux minutes.

A partir de 50 atmosphères, il y a d'abord descente rapide, puis léger relèvement, et le courant reste constant à 0,5 ampère pendant un temps assez long, après quoi il descend plus lentement que précédemment.

A la pression de 600 atmosphères, le courant peut être maintenu à 0,6 ampère pendant quarante minutes.

Le rendement en ampères-heures est très élevé et peut atteindre 0,95 à 0,98, si on opère la décharge immédiatement après la charge.

Les deux électrodes n'absorbent pas des quantités équivalentes d'oxygène et d'hydrogène. L'électrode négative doit peser trois fois plus que l'électrode positive.

Dans ces conditions, on obtient alors une capacité spécifique de 56 ampères-heures par kilogramme de platine avec une intensité spécifique constante de 100 ampères par kilogramme de platine. Ces chiffres sont très supérieurs à ceux obtenus avec le plomb.

Parmi les autres métaux de la famille du platine, l'iridium fournit des résultats très voisins de ceux du platine.

Le ruthénium s'attaque légèrement dans l'acide sulfurique étendu et brunit au positif. L'allure générale est la même pour toutes les pressions, mais il n'y a pas ici de partie vraiment rectiligne.

Le palladium fournit les résultats les plus intéressants : c'est ainsi

1. *Éclairage électrique*, t. I, p. 372.

que la capacité par kilogramme de mousse peut atteindre sous pression 176 ampères-heures.

Pour la saturation des électrodes, on doit prendre ici un poids 2 pour l'électrode positive et 1 pour l'électrode négative, rapport en sens inverse de celui du platine. Le palladium absorbe 2.400 fois son volume d'hydrogène, et 600 fois son volume d'oxygène.

La mousse d'or, obtenue par réduction du chlorure par l'acide sulfureux, donne des résultats analogues à ceux du platine.

Avec l'argent, le mercure, l'étain, le nickel, le cobalt, on ne retrouve plus les mêmes phénomènes ; il y a dissolution, et la pression n'a plus d'influence.

Avec le charbon, la force électromotrice est 1 volt à basse pression et ne varie pas beaucoup avec celle-ci. Mais il y a ici aussi action chimique, et l'oxygène passe presque entièrement à l'état d'acide carbonique.

Malgré les résultats très intéressants obtenus notamment avec le palladium, la pile réversible à gaz n'est pas encore entrée dans le domaine industriel, pour des raisons multiples. D'abord l'avantage de la légèreté sur l'accumulateur au plomb diminue lorsque au lieu de considérer la capacité spécifique on considère l'énergie spécifique, car en effet, tandis que l'accumulateur au plomb donne une tension moyenne de 1,9 à 2,0 volts à la décharge, on ne doit compter ici que 1,2 à 1,3 volt. Cet avantage doit diminuer plus considérablement encore, si on rapporte l'énergie spécifique non pas au kilogramme d'électrodes, mais au kilogramme de poids total, par suite des dimensions que doit avoir le récipient dans le cas de l'accumulateur à gaz sous forte pression.

Au point de vue de la réversibilité, cet accumulateur est, d'autre part, très inférieur à l'élément au plomb. La 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, qui correspond à la force électromotrice 1,5 volt due à la recombinaison en eau des deux gaz hydrogène et oxygène. Il en résulte pour le coefficient de baisse une valeur qui ne dépasse pas 0,6. Dans ces conditions, même en supposant un rendement en quantité voisin de 0,9, on voit que le rendement en énergie ne dépasse pas sensiblement 0,5.

Si on joint à ces inconvénients d'ordre technique le prix extraordinairement élevé des matières employées (le palladium valant environ 10.000 fois plus cher que le plomb), on comprendra que ce genre

d'accumulateur ne concurrence pas encore l'élément au plomb.

Quoique d'un principe un peu différent, l'accumulateur Commelin et Viau¹ peut être classé parmi les accumulateurs à gaz sous pression. Cet élément se compose en principe d'une cathode en cadmium (cadmium déposé sur un support en plomb antimonieux) et d'une anode constituée par un charbon creux et poreux en communication avec un récipient pouvant recevoir de l'oxygène sous pression (1 kilogramme par centimètre cube environ); l'électrolyte est de l'acide sulfurique.

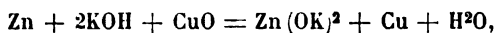
A la décharge, le cadmium forme du sulfate de cadmium qui se dissout, tandis qu'à l'électrode positive l'oxygène se combine à l'hydrogène en donnant de l'eau. A la charge se produisent les réactions inverses, et le cadmium, d'une part, et l'oxygène sous pression, d'autre part, sont régénérés. La force électromotrice du couple est égale à 1,5 volt.

Bien qu'il n'ait pas été publié de renseignements sur le fonctionnement de cet accumulateur, il est certain que son énergie spécifique est plus faible que celle de l'accumulateur au plomb; son rendement en énergie doit être également inférieur et ses actions locales plus grandes par suite de l'attaque du cadmium par l'acide sulfurique à circuit ouvert. Sa fabrication plus compliquée et son encombrement contribuent en outre à le rendre inférieur à tous points de vue à l'accumulateur au plomb.

Accumulateurs à électrolyte alcalin. — 1° *Accumulateur zinc | potasse | oxyde de cuivre.* — On connaît la pile de Lalande et Chaperon 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, comme le constatèrent de Lalande et Chaperon.

Nous ne décrivons pas ici les différents modèles d'accumulateurs basés sur ce couple et dont quelques-uns ont été quelque temps employés, sans succès d'ailleurs, dans des exploitations industrielles.

Dans le fonctionnement de la pile à l'oxyde de cuivre, les actions chimiques peuvent être représentées par l'équation :



et la force électromotrice est égale à 0,8 volt environ.

1. *Éclairage électrique*, t. XXIII, p. 452; 1900.

Cependant, lors de la charge de l'accumulateur ainsi constitué, on évite autant que possible de produire l'oxyde CuO noir pour s'arrêter à l'oxydure Cu²O rouge.

L'équation qui rend compte des réactions est alors la suivante :



Grâce aux faibles équivalents électrochimiques des substances employées, la capacité spécifique de ces éléments est très notablement supérieure à celle des accumulateurs au plomb¹. Cependant, par suite de la tension, qui est plus de deux fois inférieure à celle de ces derniers, l'énergie spécifique reste sensiblement la même dans les deux cas.

Ces accumulateurs ont comme grave inconvénient les actions locales énergiques : en premier lieu, l'attaque du zinc par l'électrolyte, attaque quel'on diminue par l'amalgamation ; en outre, un couple local s'exerce entre le zinc et une petite quantité de cuivre électrolysé sur celui-ci. Il a été en effet impossible de se soustraire à cet inconvénient par suite de la solubilité, faible il est vrai, mais suffisante, 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. L'oxyde CuO principalement possède une solubilité assez grande, et c'est pour cette raison qu'on essaie d'éviter, sans y parvenir complètement, sa formation. On doit même cloisonner et entourer 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 le zinc.

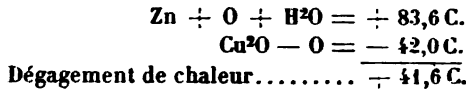
A cet inconvénient très grave de la solubilité partielle de l'anode, il faut ajouter aussi les inconvénients précédemment signalés de la solubilité du métal de la cathode.

Enfin, en ce qui concerne le rendement en énergie, le rapport des tensions moyennes en décharge et en charge est inférieur à celui donné par l'accumulateur au plomb, d'où rendement plus faible en énergie.

Les données thermochimiques permettent de calculer la force électromotrice. La loi de Thomson est en effet applicable, car on a

1. Un accumulateur Commelin-Desmazures-Bailhache, de ce système, donnait une capacité massique de 137 ampères-heures : kilogramme de plaques ou 41 ampères-heures : kilogramme de poids total d'élément au régime de 8^h 30'. La différence de potentiel moyenne était égale à 0,75 volt.

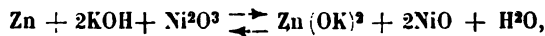
reconnu expérimentalement que la force électromotrice est à peu près indépendante de la température. On obtient ainsi :



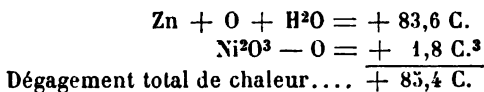
correspondant à $\frac{41,6}{2,23} = 0,9$ volt, valeur voisine de la force électromotrice mesurée. On remarquera en effet que la chaleur dégagée par l'oxydation du zinc n'est ici qu'approchée, car il n'a pas été tenu compte de la chaleur de dissolution ou de combinaison de l'hydroxyde de zinc dans la potasse ou la soude.

2° *Accumulateur zinc | potasse | oxyde de nickel*¹. — Le fonctionnement de ce couple réversible est identique au précédent ; seul, le dépolarisant est changé et le sesquioxyde de nickel a remplacé l'oxydure de cuivre. L'avantage de cette substitution résiderait dans ce fait, qui a été indiqué par Titus Ritter von Michalowski², que le sesquioxyde de nickel 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.

Si on traduit l'action réversible de ce couple par l'équation :



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



qui correspondrait à la force électromotrice $\frac{85,4}{2,23} = 1,84$ volt, d'après von Michalowski.

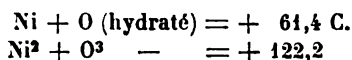
En prenant les données thermochimiques de l'*Annuaire du*

1. Dans le brevet français 261883, du 4 décembre 1896, Krieger a revendiqué l'emploi de ce couple, pour lequel il a trouvé, comme force électromotrice, 1,82 volt.

2. Brevet anglais 15370, du 26 juillet 1899 ; — *Éclairage électrique*, t. XXII, p. 415.

3. D'après St.-V. Laszczyński, *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. VII, p. 321.

Bureau des Longitudes, on trouve cependant que la réduction de Ni^2O^3 en NiO doit donner lieu non pas à un petit dégagement, mais à une petite absorption de chaleur. On a en effet, d'après ces chiffres :



il en résulterait pour la réduction de Ni^2O^3 en NiO une absorption de 0,6 C. Le dégagement total de chaleur du couple serait alors :

$$83,6 - 0,6 = 83 \text{ C.}$$

et la force électromotrice :

$$\frac{83}{2 \cdot 23} = 1,80 \text{ volt,}$$

valeur bien rapprochée de la précédente.

La précision des mesures thermochimiques n'étant pas suffisante, on peut dire que, si le sesquioxyde de nickel n'est pas endothermique, il est bien près de la neutralité, et qu'on peut pratiquement considérer que sa réduction à l'état d'oxyde se fait sans absorption ni dégagement de chaleur. C'est là évidemment un gros avantage sur l'oxydure de cuivre, dont la réduction en cuivre absorbe une notable quantité de chaleur.

Von Michalowski a trouvé comme force électromotrice par mesure directe la valeur 1,85 volt.

La courbe de la figure 160 montre, d'après Laszczynski ¹, l'allure de la décharge en une heure d'un accumulateur zinc | potasse | sesquioxyde de nickel composé de deux positives 150×150 milli-

mètres, pesant 710 grammes, et de trois négatives 150×150 milli-mètres, pesant 103 grammes. La décharge est effectuée ici à l'intensité 13 ampères. Pour une masse de 815 grammes d'électrodes, la capacité atteint donc 13 ampères-heures. Comme la tension

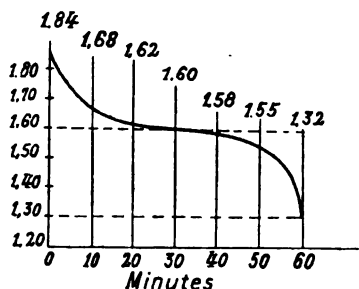


FIG. 160. — Courbe de décharge d'un accumulateur zinc-sesquioxyde de nickel.

1. *Éclairage électrique*, t. XXIX, p. 184.

moyenne est égale à 1,60 volt, on en déduit que l'énergie massique de cet élément s'élève à 29,4 watts-heures par kilogramme d'électrodes au régime d'une heure, valeur qui n'est pas supérieure à celle que l'on peut obtenir avec l'accumulateur au plomb.

Pour une décharge en deux heures, la tension moyenne atteint 1,65 volt ; elle monte à 1,70 volt pour celle en trois heures.

Quoique supérieure à l'accumulateur à oxyde de cuivre, 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), ce nouvel élément possède les inconvénients inhérents à l'emploi des cathodes solubles : irrégularité du dépôt électrolytique, courts-circuits, chutes de métal, etc.

Disons en outre que, dans ces deux accumulateurs, la quantité d'électrolyte doit être assez élevée, car la solubilité du zinc dans les alcalis n'est pas très grande ; c'est ainsi qu'au-dessus de 15 0/0 de zinc la solution commence à déposer des cristaux de zincate.

On peut être étonné du fait que l'élément au sesquioxyde de nickel ne donne pas une capacité spécifique plus élevée en comparaison de l'élément au plomb. En effet, à la cathode, il suffit d'une masse 1,2 de zinc par ampère-heure, tandis que, pour le plomb, on doit disposer de 3^{er},86. A l'anode, pour une même quantité d'oxygène (16 grammes) disponible, il faut théoriquement 163 grammes seulement de sesquioxyde de nickel, tandis que l'on doit avoir dans l'élément au plomb 239 grammes de peroxyde.

C'est qu'il y a à considérer ici le coefficient d'utilisation de la matière active. Dans le cas du sesquioxyde de nickel, la formation d'une matière active travaillant suffisamment en profondeur paraît assez difficile à réaliser. Les méthodes employées pour peroxyder le plomb ou pour constituer l'oxyde de cuivre sont inapplicables ici.

D'après Laszczynski, la formation Planté, par exemple, n'agit pas sur le nickel compact, mais seulement sur le nickel tellement poreux que sa durée et sa solidité en sont fortement compromises. T. R. von Michalowski¹ a expérimenté la formation Planté et n'a obtenu qu'une couche excessivement mince d'oxyde, même en employant du nickel très poreux. Une élévation de température jusqu'à 100° C. n'apportait aucune amélioration. En solution alcal-

1. *Centralblatt f. Accumulatoren- und Elementenkunde*, t. I, p. 300 ; — *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 45.

line, il obtenait plus rapidement une couche d'oxyde ; mais celle-ci n'était pas adhérente.

L'addition d'oxydants dans la solution hydratée ne favorise pas davantage la formation. L'échauffement de la plaque dans un courant d'air qui réussit à transformer le cuivre en oxyde n'amène pas l'oxydation des électrodes de nickel.

D'après l'auteur précédent, il est possible d'obtenir une oxydation du nickel en le chauffant, non dans l'air, mais dans l'oxygène pur ou encore dans l'air comprimé. On peut employer également tous les gaz capables de céder facilement leur oxygène. Il suffit de chauffer au-dessus de 30° pour avoir une bonne oxydation ; celle-ci d'ailleurs ne pénètre pas très profondément et laisse une partie du métal inattaqué comme conducteur. Les agents oxydants qui cèdent facilement leur oxygène entre 300 et 600° C., tels que nitrates et chlorates, conviennent également bien, et parmi eux le nitrate d'ammoniaque est tout désigné, puisqu'il ne laisse aucun résidu par échauffement. Pour l'emploi de celui-ci, on imbibe le nickel poreux avec le sel fondu, puis on chauffe avec précaution ; on répète plusieurs fois cette opération. On peut aussi oxyder avec l'oxygène naissant, en utilisant le nickel comme anode dans l'électrolyte fondu à une température de 300 à 600°. On obtient ainsi une couche dure et compacte d'oxyde de nickel.

Pour l'obtention du nickel poreux, von Michalowski¹ dépose par voie électrolytique le nickel de ses solutions renfermant du fer, du zinc et autres métaux analogues. Il obtient ainsi un dépôt renfermant le nickel et un métal, fer ou zinc, qu'il élimine ensuite chimiquement, de sorte qu'il reste une carcasse de nickel poreux et solide. On peut également faire en sorte que les métaux étrangers (le zinc par exemple), au moment où ils se déposent, décomposent la solution de sel de nickel avec séparation de nickel poreux. Par ce dernier moyen, il se forme une carcasse de nickel solide déposé primièrement, mélangée de nickel poreux déposé secondièrement, par l'action locale du zinc sur la solution du sel de nickel.

D'après Laszczynski, un des procédés employés consiste à déposer par électrolyse un alliage nickel-zinc sur un réseau conducteur constitué par un fin tissu en fil de nickel. Cet alliage est solide, gris, brillant, cassant pour les fortes teneurs en zinc, élastique pour des teneurs ne dépassant pas 10 à 20 0/0. Le support ainsi recou-

1. Brevet français 303763, du 15 septembre 1900 ; — *Eclairage électrique*, t. XXIX, p. 20.

vert est porté dans une lessive alcaline où, par suite de l'action locale, le zinc se dissout, laissant un squelette de nickel poreux, mais solide. Les pores de celui-ci sont remplis d'oxyde de nickel; on peut alors considérer que presque chaque molécule d'oxyde de nickel est en contact avec le support. De telles électrodes positives seraient capables de donner une capacité massique de 25 ampères-heures au régime de 20 ampères par kilogramme de positives. Ce chiffre est inférieur à celui qu'on peut obtenir de la plaque PbO_2 de l'accumulateur au plomb. Cette dernière anode a en outre sur celle au sesquioxyde de nickel l'avantage d'être beaucoup plus économique, puisque le prix actuel du nickel est environ dix fois plus élevé que celui du plomb.

L'inconvénient précédemment signalé de la dissolution du métal de la cathode pendant la décharge du couple $\text{Zn} \mid \text{KOH} \mid \text{Ni}_2\text{O}_3$ a été évité par Laszczynski en remplaçant 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 une plaque à oxyde de nickel, à la charge il se produit la réaction suivante :



L'électrolyte devient donc du bicarbonate de potassium, et les réactions inverses se passent à la décharge; le zinc reforme du carbonate de zinc insoluble dans l'électrolyte. Cet élément a sur le couple de Michałowski l'avantage d'une force électromotrice plus élevée et qui atteint 2,10 à 2,20 volts. Malheureusement, si la cathode d'un tel couple est rendue insoluble, en revanche l'anode est devenue partiellement soluble, défaut incomparablement plus grave. Une solution concentrée de bicarbonate exerce en effet une action dissolvante sur le nickel, de sorte qu'après quelques jours de fonctionnement l'électrolyte en renferme, et, pendant la charge, ce nickel, qui vient se déposer sur la cathode en zinc, y crée des actions locales énergiques.

Edison ¹ qui a également étudié le couple zinc | potasse | oxyde de nickel, a recherché le moyen d'obtenir pendant la charge un dépôt de zinc très adhérent. Il a reconnu que, lorsqu'on électrolyse une solution de zincate alcalin, le zinc se dépose à l'état spongieux sur divers métaux, principalement à cause de l'action locale élec-

1. Brevet français 314805, du 8 octobre 1901; — *Éclairage électrique*, t. XXXI, p. 256.

trique entre le zinc et ce métal, avec formation d'hydrogène libre et d'hydroxyde de zinc, qui déterminent tous les deux le caractère spongieux et non adhérent du zinc.

Edison considère également que le dépôt de zinc d'une solution alcaline sur les différents métaux employés jusqu'ici est impraticable quand on n'emploie pas le mercure, et qu'il n'y a que des quantités relativement petites de zinc qui peuvent être déposées sur l'électrode amalgamée avant de prendre le caractère spongieux.

Edison propose le magnésium métallique comme support du zinc électrolysé. Le magnésium étant placé plus haut que le zinc dans la série électrique, si une action doit avoir lieu, c'est sur ce premier métal qu'elle s'exercera et non sur le zinc. L'inventeur trouve cependant qu'en pratique, le magnésium n'est pas attaqué et reste absolument neutre; il ne se produit pas d'action locale entre les deux métaux et il n'y a formation ni d'hydrogène ni d'hydroxyde de zinc, comme c'était le cas jusqu'ici. Dans ces conditions, le zinc se dépose sous la forme dense et adhérente et, même avec un courant de grande intensité, des quantités considérables de ce métal peuvent être déposées avant que la surface arrive à manquer de cohésion.

Edison n'explique pas pour quelles raisons le magnésium n'est pas attaqué et pourquoi il n'y a pas d'action locale avec le zinc, ce dernier étant beaucoup moins oxydable que le magnésium. Il croit cependant que le magnésium se recouvre d'une couche excessivement mince d'oxyde insoluble dans le liquide et sur laquelle vient se déposer le zinc.

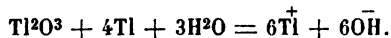
L'anode au peroxyde de nickel qu'il emploie dans ce couple est la même que celle qui est décrite plus loin. L'électrolyte est une solution de soude à 20 0/0, à laquelle on a ajouté du zinc jusqu'à saturation presque complète. La charge est poussée jusqu'à ce que 75 0/0 du zinc soit déposé.

3° *Accumulateur thallium | soude | peroxyde de thallium.* — Cet accumulateur n'a qu'un intérêt théorique, par suite du prix excessif du thallium; il a été étudié par L. Jonas ¹.

A la fin de la charge, il est composé de thallium à l'électrode négative, de peroxyde de thallium Tl^2O^3 à l'électrode positive, dans une solution de soude. Pendant la décharge, le thallium s'oxyde, et le peroxyde de thallium se réduit, et, dans les deux cas, l'hydroxyde

1. *Éclairage électrique*, t. XXXVI, p. 187; 1^{er} août 1903.

de thallium TlOH se forme et entre en solution. L'équation de décharge est ainsi :



Les réactions inverses se passent à la charge.

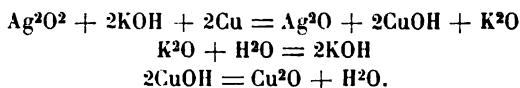
La force électromotrice du couple est d'environ 0,6 volt.

Théoriquement, la capacité massique atteint respectivement 234,6 et 131,0 ampères-heures par kilogramme de Tl^2O^3 et de Tl, tandis que l'on doit avoir respectivement 224,2 et 259,1 ampères-heures par kilogramme de PbO^2 et de Pb.

Accumulateurs à électrolyte invariable. — Ernst Waldemar Jungner¹ a réalisé une classe d'accumulateurs qui offrent, au point de vue théorique, un certain intérêt : dans le fonctionnement de ces couples réversibles, en effet, l'électrolyte ne varie ni dans sa composition ni dans sa concentration. Pour atteindre ce but, il est nécessaire que l'électrolyse ne décompose en ses éléments que le solvant, l'eau. L'auteur emploie, à cet effet, les hydrates dont les radicaux métalliques décomposent l'eau, tels que potasse, soude, etc. Comme matières actives, il prend les métaux dont les combinaisons hydroxylées ne peuvent pas exister dans l'électrolyte et se décomposent en oxyde et eau; ces oxydes doivent également être insolubles dans l'électrolyte. Les supports les mieux appropriés sont ceux en nickel ou en cuivre, dont les oxydes sont insolubles dans les alcalis. Parmi ces éléments, on peut mentionner :

1° *Accumulateur cuivre | potasse | peroxyde d'argent.* — L'électrode positive est constituée par un support en nickel empâté de peroxyde d'argent pulvérisé, mélangé d'un ciment; l'électrode négative est un support en cuivre dans lequel on comprime du cuivre finement divisé. Les électrodes sont séparées entre elles par un mince papier d'amiante imprégné de solution alcaline.

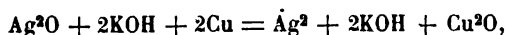
À la décharge, on obtient les réactions suivantes :



À la fin de la décharge, l'électrolyte est, comme on le voit, dans le même état qu'au commencement.

1. Brevet allemand 110210, du 31 mars 1899; — *Éclairage électrique*, t. XXIV, p. 389.

La force électromotrice qui correspond à ces réactions est égale à 0,93 volt. La réduction du peroxyde d'argent peut aller plus loin et jusqu'à l'argent métallique, s'il reste encore du cuivre pour continuer la réaction. Dans cette deuxième période, les actions chimiques peuvent être représentées par l'équation :

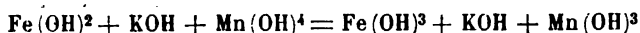


l'électrolyte ne variant toujours pas de composition. La force électromotrice correspondant à cette réaction est égale à 0,65 à 0,70 volt.

Ce couple est réversible, et les actions inverses se produisent à la charge.

Jungner prépare son anode en coulant du chlorure d'argent sur une grille conductrice. Il réduit ensuite en argent métallique, puis peroxyde par le courant l'argent spongieux ainsi obtenu.

2° *Accumulateur oxyde ferreux | potasse | bioxyde de manganèse.* — Dans un tel couple réversible, la réaction est la suivante :



et l'électrolyte ne change pas de composition¹.

L'invariabilité de l'électrolyte permet la réduction de la quantité de celui-ci, dont une couche très mince suffit, ce qui réduit la résistance intérieure et le poids. N'intervenant pas dans les réactions, l'électrolyte ne peut ainsi jamais limiter la capacité, et sa quantité peut alors être réduite au minimum.

D'après Jungner, ces éléments jouiraient en outre d'une très grande durée par suite de la faible variation de volume des matières actives en charge et en décharge; de plus, ils n'auraient pas d'actions locales et seraient insensibles à la température².

3° *Accumulateur cadmium | soude | oxyde de cuivre.* — Dans cette catégorie peut se ranger le couple cadmium | soude | oxyde de cuivre, breveté par Edison³, et qui ne diffère de la pile réversible de

1. D'après Jungner, l'énergie spécifique de ce couple serait de 40 à 50 watts-heures par kilogramme de masse totale, et la puissance spécifique de 5 à 10 watts par kilogramme de poids total. Aucune indication n'est donnée quant à la force électromotrice.

2. Cependant, à notre connaissance, aucune réalisation pratique de ces deux derniers éléments n'a été effectuée. Pour le premier, le prix très élevé de l'argent suffit à empêcher cette réalisation.

3. Brevet anglais 20960, du 20 novembre 1900; — *Éclairage électrique*, t. XXVII, p. 273.

Lalande et Chaperon que par le remplacement du zinc par le cadmium. Au point de vue du fonctionnement, il en résulte une différence assez notable, car le cadmium se transforme pendant la décharge en oxydure insoluble dans l'alcali et, comme l'oxydure de cuivre formé pendant la charge est également insoluble, il en résulte que l'électrolyte ne varie pas de composition pendant les différents états. Aussi suffit-il de placer ici entre les plaques des feuilles minces d'amianté imprégnées d'une solution à 10 0/0 de soude pure.

Edison obtient le cadmium très pur et très finement divisé en électrolysant une solution faible de sulfate de cadmium à l'aide d'un fort courant entre une cathode de platine et une anode en tôle de cadmium. Le cadmium déposé est recueilli et, après lavage, introduit dans les poches d'un support en nickel ou en fer nickelé.

Nous avons signalé, à propos de l'accumulateur zinc | potasse | oxyde de cuivre, l'inconvénient inévitable résultant de la production, pendant la charge, non seulement de l'oxydure de cuivre insoluble, mais encore d'une petite quantité d'hydrate d'oxyde de cuivre partiellement soluble et qui, par conséquent, est la cause d'un dépôt électrolytique de cuivre sur le zinc, dépôt qui se produit malgré l'interposition de diaphragmes poreux¹ et provoque, avec une action locale énergique, une rapide destruction de l'élément.

D'après Edison, avec du cuivre très finement divisé, il ne se produirait que l'oxydure de cuivre anhydre insoluble, tandis que la présence de cuivre massif ou de cuivre divisé suffisamment comprimé provoquerait la formation de l'hydroxyde soluble. Il obtient du cuivre très finement divisé par la réduction du carbonate de cuivre par l'hydrogène. Il opère cette réduction à la plus basse température possible, précaution indispensable pour avoir un cuivre de faible densité. Le cuivre est légèrement comprimé en blocs que l'on introduit dans les supports en nickel ou en fer nickelé, en évitant toute égratignure qui augmenterait la densité en certains points. Ainsi constituées, les anodes sont chauffées à une température suffisante pour oxyder le cuivre en oxyde noir, température qui ne doit pas dépasser 260° C., afin de ne pas provoquer d'augmentation nuisible de densité. Les anodes sont ensuite réduites électrolytiquement en cuivre, que la charge transforme en oxydure rouge.

En admettant que l'obtention d'hydroxyde de cuivre ait été évitée par ce procédé de préparation, l'élément en question possède d'autres

1. On sait combien peu de ces diaphragmes peuvent résister à l'action des alcalis caustiques.

inconvenients suffisants pour le rendre pratiquement inférieur à l'accumulateur au plomb. Sa force électromotrice est très faible, et il faut compter qu'une décharge en sept heures ne donne que 0,35 volt comme différence de potentiel moyenne. La tension moyenne à la charge atteignant 0,7 à 0,8 volt, le coefficient de baisse est donc de 0,5 environ, ce qui rend le rendement en énergie inférieur à 0,5. A ces inconvenients vient encore s'ajouter le prix très élevé des substances employées, en particulier du cadmium, qui ne se trouve qu'en quantité extrêmement limitée dans la nature.

4° *Accumulateur fer | potasse | oxyde de nickel.* — Edison a récemment¹ revendiqué l'emploi de ce couple réversible, qui ne diffère de celui de Michalowski que par la substitution du fer au zinc, substitution d'ailleurs très importante, puisque la cathode de fer, sous tous ses états, est insoluble dans les alcalis, ce qui permet de classer le nouvel accumulateur parmi ceux à électrolyte invariable.

Ce couple a, sur le précédent, l'avantage d'une force électromotrice plus élevée; celle-ci atteint 1,5 volt fin charge, puis baisse rapidement pendant la décharge jusque 1,3 à 1,4 volt, et plus lentement ensuite jusque 1,1 volt à 1,2 volt. La différence de potentiel moyenne utile varie de 1,14 à 1,23 volt pour les régimes de trois à cinq heures; c'est ce qui ressort clairement des courbes figures 161 et 162, qui se rapportent à un accumulateur Edison d'une masse totale de 9525 grammes². Le crochet de la décharge se produit à 1 volt environ. De ces courbes on peut déduire les principales caractéristiques, qui ont été résumées dans le tableau 133.

TABLEAU 133

DURÉE DE LA DÉCHARGE	4 ^h 55'	3 ^h 10'
Intensité massique en amp. : kg. d'élément.....	4,46	7,87
Capacité massique correspondante, en amp.-heures : kg. d'élément.....	22,36	25,19
Différence de potentiel moyenne à la décharge, en volt.....	1,235	1,14
Puissance massique en watts : kg. d'élément.....	5,51	8,97
Énergie massique correspondante, en watts-heures : kg. d'élément.....	27,61	28,72

1. Brevet français 307864, du 5 février 1901; — brevet anglais 2490, du 5 février 1901.

2. D'après la communication du Dr A.-E. Kennelly à l'« American Institute of Electrical Engineers ».

Sans tenir compte de la petite anomalie qui résulte de l'énergie massique un peu plus élevée dans le cas du régime plus rapide, on

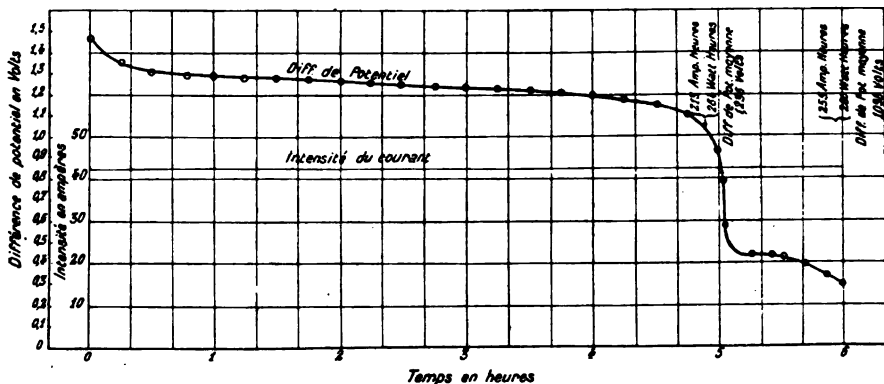


FIG. 161. — Courbe de décharge de l'accumulateur Edison.

peut conclure, en comparant avec les résultats donnés par les accu-

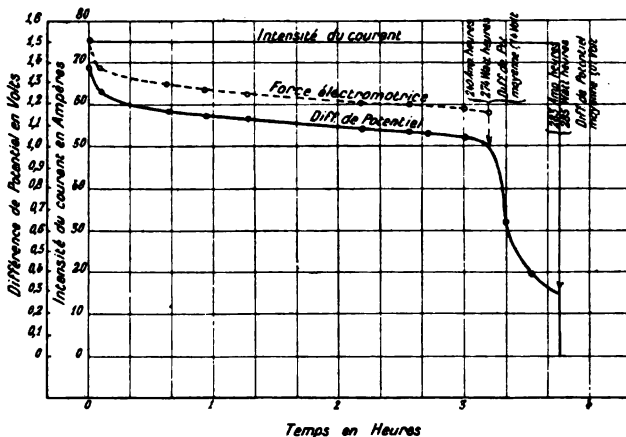


FIG. 162. — Courbe de décharge de l'accumulateur Edison.

mulateurs au plomb les plus légers ¹, que l'élément Edison possède

1. D'après *l'Éclairage électrique*, t. XXIV, p. 250, les accumulateurs T. E. M. de la Société pour le Travail électrique des métaux donnent les valeurs suivantes :

	DURÉE DE LA DÉCHARGE EN HEURES	
	5	3
Intensité massique, en amp. : kg. d'élément.....	2,81	4,02
Capacité massique correspondante, en amp.-heures : kg. d'élément.....	14,10	12,10
Différence de potentiel moyenne à la décharge, en volt.....	1,95	1,92
Puissance massique, en watts : kg. d'élément.....	5,47	7,71
Energie massique correspondante, en watts-heures : kg. d'élément.....	27,49	23,23

une énergie massique bien peu supérieure à l'élément au plomb ; encore peut-on avec celui-ci dépasser 30 watts-heures par kilogramme d'élément au régime de cinq heures, si on consent à diminuer suffisamment l'épaisseur des plaques, ce qui diminue en même temps leur durée.

On serait en droit d'attendre, d'après la théorie, une supériorité bien plus manifeste du couple fer | potasse | oxyde de nickel ; car s'il faut 3^{sr},86 Pb et 4^{sr},46 PbO₂, soit en tout 8^{sr},32 de matière active, par ampère-heure dans l'élément au plomb, il doit suffire, dans l'élément Edison, de 1^{sr},045 Fe et 1^{sr},685 NiO² ¹ en admettant la transformation en NiO, ou 2.1,685 = 3^{sr},37 NiO² en admettant, avec Marsh, la transformation en Ni²O³ ou encore 3^{sr},072 de Ni²O³ en supposant, avec de Michalowski, la réduction de Ni²O³ en NiO, soit en tout, au maximum, la moitié du poids de matière active nécessité par l'accumulateur au plomb.

C'est qu'on doit tenir compte, en effet, du coefficient d'utilisation de la matière active, beaucoup plus faible dans l'élément Edison.

On sait quelles difficultés on rencontre dans la constitution d'un oxyde supérieur de nickel suffisamment actif. Edison paraît avoir vaincu ces difficultés. D'après son brevet français 307864, il constitue de la façon suivante la matière active positive :

On part de l'hydrate d'oxyde de nickel précipité ; on le sèche lentement à la température ordinaire, et on le pulvérise de façon à le faire passer au crible de 6,4 mailles environ par millimètre carré. 7 parties de cette poudre sont alors mélangées à 3 parties de graphite ; le tout, humecté d'eau, est tassé successivement en petites quantités dans les poches des plaques. Les plaques ainsi obtenues sont oxydées électrolytiquement dans la potasse, avec une densité de courant de 0,008 ampère par centimètre carré. Le graphite est ici nécessaire pour obtenir une bonne formation dans toute la masse.

On n'y parvient pas sans cette précaution, quoique les oxydes supérieurs de nickel et de cobalt paraissent être conducteurs. Les hydrates d'oxyde de nickel sont utilisés ici de préférence aux autres combinaisons de nickel, parce qu'ils sont faciles à fabriquer, qu'ils se gonflent par l'introduction du liquide dans les poches, de sorte qu'on obtient un contact intime et une grande solidité. Enfin ils ne sont pas réductibles électrolytiquement en métal.

1. D'après Edison, c'est le peroxyde NiO² qui se formerait à la charge.

Dans un brevet plus récent¹, Edison indique le procédé suivant d'obtention de la matière active positive.

Pour produire l'hydroxyde de nickel, à la positive, ayant les qualités déjà décrites, on précipite une solution bouillante de nitrate de nickel à l'aide d'une quantité suffisante d'hydroxyde de magnésium. Après six ou huit lavages et décantages successifs, l'oxyde de nickel hydraté, absolument exempt d'impuretés, est filtré et séché. La précipitation pourrait être également effectuée par les hydrates d'oxydes de calcium ou de strontium; mais celui de magnésium convient mieux.

Sous cette forme, l'hydroxyde de nickel peut être employé dans les poches; mais, sous l'action d'une solution alcaline, il gonfle et exerce une pression excessive sur les parois des poches. Edison a trouvé que, si l'hydroxyde vert est oxydé davantage, en peroxyde hydraté, le gonflement est réduit dans les limites d'élasticité des parois. Pour cette raison, il fait passer un courant de chlore gazeux sur l'hydroxyde sec, qui se transforme ainsi en peroxyde pendant que l'acide chlorhydrique formé donne une certaine quantité de chlorure de nickel qu'on élimine ensuite par lavage et qui peut servir à la préparation d'une nouvelle quantité d'hydroxyde.

Après séchage, le peroxyde de nickel est mélangé avec du graphite; on emploie ici en poids 4 parties de ce dernier pour 10 de peroxyde. La proportion de graphite est plus grande qu'à la cathode, car l'oxyde de nickel est moins conducteur que le fer.

Si l'on ne se sert pas des alcalis solubles pour la précipitation, c'est que l'hydroxyde est ainsi obtenu sous la forme colloïdale; il est volumineux, difficile à laver et à produire à bon marché. De plus, au lieu de sécher comme une poudre, il sèche en masse dure et vitreuse et, dans les poches, gonfle énormément.

En précipitant directement un sel de nickel par les hypochlorites de potassium ou de sodium, le peroxyde hydraté a les mêmes qualités colloïdales nuisibles. D'autre part, s'il est produit par le chlore, il est imparfait, difficile à purifier et gonfle d'une manière nuisible. Ces imperfections n'ont pas lieu en partant de la magnésie hydratée.

Rudolf Gahl² propose d'empâter dans les supports non pas les oxydes du nickel, mais ses sels. Avant la formation, les plaques empâtées sont trempées dans une lessive alcaline, de façon à précipiter à la surface l'hydrate d'oxydure de nickel. On obtient ainsi une

1. Brevet français 311020, du 21 mai 1901.

2. Brevet allemand 142714, du 6 décembre 1900.

meilleure adhérence de la matière active au support et, en outre, une oxydation plus rapide pendant la formation qui a lieu ensuite.

La pâte est constituée d'un mélange de sels de nickel plus ou moins solubles et d'eau. Les plaques empâtées sont ensuite plongées, immédiatement ou après séchage, dans une lessive alcaline. La couche dure superficielle d'oxydure de nickel formé protège les couches plus profondes du sel de l'attaque rapide de la lessive et évite les gonflements et les chutes de matière. Après obtention de la couche superficielle, la plaque est soumise à l'action du courant, soit dans la même lessive alcaline, soit dans une nouvelle. Pendant cette charge, l'hydrate d'oxydure de nickel fraîchement précipité est transformé en oxyde supérieur. Il est à remarquer que cet oxydure fraîchement précipité se laisse beaucoup plus facilement peroxyder par le courant électrique que l'oxydure préparé par d'autres voies.

La précipitation de l'oxydure se fait de proche en proche de la surface vers l'intérieur, et la peroxydation qui se poursuit dans le même sens détermine une augmentation de volume importante, qui, d'une part, comprime solidement la matière active contre le support, et, d'autre part, donne à la matière active comprimée la dureté de la pierre. Comme la précipitation de l'oxydure de nickel des sels de ce métal fait entrer en dissolution l'acide de ces sels, il convient de ne pas utiliser le liquide de formation comme électrolyte de l'accumulateur, mais de le remplacer par une lessive fraîche.

Pour l'obtention de la matière active négative, Edison¹ indique les opérations suivantes :

Huit parties de monosulfure de fer très finement pulvérisé et dont les particules ont traversé un crible possédant 6,4 trous par millimètre carré sont mélangées intimement avec 2 parties de graphite en poudre dont les particules sont un peu plus grosses que les ouvertures des plaques. Le mélange est humecté avec de la lessive de potasse à 20 0/0, puis bourré dans les poches de la plaque.

La plaque ainsi constituée est oxydée électrolytiquement dans la potasse; le soufre libre se dissout dans l'alcali, et il se forme de l'hydroxyde de fer. On facilite le départ du soufre en renversant alternativement le sens du courant. L'électrode est finalement réduite en fer métallique. Pendant la formation de l'oxyde de fer, il se produit une très forte augmentation de volume, de sorte qu'une pression considérable est exercée sur les parois de la plaque.

1. Brevet français 307864.

Le monosulfure de fer a été choisi pour obtenir la plus grande masse possible d'oxyde dans le plus petit espace et aussi dans le but d'avoir un corps facilement réductible électrolytiquement. Or les oxydes de fer secs ne possèdent pas cette dernière propriété; les hydrates, qui sont très volumineux, sont difficiles à utiliser et, de plus, ils se réduisent très peu. D'autre part, le fer spongieux obtenu par réduction par l'hydrogène est peu oxydable par le courant.

Le monohydrate qu'on obtient par une ébullition de plusieurs heures de l'hydroxyde ordinaire dans l'eau est bien également réductible; mais il est tellement volumineux qu'on ne peut pas en introduire dans les plaques une aussi grande quantité que du précédent.

Edison¹ obtient actuellement un composé renfermant du protoxyde de fer déjà formé et évite ainsi les charges alternatives nécessaires dans le cas précédent.

D'après Edison, de tous les composés du fer, le protoxyde est le seul capable d'être réduit à l'état métallique par électrolyse en solution alcaline; mais ce corps est très difficile à obtenir et à manier, car il est très sensible à l'oxydation atmosphérique, et il s'enflamme spontanément.

Pour l'obtenir, Edison soumet le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 à la température de 260° C. dans une chambre fermée où passe un courant d'hydrogène sec. Après le refroidissement, on laisse encore passer l'hydrogène pendant quinze heures environ. La masse noire que l'on retire ensuite est prête à servir; elle est composée d'un mélange de particules très finement divisées de fer métallique, de protoxyde de fer et d'oxyde magnétique. Elle renferme une grande proportion de protoxyde, qui est réduit en fer métallique par le courant, pendant que le fer métallique déjà existant est inerte et que l'oxyde magnétique est à peine réduit.

La prolongation du passage de l'hydrogène à la température ordinaire a une très grande importance, car elle empêche la combustion spontanée de l'oxyde à l'air. Il se produit là un effet obscur et inconnu rendant l'oxyde non pyrophorique.

Un autre procédé, mais inférieur au précédent, d'obtention d'un composé contenant une proportion utile de protoxyde de fer disponible, consiste à prendre des feuilles minces de fer de Suède et de les passer dans un moufle chauffé à blanc. Quand la feuille est recouverte d'une petite quantité d'écaillés d'oxyde, on la retire du

1. Brevet français 311020.

moufle en la pliant pour en détacher les écailles. Cette opération doit être faite très rapidement, et les écailles ne doivent pas être trop épaisses, sans quoi la matière renfermerait moins de protoxyde et plus de sesquioxide. Ce dernier est non seulement inerte, mais encore il empêche le contact électrique du protoxyde avec le graphite dans les poches des électrodes. Après pulvérisation, les écailles sont prêtes pour l'usage.

La méthode de réduction par l'hydrogène est, paraît-il, la meilleure, car elle fournit plus de protoxyde à un état plus divisé. On mélange cet oxyde avec du graphite écailleux ou micacé, dont les particules sont beaucoup plus grosses que les perforations des poches des électrodes.

On prend 8 parties (en poids) d'oxyde et 2 de graphite. Le mélange, humecté d'eau ou de potasse, est étalé sur une plaque de verre, puis comprimé en feuille mince par un rouleau en porcelaine ou en verre. La feuille est détachée avec une spatule, puis brisée en morceaux et recylindrée. L'opération est ainsi répétée plusieurs fois, jusqu'à ce que l'oxyde finement divisé couvre la surface entière des particules de graphite. La masse est alors séchée à l'air sur une plaque chauffée à la vapeur.

On emploie le cylindrage au lieu du broyage ou de la mouture pour conserver leur grosseur aux particules de graphite et obtenir la plus mince couche possible d'oxyde sur chaque particule de graphite.

Le mélange ainsi fait est placé dans des formes et comprimé à la pression de 300 kilogrammes par centimètre carré en blocs de la grandeur des poches des électrodes.

Dans le but d'assurer un bon contact métallique entre les particules actives, Edison¹ recommande d'ajouter l'oxyde de fer, difficilement réductible, d'un corps facilement réductible, comme le cuivre, le mercure ou l'argent. On rend ainsi superflu l'emploi du graphite.

Pour la préparation, on mélange 64 parties de fer actif finement divisé, à l'état humide, 30 parties de cuivre ammoniacal, et 6 parties d'oxyde de mercure. Le fer réduit aussitôt les deux autres métaux en passant partiellement à l'état d'oxyde, et il se forme, avec dégagement d'ammoniaque, de l'amalgame de cuivre qui recouvre les particules élémentaires de fer. Ce mélange est comprimé sous forme de briquettes.

La théorie de l'accumulateur Edison n'est pas entièrement connue.

1. Brevet américain 723450, du 28 novembre 1902.

Il y a même encore des doutes au sujet des réactions chimiques dont il est le siège. On a vu que von Michalowski admet que la matière active de l'anode de nickel est constituée par le sesquioxyde Ni^2O^3 à la fin de la charge, celui-ci se transformant en NiO pendant la décharge. D'après Edison il se formerait le peroxyde NiO^2 pendant la charge, et la décharge réduirait celui-ci à l'état de sesquioxyde Ni^2O^3 .

Quoi qu'il en soit des actions chimiques qui s'accomplissent à l'anode, celles-ci correspondent à un dégagement ou une absorption de chaleur tellement faible qu'on peut les négliger. On a vu qu'il en est ainsi dans l'hypothèse de von Michalowski. Il doit en être ainsi dans l'élément Edison, puisque l'application de la loi de Thomson, en ne considérant que la chaleur d'oxydation du fer, donne, d'après Kennelly, pour la force électromotrice, la valeur 1,47 volt, très voisine de celle mesurée.

L'application de la théorie osmotique est également impossible dans l'état actuel de nos connaissances, puisqu'on ignore quel est l'ion pour lequel les électrodes sont réversibles.

L'insuffisance de renseignements pratiques ne permet pas non plus d'établir une comparaison complète de ce couple avec l'accumulateur au plomb. Nous avons vu précédemment que, d'après les chiffres donnés par le D^r Kennelly, la supériorité au point de vue de l'énergie massique est très faible. Aucun chiffre n'ayant paru sur la tension moyenne de charge, il est impossible de donner une valeur du rendement en énergie; cependant, d'après ce que nous savons, il y a tout lieu de croire que celui-ci est inférieur à celui de l'accumulateur au plomb.

Le prix des matières employées et les difficultés de préparation des matières actives doivent rendre, d'autre part, considérablement plus élevés les prix de revient; de telle sorte qu'au point de vue économique l'élément Edison ne peut avoir d'avantage sur l'accumulateur au plomb que s'il jouit d'une durée incomparablement plus grande. Sur cette durée, on n'a d'ailleurs actuellement aucun renseignement ¹.

1. D'expériences toutes récentes (*la Revue électrique*, t. I, p. 2; 15 janvier 1904) il résulte que l'élément Edison possède une capacité massique égale à celle des meilleurs accumulateurs au plomb au régime de décharge en cinq heures. Un peu plus faible aux régimes plus lents, cette capacité massique devient supérieure aux régimes rapides (10 à 15 0 0 au régime de trois heures). Comme encombrement, l'élément Edison possède, à égalité d'énergie, un volume supérieur d'environ 20 0 0 à celui des meilleurs accumulateurs au plomb au régime de cinq heures. Le rendement en quantité et surtout celui en énergie sont très notable-

5° *Electrolyte à aluminat alcalin.* — Titus von Michalowski¹ a proposé de remplacer l'électrolyte alcalin des accumulateurs au zinc par une solution d'aluminat alcalin, qui reste alors invariable. L'électrolyse sépare $K^2Al^2O^4 + 2H^2O$ en $2KOH + H^2$ à la cathode et en $Al^2O^3 + O$ à l'anode; mais, la potasse caustique de l'alumine se recombinaut, il se forme à nouveau l'aluminat alcalin. Le zinc fonctionne ici comme cathode insoluble, puisque l'oxyde de zinc est insoluble dans l'aluminat alcalin.

6° *Accumulateur cobalt | potasse | peroxyde de nickel.* — Edison² a breveté un accumulateur semblable au précédent, mais dans lequel le fer est remplacé par le cobalt.

Il constitue la matière active négative à l'aide d'oxyde de cobalt obtenu à l'état anhydre par calcination à l'air. Comme cette matière n'est pas suffisamment conductrice et qu'elle ne tient pas bien seule, on l'additionne de matières conductrices.

Dans ce but, l'oxyde de cobalt est mélangé à 15 0/0 d'oxyde de mercure, ou à 25 0/0 de cuivre finement divisé et 6 0/0 d'oxyde de mercure. La matière est rendue d'autant plus active que l'on élève cette proportion; mais cet avantage est racheté par une augmentation de poids et de prix. L'augmentation de prix est surtout importante avec l'argent, qui donne cependant de très bons résultats. Le mélange est comprimé en briquettes que l'on introduit à la façon ordinaire dans des poches en acier nickelé.

L'électrode positive est la plaque à oxyde de nickel; l'électrolyte est une solution de potasse à 20 0/0. La différence de potentiel moyenne à la décharge est de 1,10 volt par élément.

Par la charge, l'oxyde de cobalt se réduit en métal; mais avant lui se réduisent les oxydes (de cuivre ou de mercure) additionnés, qui assurent ainsi un bon contact entre les différentes particules de cobalt.

Inversement, pendant la décharge, le cobalt se transforme le premier en oxyde, tandis que les métaux étrangers (cuivre ou mercure) restent encore jusqu'à la fin à l'état métallique et maintiennent le bon contact.

ment inférieurs aux rendements correspondants de l'accumulateur au plomb. Quant à la durée, les expériences en cours semblent devoir indiquer que l'accumulateur Edison est à ce point de vue supérieur aux accumulateurs légers au plomb; mais ces expériences ne sont pas encore suffisamment avancées pour montrer dans quelles limites.

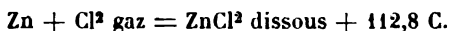
1. Brevet allemand 128974, du 11 août 1901.

2. Brevet américain 721682, du 28 novembre 1902.

On peut également additionner de graphite l'oxyde de cobalt, ainsi qu'il est fait pour la préparation de l'électrode à oxyde de nickel; mais cet emploi est moins avantageux que celui des métaux ci-dessus.

Accumulateurs aux halogènes. — Lorsqu'on électrolyse un sel métallique haloïde, on sait que le métal se dépose au pôle négatif (s'il n'y a pas d'action secondaire) et que l'halogène Cl, Br ou I se rend au pôle positif où il se dissout, se dégage ou se comprime suivant les conditions. On a constitué ainsi un couple réversible, le métal se recombinaut à l'halogène pour restituer le sel initial pendant la décharge.

1° *Pile réversible au chlorure de zinc.* — Parmi les métaux, le zinc se présente en première ligne, car sa grande chaleur de combinaison permet d'obtenir une force électromotrice élevée. Si on prend 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 un couple réversible. En calculant la force électromotrice d'un tel couple d'après la loi de Thomson, on trouve :



Chaleur de dissolution de Cl dans H²O = 1,5 C.

Quantité de chaleur correspondant à la réaction chimique :

$$112,8 - 2 \cdot 1,5 = 109,8 \text{ C.}$$

$$\text{Force électromotrice calculée } E = \frac{109,8}{2 \cdot 23,2} = 2,36 \text{ volts.}$$

La mesure directe nous a donné une valeur un peu plus faible $E = 2,14$ volts.

Dans la constitution d'un tel accumulateur, on doit 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.

L'emploi du vase poreux est un premier inconvénient, car il augmente la résistance intérieure, le poids, l'encombrement; de plus, il ne tarde pas à s'attaquer.

Dans le cas du chlore, il est facile de constater en outre que la capacité obtenue doit être faible, si on ne fait pas intervenir la pression. D'après Berthelot, en effet, 1 litre d'eau à la température de 12° C. dissoudrait 4 grammes de chlore. Cette solubilité diminue encore lorsqu'on est en présence des solutions de chlorures métal-

liques. Ainsi nous avons trouvé qu'elle est égale à 3^{er},08 de chlore par litre pour une solution $\text{ZnCl}_2 + 2\text{OH}^2\text{O}$.

Comme il faut théoriquement 1^{er},32 de chlore par ampère-heure, on voit qu'un litre de solution dans le compartiment anodique ne pourra donner que :

$$\frac{3,08}{1,32} = 2,33 \text{ ampères-heures.}$$

Encore suppose-t-on ici une utilisation complète du chlore dissous. En pratique, nous avons trouvé que, même dans le cas de décharges assez lentes, il reste toujours à la fin de celles-ci une proportion de 0^{er},5 à 0^{er},6 de chlore par litre; la concentration des ions Cl devenant trop faible, la force électromotrice baisse alors rapidement, et la décharge doit être considérée comme terminée. Il s'ensuit qu'en pratique il ne faut pas compter sur plus de

$$\frac{3,08 - 0,5}{1,32} = 1,95 \text{ ampère-heure}$$

par litre de solution dans le compartiment anodique.

L'énergie massique d'un tel élément est ainsi beaucoup plus faible que celle de l'accumulateur au plomb.

Une particularité intéressante de ce couple est la constance de la force électromotrice pendant la décharge et pendant la charge, sans la moindre surélévation à la fin de celle-ci; de sorte que le coefficient de baisse se rapproche plus de l'unité que celui de l'accumulateur au plomb.

2° *Pile réversible au bromure de zinc.* — En remplaçant le chlorure de zinc par le bromure, on obtient un couple de force électromotrice moindre. Dans ce cas, l'application de la loi de Thomson donne en effet :



Chaleur de dissolution de Br^2 gaz dans $\text{H}^2\text{O} = + 8,3 \text{ C.}$

Quantité de chaleur correspondant à la réaction chimique

$$101,2 - 8,3 = 92,9 \text{ C.}$$

$$\text{Force électromotrice calculée } E = \frac{92,9}{2 \cdot 23,2} = 2,00 \text{ volts.}$$

En mesurant directement, nous avons trouvé pour la force électromotrice 1,78 à 1,80 volt.

Si la force électromotrice est plus faible que dans le cas précédent, en revanche la capacité est beaucoup plus élevée par suite de la plus

grande solubilité du brome. Celle-ci est donnée par les quelques chiffres suivants :

A la température	5° C., un litre d'eau dissout	36 ^{gr} ,00 de brome
—	10	— — 33 ,27 —
—	15	— — 32 ,26 —
—	20	— — 32 ,08 —
—	25	— — 31 ,67 —
—	30	— — 31 ,26 —

Comme on le voit, la solubilité du brome dans l'eau est 8 fois plus grande que celle du chlore à la même température. Comme d'un autre côté 1 ampère-heure engage 2^{gr},98 de brome au lieu de 1^{gr},32 de chlore, on peut dire *a priori* que, pour la même quantité d'électrolyte à l'anode, le rapport des capacités sera :

$$8 \cdot \frac{1,32}{2,98} = 3,54.$$

Mais ce rapport augmente considérablement par ce fait qu'à l'inverse du chlore le brome est plus soluble dans les solutions aqueuses des chlorures ou des bromures que dans l'eau pure. Dans le bromure de zinc, le brome se dissout presque en toute proportion ; avec la solution $\text{ZnBr}^2 + 27\text{H}^2\text{O}$, nous avons obtenu 516 grammes Br dissous par litre de solution. Des solutions aussi concentrées ne peuvent pas être employées, car elles sont trop peu conductrices et, de plus, perdent rapidement leur brome par évaporation.

En constituant un couple de ce genre avec électrodes en argent platiné, vase poreux et solution de bromure de zinc à 36°,5 B., nous avons pu obtenir une capacité massique de 13 ampères-heures par kilogramme de poids total à un régime lent. Il convient évidemment de fermer l'élément aussi bien que possible pour éviter les pertes de brome par évaporation.

La force électromotrice est d'une constance remarquable pendant les différents états de l'élément. Au commencement de la charge, elle 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, la force électromotrice reste comprise entre 1,80 et 1,79 volt pendant les trois quarts de celle-ci ; elle baisse un peu vers la fin et, au crochet de la courbe, on a environ 1,71 volt.

Comme on le voit, le rapport des forces électromotrices moyennes

en décharge et en charge est très voisin de l'unité, de telle sorte que, abstraction faite de la résistance intérieure, le rendement en énergie doit être très voisin de celui en quantité. Malheureusement la nécessité de l'emploi du vase poreux est la cause d'une résistance intérieure assez notable, ce qui diminue la tension moyenne utilisable et le rendement en énergie.

L'énergie massique de ce couple, quoique assez élevée, n'est cependant pas supérieure à celle de l'accumulateur au plomb. Quant aux substances employées, elles sont incomparablement 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. On pourrait, il est vrai, remplacer ce dernier par le charbon ; mais on sait que celui-ci se désagrège assez rapidement lorsqu'il sert d'anode dans les conditions ci-dessus.

3° *Pile réversible au chlorure de brome.* — Ch. Théryc et L. Fortoul¹ ont employé comme dépolarisant le chlorure de brome. On a vu plus haut la faible solubilité du chlore dans une solution de chlorure de zinc ; une solution à 30° B. en dissout 0^{sr},308 pour 100 centimètres cubes. La même solution saturée de brome en renferme 6^{sr},15 pour 100 centimètres cubes (solubilité plus faible que dans le bromure).

Si, après avoir saturé et additionné d'un excès de brome la solution précédente, on fait passer un courant de chlore jusqu'à refus, on constate que l'absorption de celui-ci est plus grande que lorsqu'il ne se trouve pas de brome en présence. Il se produit en effet une combinaison des deux halogènes sous forme de chlorure de brome pendant que du brome se redissout et que le liquide se décolore légèrement. Quand la saturation est obtenue, la solution doit renfermer du chlore, du brome et du chlorure de brome (très probablement BrCl⁵).

L'analyse indique pour la température ambiante 15 à 20° C. une quantité de chlore total dissous égale à 3^{sr},25 pour 100 centimètres cubes, et pour le brome total, 11^{sr},10 pour 100 centimètres cubes de solution.

Quelles que soient les proportions de ces trois corps dans le liquide, le résultat brut est celui-ci : la solution primitive, qui n'était capable d'absorber que 0^{sr},308 de chlore par 100 centimètres cubes, en dissout maintenant 3^{sr},25 par l'intermédiaire du chlorure de brome. On obtient ainsi un élément dont la capacité massique est très supérieure à celle de l'accumulateur au chlorure de zinc. Cependant, à ce point de vue, cet élément reste encore inférieur à l'élé-

1. Brevet français 263210.

ment au bromure de zinc, à cause de l'énorme solubilité du brome dans les solutions de ce sel.

Pendant la décharge du couple au chlorure de brome, la force électromotrice initiale est égale à 2,10 volts environ; elle baisse ensuite d'une façon continue jusqu'au crochet qui se produit vers 1,80 volt. A la charge, la force électromotrice monte de 1,90 à 2,10-2,11 volts.

Cet accumulateur possède les inconvénients des deux précédents : nécessité d'un vase poreux, cherté des matières employées.

4° *Accumulateur au chlorure d'iode.* — Lunel¹ a breveté un élément dans lequel le dépolarisant est le chlorure d'iode; mais nous n'avons pas de renseignements particuliers sur celui-ci.

5° *Accumulateurs sous pression.* — Nous n'avons envisagé dans les éléments ci-dessus que le cas du fonctionnement à la pression atmosphérique. Il est évident que, si on ferme hermétiquement ces éléments de façon à leur permettre de résister à la pression, on augmentera à volonté la quantité de l'halogène en dissolution ou liquéfié et par suite la capacité de l'accumulateur.

Pisca² a réalisé ainsi un couple au chlorure de zinc.

Il constitue l'électrode négative par un disque de zinc et l'électrode positive par un disque en charbon; le vase est en verre. Pour faciliter la dissolution du chlore, l'électrolyte est additionné d'alcool ou d'éther. Outre les difficultés de l'étanchéité et d'attaque par le chlore des différents accessoires, cet élément doit avoir l'inconvénient d'actions locales considérables, le vase poreux étant supprimé. Rosset³ emploie également un vase hermétique, en fonte émaillée par exemple, résistant à la pression. Au-dessus de l'électrolyte, il dispose une couche de pétrole. Pour éviter l'usure des plaques à circuit ouvert, on les soulève, et elles baignent alors dans le pétrole qui est inerte.

6° *Accumulateur au chlorure de fer.* — Au lieu d'utiliser comme dépolarisant l'halogène à l'état de dissolution, on peut également l'employer à l'état combiné. C'est ce qu'a réalisé Roberts⁴, en 1891, en constituant un accumulateur à cathode en fer, anode en charbon et électrolyte composé d'une solution de chlorure ferreux FeCl^2 . L'élément renfermant un vase poreux, la charge donne lieu à un

1. Brevet français du 12 janvier 1887.

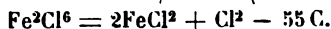
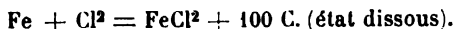
2. Brevet français 308030, du 11 février 1901.

3. Brevet français 315939, du 14 novembre 1901.

4. *Lumière électrique*, t. XLIII, p. 422.

dépôt de fer à la cathode et à la production du chlorure ferrique $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$ dans le compartiment anodique. A la décharge, les réactions inverses se passent : le fer se redissout à l'état de chlorure ferreux à la cathode, et le chlorure ferrique se réduit à l'état de chlorure ferreux à l'anode.

En calculant la force électromotrice de ce couple d'après la loi de Thomson, on trouve :



Dégagement total de chaleur, dû à la réaction $100 - 55 = 45 \text{ C.}$

Force électromotrice correspondante d'après la loi de Thomson : .

$$E = \frac{45}{2 \cdot 23} = 0,98 \text{ volt.}$$

C'est sensiblement cette valeur que nous avons obtenue comme force électromotrice moyenne à la décharge ; cependant, au début, celle-ci atteint 1,1 volt, tandis qu'elle est inférieure à 0,9 volt vers le crochet de la courbe. En charge, elle atteint rapidement 1,15 volt au début et monte peu à peu vers 1,20 volt à la fin.

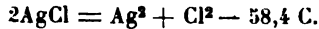
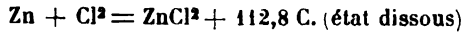
La capacité d'un tel couple n'est pas très élevée et est limitée par la quantité de chlorure ferrique à l'anode. Celle-ci ne peut pas être aussi grande que le permettrait la solubilité, par suite de l'augmentation de résistance intérieure avec la concentration et aussi pour éviter une trop grande élévation de force électromotrice à la fin de la charge, où du chlore libre peut se former aux environs de la saturation.

Les inconvénients de ce couple réversible sont : faible force électromotrice, faible capacité, grande résistance intérieure due à la présence du vase poreux, et aussi inconvénients résultant de l'emploi d'une cathode soluble.

7° *Accumulateur au chlorure d'argent.* — La pile Gaiffe zinc | chlorure de zinc | chlorure d'argent est réversible. Lebailly¹ a breveté un accumulateur de ce type. La force électromotrice de ce couple, correspondant à la combinaison du zinc et du chlore en chlorure de zinc, et à la réduction du chlorure d'argent en argent métallique, est voisine de 1,0 volt.

1. Brevet français 298916, août 1900. Antérieurement, Scrivanow (*Éclairage électrique*, t. IX, p. 60) avait breveté un élément $\text{AgCl} | \text{KOH} | \text{Zn}$.

L'application de la loi de Thomson donne ici :



$$\text{Chaleur totale dégagée } 112,8 - 58,4 = 54,4 \text{ C.}$$

Force électromotrice correspondante, d'après la loi de Thomson :

$$E = \frac{54,4}{2 \cdot 23} = 1,18 \text{ volt.}$$

Nous n'insisterons pas sur cet élément, l'emploi de l'argent, pour ne pas considérer les autres inconvénients, rendant impossible à lui seul, par son prix, la réalisation pratique de ce couple.

8° *Accumulateur amalgame de sodium | iodure de sodium | iodure mercurique.* — L. Poincaré¹ a examiné l'emploi, comme électrodes, des métaux fondus, des oxydes liquides, des alliages et des amalgames, afin d'éviter la désagrégation qui se produit avec les plaques de l'accumulateur au plomb.

Il a obtenu des résultats intéressants en utilisant comme électrode le mercure et comme électrolyte les sels alcalins des halogénures.

Si on prend les chlorures et bromures, il y a attaque du mercure à l'électrode positive par le chlore ou le brome et les sels insolubles formés créent une augmentation de résistance intérieure. Il n'en est pas ainsi lorsqu'on prend une dissolution assez concentrée d'iodure de sodium, si on a soin de choisir une surface d'anode plus grande que celle de la cathode et une densité de courant pas très élevée. Dans ces conditions, en effet, l'iodure de mercure formé reste en dissolution dans l'iodure de sodium, en même temps que se forme un amalgame de sodium à la cathode.

Pendant la décharge, le sodium se recombine à l'état d'iodure pendant que l'iodure mercurique se réduit en mercure métallique. La force électromotrice de ce couple est d'environ 1,85 volt pendant la charge; elle baisse très lentement pendant la décharge. Cette force électromotrice a été reconnue indépendante de la température, ce qui prouve que toute l'énergie chimique se transforme en énergie électrique.

Les forces électromotrices de charge et de décharge étant très voisines, le rendement en énergie diffère peu de celui en quantité. Quoique l'auteur ait pu obtenir un rendement de 0,90 en ampères-heures, il nous semble qu'en pratique, avec des périodes de repos, l'élément doit avoir un rendement beaucoup plus faible, par suite de

¹ *Éclairage électrique*, t. III, p. 241.

l'action chimique directe du sodium sur l'eau et sur la solution d'iodure mercurique.

Le métal de l'anode se dissolvant pendant la charge, il doit évidemment se produire, avant l'électrolyse du sodium, un dépôt de ce métal à la cathode. Au point de vue des actions locales, cela n'a pas d'importance dans ce cas, puisque, à la cathode comme à l'anode, le métal est du mercure. Ce transport métallique n'en est pas moins un inconvénient, puisqu'il tend à diminuer la quantité de mercure à l'électrode positive pour l'augmenter à l'électrode négative.

Au point de vue de l'énergie spécifique d'ailleurs, ce couple n'offre aucun avantage sur l'accumulateur au plomb. D'après l'auteur, on pourrait obtenir une capacité spécifique de 10 ampères-heures par kilogramme d'élément; ce chiffre peut être facilement dépassé avec l'accumulateur au plomb.

L'emploi d'un liquide comme électrode offre en outre l'inconvénient d'un très grand encombrement en surface ¹.

Sur la possibilité d'obtenir un accumulateur supérieur à l'accumulateur au plomb. — De la discussion des avantages et inconvénients relatifs à chacun des accumulateurs qui viennent d'être décrits, on peut conclure qu'aucun accumulateur ne peut être actuellement proclamé supérieur à l'accumulateur au plomb. Si certains d'entre eux présentent sur quelques points une supériorité, celle-ci est en effet rachetée par des inconvénients beaucoup plus importants sur d'autres points. Est-ce à dire qu'il soit impossible de découvrir mieux? Nous ne pensons pas cela.

Cependant, il faut avouer que les difficultés, si elles ne sont pas insurmontables, sont considérables. Nous allons essayer ici de poser quelques principes généraux d'après lesquels doivent être engagées les recherches en vue de la solution du problème.

Pour réaliser un accumulateur à grande énergie massique, il faut que celui-ci possède, d'une part, une force électromotrice, et, d'autre part, une capacité massique, aussi élevées que possible.

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 en décharge.

A l'électrode négative on doit faire choix d'un métal aussi électro-

1. Pratiquement, L. Poincaré réalisait un tel couple en employant deux surfaces de mercure, séparées par une mince cloison en verre se terminant à un niveau très peu supérieur à celui du mercure, et submergées par l'électrolyte.

positif que possible. Malheureusement, on est rapidement arrêté dans cette voie ascendante par l'attaque chimique directe du métal par l'électrolyte. Cette attaque étant déjà très importante avec le zinc, dans le cas d'emploi d'électrolytes acides ou basiques, on ne peut songer à employer les métaux alcalins ou alcalino-terreux, qui sont attaqués directement par l'eau. Et c'est grand dommage, car ces métaux permettraient des forces électromotrices très élevées. De ce côté, la seule chance de salut serait la découverte d'un dissolvant autre que l'eau, capable d'un pouvoir de dissociation suffisant et attaquant moins facilement les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Aucune recherche ne paraît avoir été tentée dans cette voie ; les chances de réussite sont d'ailleurs bien faibles, car le dissolvant doit, en outre, être simple et ne pas changer de composition pendant l'électrolyse.

Sauf dans le cas d'emploi de sels haloïdes, l'halogène se recombinaut directement avec le métal pendant la décharge, on emploie à l'électrode positive un corps plus ou moins oxydé qui, pendant la décharge, se réduit plus ou moins. Cette réduction se fait tantôt avec dégagement, tantôt avec absorption de chaleur ; ce dernier cas est malheureusement le plus général. En vue d'obtenir une force électromotrice élevée, il importe de choisir comme dépolarisant à l'électrode positive une substance dont les réactions de réduction donnent lieu à un dégagement de chaleur. C'est ce qui a été réalisé d'une façon presque unique jusqu'à ce jour par le peroxyde de plomb dans l'acide sulfurique.

Le nombre des combinaisons à proposer est très restreint, par suite de la condition d'insolubilité de la matière positive dans tous ses états, si on veut éviter le dépôt, sur la négative, du métal qui entre dans la composition du dépolarisant, fait qui occasionne, comme on a vu, des actions locales énergiques et une destruction de l'anode. On doit même imposer comme condition l'insolubilité de la matière active négative dans tous ses états, si on veut un accumulateur réellement industriel et exempt des inconvénients inhérents au dépôt électrolytique opéré pendant la charge, 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 d'emploi de l'accumulateur.

La capacité 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 passant à l'état de cuivre

métallique donne une capacité double du sous-oxyde Cu^2O passant également à l'état de cuivre métallique. Un autre exemple est donné par le peroxyde de plomb 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 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 de couple peroxyde de plomb | zinc), si les chaleurs de réaction varient également. En calculant les masses théoriques de substances actives à engager pour obtenir 1 ampère-heure, on trouve les valeurs des tableaux 134 et 135 (p. 464) correspondant aux matières actives positives et négatives que nous avons étudiées précédemment.

Ces deux tableaux montrent nettement un état d'infériorité des substances actives Pb et PbO^2 de l'accumulateur au plomb par rapport à la plupart des différentes autres substances déjà utilisées. Cependant, en pratique, il y a lieu de tenir compte, en outre, d'un certain coefficient d'utilisation, les substances actives insolubles ne pouvant être, en général, engagées complètement dans les réactions pendant la décharge. Pour l'accumulateur au plomb, par exemple, on a vu qu'il est difficile d'utiliser plus de la moitié de la matière active. Le coefficient d'utilisation, variable avec les différentes substances, dépend, pour chacune d'elles, de l'état physique, et particulièrement, comme nous l'avons vu pour le plomb, de la porosité, ainsi que de la conductibilité. Ce coefficient d'utilisation se rapproche d'autant plus de l'unité que les substances actives et principalement leurs produits de transformation en décharge sont conducteurs et que la porosité tend à augmenter pendant la décharge, ce qui a lieu avec l'emploi, comme substances anodiques, d'oxydes ou de sels métalliques (Cu^2O , AgCl , PbCl^2 , etc.) qui se réduisent à l'état métallique pendant la décharge. C'est le contraire qui arrive dans l'accumulateur au plomb, où la matière active se sulfat et diminue de porosité ainsi que de conductibilité. Le peroxyde de nickel paraît avoir un coefficient d'utilisation faible et plus petit que celui du peroxyde de plomb.

Nous n'avons considéré ici que la masse de la matière active. Dans la masse totale de la plaque, il y a à faire intervenir, en outre, celle du support. Ici aussi le plomb paraît en défaveur, d'abord par suite de sa densité élevée et ensuite à cause de sa faible résistance mécanique et de sa facilité de peroxydation par le courant.

TABLEAU 134

MATIÈRES ACTIVES POSITIVES

SUBSTANCES		MASSE ENGAGÉE en grammes PAR AMPÈRE-HEURE	AMPÈRES-HEURES par kilogramme DE MATIÈRE
PbO ² passant à l'état de PbSO ⁴	PbSO ⁴	4,46	224,2
Sb ² O ⁵ — — — — —	Sb ² O ³	2,98	335,1
O — — — — —	H ² O	0,30	3.333,3
CuO — — — — —	Cu	1,48	675,2
Cu ² O — — — — —	Cu	2,85	351,0
NiO ² — — — — —	NiO	1,68	593,4
NiO ² — — — — —	Ni ² O ³	3,37	296,7
Ni ² O ³ — — — — —	NiO	3,07	325,5
Ag ² O ² — — — — —	Ag ² O	4,62	216,2
Ag ² O — — — — —	Ag	4,33	231,5
Mn(OH) ⁴ — — — — —	Mn(OH) ³	4,59	210,7
Cl — — — — —	chlorure	1,33	754,1
Br — — — — —	bromure	2,99	334,0
Fe ² Cl ⁶ — — — — —	FeCl ³	6,06	165,0
AgCl — — — — —	Ag	5,35	186,9
HgI ² — — — — —	Hg	8,47	118,1
Tl ² O ³ — — — — —	Tl ² O	4,26	234,6

TABLEAU 135

MATIÈRES ACTIVES NÉGATIVES

SUBSTANCES		MASSE ENGAGÉE en grammes PAR AMP.-HEURE	AMP.-HEURES par kilogramme DE MATIÈRE
Pb passant à l'état de PbSO ⁴	PbSO ⁴	3,86	259,1
Zn — — — — —	ZnSO ⁴	1,22	821,6
Cd — — — — —	CdSO ⁴	2,09	477,8
Cu — — — — —	CuSO ⁴	1,18	846,7
Ag — — — — —	Ag ² SO ⁴ ou Ag ² O	4,03	248,4
Zn — — — — —	Zn(O ⁺ Na) ²	1,22	821,6
H — — — — —	H ² O	0,0374	26.742,2
Zn — — — — —	ZnCO ³	1,22	821,6
Cu — — — — —	Cu ² O	2,36	423,2
Fe(OH) ² — — — — —	Fe(OH) ³	3,36	297,5
Fe — — — — —	FeO	1,04	957,2
Zn — — — — —	ZnCl ² ou ZnBr ²	1,22	821,6
Fe — — — — —	FeCl ²	1,04	957,2
Na — — — — —	NaI	0,86	1.162,8
Tl — — — — —	Tl ² O	7,63	131,0
Co — — — — —	CoO	1,10	906,4

Malgré ces différentes infériorités, l'accumulateur au plomb peut donner, ainsi qu'on l'a vu antérieurement, une énergie massique égale à celle de l'accumulateur Edison, par suite de sa force électromotrice beaucoup plus élevée que celle de ce dernier.

Ces quelques considérations suffisent à montrer combien est difficile la solution de ce problème : trouver une pile réversible supérieure à celle au plomb.

Encore, dans la discussion précédente, nous n'avons pas abordé le côté économique, qui n'est pas le moins important. Il y aurait à considérer ici le prix des matières employées. Il n'est pas nécessaire d'entrer dans de longs détails pour montrer que le plomb est en très bonne posture à cet égard ; il suffit de consulter le cours des différents métaux bruts ; nous relevons les valeurs suivantes, d'après le cours de la Chambre de Commerce de Paris au 12 janvier 1904 (tableau 136) :

TABLEAU 136

MÉTAUX	PRIX
Cuivre (selon les différentes marques)	francs 150 à 156,75 les 100 kilogrammes
Étain — —	347 à 351 —
Plomb — —	33,50 à 33,75 —
Zinc (de Silésie).....	56 —
Antimoine.....	100 —
Aluminium à 99 0/0.....	400 —
Nickel pur.....	600 —
Mercure.....	700 —
Argent.....	10050 —

Pour le cadmium, dont la production est très limitée, les prix de détail ne sont pas inférieurs à 15 francs le kilogramme

Quant au fer, son prix varie de 16 à 20 francs les 100 kilogrammes pour les fers marchands ; mais les aciers et surtout les aciers spéciaux ont une valeur plus élevée.

Si on considère que les prix des différents oxydes ou sels sont en rapport avec ceux des métaux correspondants, on voit que, pour être aussi économiques que l'accumulateur au plomb, la plupart des métaux devraient donner une énergie massique beaucoup plus considérable que celle de cet élément. Nous négligeons ici le prix des traitements que subissent les différentes matières dont on constitue les plaques ; mais il suffit d'avoir lu la description (Voir p. 448) de la

plaque Edison, par exemple, pour comprendre que le traitement coûte dans ce cas beaucoup plus cher que le traitement simple du plomb ou des oxydes de plomb qui entrent dans la fabrication des plaques ordinaires.

Un autre point dont l'importance n'est pas à démontrer est la durée des plaques. Les effets actuellement connus des actions électrolytiques permettent d'affirmer que toutes les plaques d'accumulateurs doivent avoir fatalement une durée limitée. Même en admettant une insolubilité suffisante des matières actives, ce n'est pas impunément que l'on soumet celles-ci à des charges et décharges successives, qui changent à tout instant leur état physique comme leur composition chimique. C'est là la source de dégradation de la plaque, ou même simplement, si la matière active ne tombe pas, de la diminution de capacité de cette plaque.

En outre, l'action électrolytique s'exerçant sur les supports attaque ceux-ci plus ou moins rapidement. Il est permis de supposer qu'il peut exister des plaques à plus grande durée que celles de l'accumulateur au plomb. Cependant aucune jusqu'à ce jour n'a pu réunir cette qualité avec les différentes autres que nous avons examinées et qui sont indispensables.

Au point de vue économique intervient aussi le rendement de l'accumulateur. Dans le cours de cet ouvrage, nous avons vu qu'à ce propos l'accumulateur au plomb est certainement un des mieux placés. Dans les accumulateurs à faible force électromotrice, la surélévation de celle-ci à la fin de la charge, par suite de la séparation des ions de l'électrolyte, est en général relativement plus importante que lorsque la force électromotrice est plus élevée. C'est ainsi qu'on obtient pour l'accumulateur cuivre, acide sulfurique, peroxyde de plomb, par exemple, un rendement en énergie (pour un même rendement en quantité) moindre qu'avec l'accumulateur au plomb.

Le meilleur accumulateur à ce point de vue est celui qui, parfaitement réversible et n'ayant pas d'actions locales, posséderait une force électromotrice aussi voisine que possible de la tension nécessitée par la séparation des ions de l'électrolyte. Les éléments aux sels haloïdes de zinc sont des plus parfaits à cet égard, puisqu'il n'y a pas de surélévation de tension à la fin de la charge, si on n'épuise pas complètement l'électrolyte, et que les variations de tension ne sont dues qu'aux variations de concentration. Mais ces accumulateurs présentent, comme nous l'avons démontré, des inconvénients suffisants pour en empêcher l'emploi pratique.

En résumé, si on fait la balance des avantages et inconvénients respectifs des différentes piles réversibles étudiées jusqu'à ce jour, on est en droit de dire que l'accumulateur au plomb, malgré les reproches qu'on lui adresse et que justifient les nécessités actuelles de l'industrie, reste encore le meilleur des accumulateurs électriques.

TABLEAU 137
DENSITÉS DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE

DENSITÉ à 15° c.	DEGRÉS BAUMÉ	H ² SO ⁴ POUR 100 (en poids)	TENEUR EN GRAMMES de H ² SO ⁴ par litre	DENSITÉ à 15° c.	DEGRÉS BAUMÉ	H ² SO ⁴ POUR 100 (en poids)	TENEUR EN GRAMMES de H ² SO ⁴ par litre
1,000	0	0,09	1	1,245	28,4	32,86	409
1,005	0,7	0,83	8	1,250	28,8	33,43	418
1,010	1,4	1,57	16	1,255	29,3	34,00	426
1,015	2,1	2,30	23	1,260	29,7	34,54	435
1,020	2,7	3,03	31	1,265	30,2	35,14	444
1,025	3,4	3,76	39	1,270	30,6	35,71	454
1,030	4,1	4,49	46	1,275	31,1	36,29	462
1,035	4,7	5,23	54	1,280	31,5	36,87	472
1,040	5,4	5,96	62	1,285	32,0	37,45	481
1,045	6,0	6,67	71	1,290	32,4	38,03	490
1,050	6,7	7,37	77	1,295	32,8	38,61	500
1,055	7,4	8,07	85	1,300	33,3	39,19	510
1,060	8,0	8,77	93	1,305	33,7	39,77	519
1,065	8,7	9,47	102	1,310	34,2	40,35	529
1,070	9,4	10,19	109	1,315	34,6	40,93	538
1,075	10,0	10,90	117	1,320	35,0	41,50	548
1,080	10,6	11,60	125	1,325	35,4	42,08	557
1,085	11,2	12,30	133	1,330	35,8	42,66	567
1,090	11,9	12,99	142	1,335	36,2	43,20	577
1,095	12,4	13,67	150	1,340	36,6	43,74	586
1,100	13,0	14,35	158	1,345	37,0	44,28	596
1,105	13,6	15,03	166	1,350	37,4	44,82	605
1,110	14,2	15,71	175	1,355	37,8	45,35	614
1,115	14,9	16,36	183	1,360	38,2	45,88	624
1,120	15,4	17,01	191	1,365	38,6	46,41	633
1,125	16,0	17,66	199	1,370	39,0	46,94	643
1,130	16,5	18,31	207	1,375	39,4	47,47	653
1,135	17,1	18,96	215	1,380	39,8	48,00	662
1,140	17,7	19,61	223	1,385	40,1	48,53	672
1,145	18,3	20,26	231	1,390	40,5	49,06	682
1,150	18,8	20,91	239	1,395	40,8	49,59	692
1,155	19,3	21,55	248	1,400	41,2	50,11	702
1,160	19,8	22,19	257	1,405	41,6	50,63	711
1,165	20,3	22,83	266	1,410	42,0	51,15	721
1,170	20,9	23,47	275	1,415	42,3	51,66	730
1,175	21,4	24,12	283	1,420	42,7	52,15	740
1,180	22,0	24,76	292	1,425	43,1	52,63	750
1,185	22,5	25,40	301	1,430	43,4	53,11	759
1,190	23,0	26,04	310	1,435	43,8	53,59	769
1,195	23,5	26,68	319	1,440	44,1	54,07	779
1,200	24,0	27,32	328	1,445	44,4	54,55	789
1,205	24,5	27,95	337	1,450	44,8	55,03	798
1,210	25,0	28,58	346	1,455	45,1	55,50	808
1,215	25,5	29,21	355	1,460	45,4	55,97	817
1,220	26,0	29,84	364	1,465	45,8	56,43	827
1,225	26,4	30,48	373	1,470	46,1	56,90	837
1,230	26,9	31,11	382	1,475	46,4	57,37	846
1,235	27,4	31,70	391	1,480	46,8	57,83	856
1,240	27,9	32,28	400	1,485	47,1	58,28	865

TABLEAU 137 (suite)

DENSITÉ à 15° c.	DEGRÉS BAUMÉ	H ² SO ⁴ POUR 100 (en poids)	TENEUR EN GRAMMES de H ² SO ⁴ par litre	DENSITÉ à 15° c.	DEGRÉS BAUMÉ	H ² SO ⁴ POUR 100 (en poids)	TENEUR EN GRAMMES de H ² SO ⁴ par litre
1,490	47,4	58,74	876	1,730	60,9	79,80	1.381
1,495	47,8	59,22	885	1,735	61,1	80,24	1.392
1,500	48,1	59,70	896	1,740	61,4	80,68	1.404
1,505	48,4	60,18	906	1,745	61,6	81,12	1.416
1,510	48,7	60,65	916	1,750	61,8	81,56	1.427
1,515	49,0	61,12	926	1,755	62,1	82,00	1.439
1,520	49,4	61,59	936	1,760	62,3	82,44	1.451
1,525	49,7	62,06	946	1,765	62,5	82,88	1.463
1,530	50,0	62,53	957	1,770	62,8	83,32	1.475
1,535	50,3	63,00	967	1,775	63,0	83,90	1.480
1,540	50,6	63,43	977	1,780	63,2	84,50	1.504
1,545	50,9	63,85	987	1,785	63,5	85,10	1.519
1,550	51,2	64,26	996	1,790	63,7	85,70	1.534
1,555	51,5	64,67	1.006	1,795	64,0	86,30	1.549
1,560	51,8	65,08	1.015	1,800	64,2	86,90	1.564
1,565	52,1	65,49	1.025	1,805	64,4	87,60	1.581
1,570	52,4	65,90	1.035	1,810	64,6	88,30	1.598
1,575	52,7	66,30	1.044	1,815	64,8	89,05	1.621
1,580	53,0	66,71	1.054	1,820	65,0	90,05	1.639
1,585	53,3	67,13	1.064	1,821	—	90,20	1.643
1,590	53,6	67,59	1.075	1,822	65,1	90,40	1.647
1,595	53,9	68,05	1.085	1,823	—	90,60	1.651
1,600	54,1	68,51	1.096	1,824	65,2	90,80	1.656
1,605	54,4	68,97	1.107	1,825	—	91,00	1.661
1,610	54,7	69,43	1.118	1,826	65,3	91,25	1.666
1,615	55,0	69,89	1.128	1,827	—	91,50	1.671
1,620	55,2	70,32	1.139	1,828	65,4	91,70	1.676
1,625	55,5	70,74	1.150	1,829	—	91,90	1.681
1,630	55,8	71,16	1.160	1,830	65,4	92,10	1.685
1,635	56,0	71,57	1.170	1,831	65,5	92,30	1.690
1,640	56,3	71,99	1.181	1,832	65,5	92,55	1.695
1,645	56,6	72,40	1.192	1,833	65,6	92,75	1.700
1,650	56,9	72,82	1.202	1,834	—	93,05	1.706
1,655	57,1	73,23	1.212	1,835	65,7	93,43	1.713
1,660	57,4	73,64	1.222	1,836	—	93,80	1.722
1,665	57,7	74,07	1.233	1,837	65,7	94,20	1.730
1,670	57,9	74,51	1.244	1,838	65,8	94,60	1.739
1,675	58,2	74,97	1.256	1,839	—	95,00	1.748
1,680	58,4	75,42	1.267	1,840	65,9	95,60	1.759
1,685	58,7	75,86	1.278	1,8405	—	95,95	1.765
1,690	58,9	76,30	1.289	1,8410	—	97,00	1.786
1,695	59,2	76,73	1.301	1,8415	—	97,70	1.799
1,700	59,5	77,17	1.312	1,8410	—	98,20	1.808
1,705	59,7	77,60	1.323	1,8405	—	98,70	1.816
1,710	60,0	78,04	1.334	1,8400	—	99,20	1.825
1,715	60,2	78,48	1.346	1,8395	—	99,45	1.830
1,720	60,4	78,92	1.357	1,8390	—	99,70	1.834
1,725	60,6	79,36	1.369	1,8385	—	99,95	1.838



DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTIONS DES ACCUMULATEURS

Dans cette deuxième partie, nous nous occuperons de la description des différents types d'accumulateurs. Comme dans la première partie, nous donnerons ici la plus large place à l'accumulateur au plomb, puis nous décrirons les quelques autres accumulateurs divers qui ont été construits.

En principe, l'accumulateur étant constitué par des électrodes montées dans un bac qui renferme en outre l'électrolyte et les différents accessoires, il y a lieu d'examiner spécialement : 1° la fabrication et la description des plaques ; 2° les différents modes de montage des éléments.

Nous ferons d'abord une étude générale de ces questions, nous réservant d'insister avec plus de détails sur les principaux accumulateurs construits soit en France, soit à l'étranger, et dont nous donnerons une monographie spéciale.

CHAPITRE I

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE FABRICATION DES PLAQUES DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Constitution des supports. — Étudiant le fonctionnement des différentes plaques, nous avons antérieurement divisé celles-ci en plaques à grande surface, plaques empâtées ou à oxydes rapportés et plaques mixtes pour les positives ; pour les négatives, nous n'avons considéré que les deux premiers de ces types, la formation ultérieure du support n'ayant pas lieu ici.

Au point de vue de la fabrication, il n'y a pas de différence à faire entre les positives et les négatives, qui se construisent pareillement. Comme, d'autre part, les plaques du type mixte sont des plaques à surface assez développée, qui sont empâtées au début, la constitution de leur quadrillage est semblable à celle des plaques à grande surface. Il ne reste en définitive que deux types de support à étudier ici : 1° la plaque à grande surface, construite en plomb doux et caractérisée par un développement de surface aussi grand que possible ; 2° la plaque à oxydes rapportés, fabriquée en plomb dit inoxydable et portant des alvéoles qui sont ensuite remplis de matière empâtée.

Dans le premier cas, nous appelons développement de surface le rapport entre la surface réelle de contact entre le plomb (ou ce qui revient au même après formation entre la matière active) et l'électrolyte et la surface de la plaque calculée par le double du produit de sa hauteur par sa largeur. Ce développement est toujours plus grand que l'unité dans le premier type de plaque, tandis que le rapport entre la surface de contact de la matière active avec l'électrolyte et la surface apparente (double produit de la hau-

teur par la largeur) est toujours plus petit que l'unité dans le cas de la plaque à oxydes rapportés.

Formes diverses des plaques à grande surface. — Les formes de ces plaques ainsi que les procédés de fabrication sont excessivement nombreux. Nous savons d'ailleurs que, dans le calcul d'une telle plaque il y a lieu de tenir compte, d'une part, de la capacité spécifique à obtenir, et, d'autre part, de la durée, ces deux facteurs variant en sens inverse. D'autre part, nous avons vu que la capacité des plaques à grande surface varie avec le procédé de formation employé, et atteint, en général, une valeur comprise entre 0,4 et 1 ampère-heure par décimètre carré de surface active.

Dans la fabrication des plaques de ce type, on doit par conséquent chercher à obtenir une surface totale de plomb aussi grande que possible, tout en conservant au plomb actif une épaisseur en rapport avec la durée que l'on veut exiger de la plaque.

Pour un poids donné de plomb, la surface est inversement proportionnelle à l'épaisseur (s'il s'agit de lames) ou au diamètre (s'il s'agit de fils ou de grenailles). Dans le cas de feuilles de plomb, si on appelle e l'épaisseur en millimètres, on aura pour la surface, en décimètres carrés, développée par 1 kilogramme de plomb :

$$S = \frac{17,6}{e}.$$

Si on emploie du fil de plomb de e millimètres de diamètre, cette surface en décimètres carrés par kilogramme de plomb devient :

$$S = \frac{35,2}{e}.$$

Enfin, en faisant usage de grenailles sphériques ayant e millimètres de diamètre, cette même surface atteindra :

$$S = \frac{52,8}{e}$$

par kilogramme de plomb. Ce dernier cas n'a pas été réalisé industriellement, par suite de l'impossibilité d'assurer ainsi une communication électrique suffisante entre chacun des grains.

On a vu au début que Planté constituait ses éléments à l'aide de lames de plomb séparées par un isolant, puis enroulées.

Afin de pouvoir réduire l'épaisseur des lames, il adopta aussi la disposition horizontale, les lames étant séparées par des cadres en gutta-percha ou en bois paraffiné.

Tommasi garnit de lamelles de plomb de 0^{mm},1 d'épaisseur les alvéoles d'un quadrillage dont les montants verticaux étaient reliés par des nervures inclinées comme les lamelles des persiennes.

Kabath composa une électrode à l'aide d'une série de lames de plomb de 0^{mm},1 d'épaisseur et 10 à 12 millimètres de largeur. Ces lames, alternativement ondulées et plates, étaient empilées dans une enveloppe constituée par une feuille de plomb de 1 millimètre d'épaisseur, perforée de trous en quinconce sur ses deux faces longitudinales. A leurs extrémités, les lamelles étaient soudées avec la feuille de plomb.

Tamine et Arnoud firent des électrodes à l'aide de fils de plomb enroulés en spirale; ces fils étaient étirés. Simmen obtint plus économiquement ces fils de plomb en versant du plomb fondu dans un récipient préalablement chauffé dont le fond était percé d'ajutages à travers lesquels le plomb coulait en jets liquides venant se solidifier dans un bassin rempli d'eau froide.



FIG. 163.
Plaque Reynier.

Cette masse enchevêtrée a été utilisée par Reynier, qui la comprimait dans une cage semblable à celle construite par Kabath; il obtenait ainsi ses plaques feutrées.

Reynier construisit aussi des plaques composées d'une feuille de plomb de 0^{mm},5 d'épaisseur, plissée comme l'indique la figure 163. Cette feuille était entourée d'un cadre; en outre elle était évidée au milieu en forme de losange, afin de diminuer la déformation due au foisonnement.

Elieson a construit des électrodes au moyen de feuilles de plomb perforées d'un grand nombre de trous rectangulaires, dans chacun desquels on encastrait une petite spirale de plomb de 0^{mm},1 d'épaisseur, recouverte de papier d'amiante.

Howell et Crompton ont employé des lames découpées à la scie dans des blocs de cristaux de plomb, que l'on obtient en abandonnant au refroidissement lent une masse considérable de plomb fondu. Les lames ainsi produites ont une densité égale à 8 (soit les 2/3 de celle du plomb fondu).

Dujardin (puis ensuite la Société française des accumulateurs

Excelsior) composait ses plaques positives de lames de plomb doux, gaufrées, de 0^{mm},8 d'épaisseur et de 10 millimètres de largeur, disposées les unes au-dessus des autres et soudées à chaque extrémité aux barreaux verticaux d'un cadre dont les barreaux horizontaux sont ouverts en leur milieu afin de permettre la dilatation. Cette disposition est représentée sur le côté droit de la figure 164.

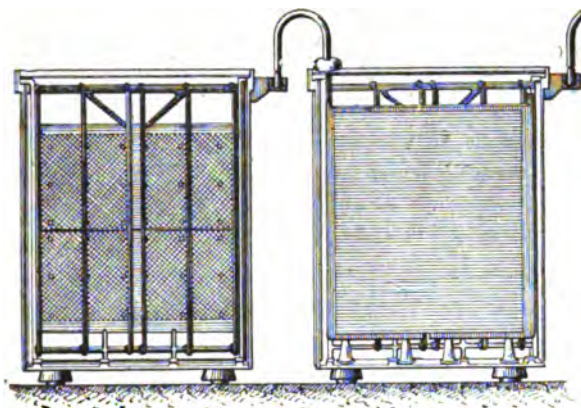


FIG. 164. — Accumulateurs Dujardin.

Actuellement, les plaques du type à grande surface et du type mixte sont constituées soit par des lames de plomb munies de nervures ou de dents qui en augmentent la surface, soit par un assemblage de rubans ou de fils de plomb. Nous étudierons plus loin les différents procédés de fabrication employés.

Parmi les plaques comportant une âme et des nervures ou des dents, mentionnons les plaques Tudor, Schulz, Majert, Lehmann, d'Arsonval-Vaugeois, Pflüger, Reuterdahl, Behrend, Gould, Bainville (âme cylindrique), Peyrusson (âme cylindrique), pour les plaques à grande surface ;

Et les types T. E. M., Pollak, Gramme, E. P. S., Heinz, Hart, Valls, Pulvis, pour les plaques mixtes.

Toutes ces électrodes, construites en une seule pièce ou en plusieurs parties assemblées, seront décrites en détail dans les monographies.

Citons parmi les plaques à rubans ou fils de plomb assemblés : les types Blot, T. E. M., Lacroix (fils à âme inoxydable), Bary (anneaux estampés), Saturne (bandelettes ajourées), Chloride (rubans

en spirale), National Battery Co, pour les plaques à grande surface, et Peigne, pour les plaques mixtes.

Ces électrodes, différentes de forme et de constitution, seront également décrites dans les monographies.

Nous signalerons, en outre, comme plaques à grande surface :

La plaque Epstein, qui possède une âme munie de fines nervures horizontales à section rectangulaire et en regard les unes des autres des deux côtés de la plaque.

La plaque Oerlikons comportant également une âme, de fines nervures horizontales à section triangulaire se correspondant des deux côtés de la plaque, et des nervures trapézoïdales verticales légèrement décalées d'un côté à l'autre ; cette plaque est entourée d'un cadre.

La plaque Pfaff, qui possède une âme et un cadre, est partagée par un certain nombre de nervures verticales et horizontales, en cases de forme carrée, dans lesquelles se trouvent les fines nervures actives inclinées à 45° et dont le sens d'inclinaison varie d'une case à la suivante dans les deux sens.

La plaque de la Battery Co, de Londres, n'a pas d'âme, mais est constituée par l'assemblage d'une série de bandes à âme et à fines nervures rectangulaires horizontales de 26 millimètres de largeur et de 7^{mm},5 d'épaisseur, et qui sont placées sur champ en laissant entre elles un intervalle de 5 millimètres, de telle sorte que la plaque terminée possède comme épaisseur la largeur des bandes, soit 26 millimètres.

La plaque Franke est divisée en cases rectangulaires de 46 millimètres de hauteur et 21 millimètres de largeur, entre lesquelles on a ménagé des ouvertures allongées dans le sens vertical, afin de permettre la dilatation.

Chaque case possède des fines nervures verticales et horizontales disposés en quinconce des deux côtés de la plaque, qui porte en outre au milieu un certain nombre de baguettes à section circulaire placées horizontalement.

La plaque Walitschek est caractérisée par des séries de petites nervures verticales entre lesquelles on laisse horizontalement des rainures. Ces nervures, qui se projettent en forme de rectangle allongé dans le sens vertical sur la surface de la plaque, présentent en section verticale perpendiculaire au plan de la plaque une forme triangulaire, la base étant sur une face et le sommet aboutissant à l'autre face. Les nervures voisines sont placées en sens inverse, de

telle façon que, sur une face de la plaque, se présentent alternativement une base et un sommet.

La plaque Berks-Renger, de Bélabaya (Hongrie), est obtenue à la presse hydraulique et présente en section une âme et des nervures fines horizontales qui sont ondulées et se terminent en pointe à la surface.

Dans la plaque H. Lake¹, on retrouve la disposition à âme munie de fines nervures horizontales, dont les profils variés sont indiqués



FIG. 165.



FIG. 166.



FIG. 167.

Plaques Lake en coupe.

dans les figures 165, 166, 167. Dans la figure 166, l'âme présente des ondulations.

L'assemblage de bandes de plomb, alternativement plates et ondulées, dans un cadre, a été employé par de Bobinsky, Elieson et Bobinsky. Ces derniers soudent à une nervure verticale médiane les bandelettes, qui sont libres de se dilater sur les côtés, disposition fréquemment adoptée.

Geoffroy et Delore² ont proposé des plaques constituées par un assemblage de lamelles laminées ou estampées, munies de trous, permettant l'enfilage sur des tiges *b* (fig. 168) en plomb ou en ébonite. Les différentes lames sont séparées par des fils de plomb ou d'ébonite *c*, qui entourent les tiges. L'assemblage se fait par du plomb coulé en *e*; les saillies *h*, taillées dans les bandes, ont pour but de faciliter la libre dilatation.

1. Brevet anglais 29273, de 1897.

2. Brevet français 306897, du 15 avril 1901.

Dans la plaque Lehmann et Mann ¹, représentée en figure 169, les feuilles de plomb l , découpées en losange, sont disposées en piles et assemblées les unes aux autres en zigzag.

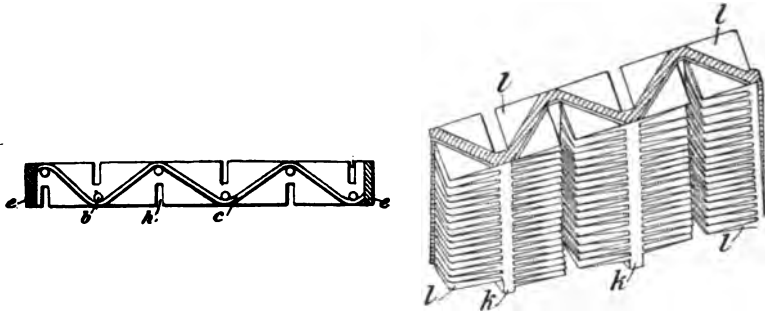


FIG. 168. — Plaque Geoffroy et Delore.

FIG. 169. — Plaque Lehmann et Mann.

Les piles des losanges sont réunies en des points diagonalement opposés par une ossature k , qui assure la rigidité de la plaque.

La plaque Van Kampen ² est constituée par des petites plaques

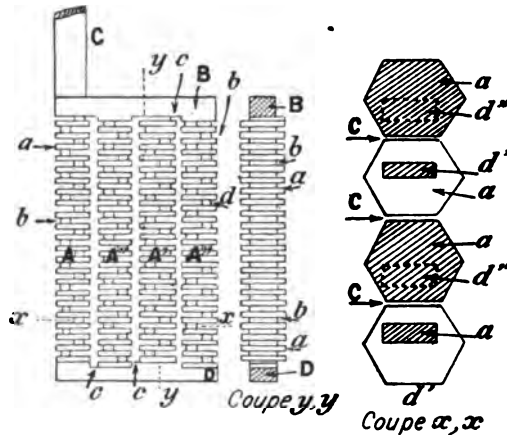


FIG. 170, 171, 172. — Plaque Van Kampen.

unitaires A' , A'' , disposés parallèlement en laissant entre elles un intervalle et soudées aux nervures horizontales B et D (fig. 170 à 172). Chaque plaque unitaire est composée d'un grand nombre de petites lamelles horizontales a , ayant la forme qu'indique la figure 172; entre chacune d'elles se trouve un intervalle b égal à l'épaisseur a .

1. Brevet allemand 100131, du 3 août 1897.

2. Brevet hongrois 15278, du 22 novembre 1898.

Ces lamelles sont reliées par des nervures d, d' placées en zigzag dans le but d'éviter la déformation de la plaque.

Hall (1894) prend une plaque percée d'alvéoles, dans lesquels il introduit des rubans de plomb minces et enroulés en spirale.

Loppé, Morin, Martin et Griner¹ ont proposé une plaque formée d'un certain nombre de feuilles de plomb minces et ondulées ; il y en

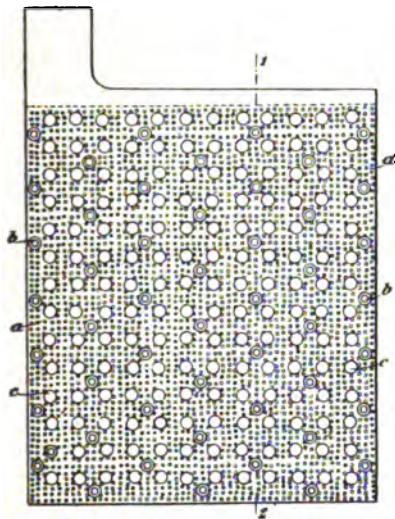


FIG. 173. — Plaque Loppé, Morin, Martin et Griner.

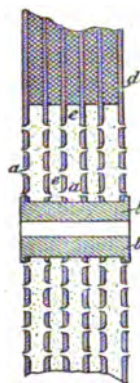


FIG. 174. — Coupe de la plaque précédente

a six dans la plaque représentée par les figures 173 et 174, cette dernière étant une coupe agrandie de la section verticale suivant la ligne 1-2 de la figure 173.

Ces feuilles sont perforées d'un grand nombre de petits trous a , autour desquels le métal est repoussé en forme de tronc de cône, ce qui donne à la feuille l'aspect d'une râpe de cuisine.

L'assemblage des feuilles est effectué par des rivets tubulaires b, b . Les trous c, c , qui traversent la plaque de part en part, permettent la circulation de l'électrolyte. Les feuilles sont maintenues écartées par des cales en plomb d , à la partie supérieure de la plaque.

J.-B. Relin et C.-A. Rosier² constituent une plaque à grande sur-

1. Brevet français 298997, août 1900 ; — brevet anglais, n° 20110, accepté le 15 septembre 1900.

2. Brevet français 292163 ; — brevet allemand 124480 ; — brevet anglais 24297 ; de 1899.

face en soudant à la partie supérieure d'un cadre une série de petites bandes minces en plomb B tordues sur elles-mêmes. Ces bandelettes sont libres à la partie inférieure. Les plaques sont formées ainsi. Mais, comme les spires des bandelettes dépassent la surface du cadre, on écrase les plaques que l'on a préalablement saupoudrées d'une matière granuleuse résistante, capable d'être éliminée facilement ensuite, telle que le sel marin qu'on peut dissoudre. On conserve ainsi les vides formés par les spires des bandelettes.

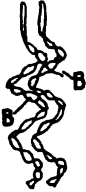


FIG. 175. — Bandelettes
Relin et Rosier.

Dans la figure 175, les bandelettes B, tordues, ont été enroulées sur un cylindre enlevé ensuite.

Les fils de plomb sont employés entre autres par Damelincourt¹, qui construit une plaque en deux parties accolées. Chaque partie comprend un cadre et des compartiments dans lesquels sont logés de minces

fils de plomb ; ceux-ci sont horizontaux dans une partie et verticaux dans l'autre.

Damade² fait des tresses en fils de plomb repliés et juxtaposées de façon à composer la plaque ; le tout est ligaturé à l'aide d'attaches de fils de plomb.

Formes diverses des supports de plaques genre Faure. — Les premières plaques construites par Faure étaient composées de lames de plomb sur lesquelles on appliquait une pâte de sulfate ou d'oxydes de plomb soutenue par un cloisonnement en feutre. Les éléments étaient constitués d'un certain nombre de ces plaques planes, ou encore, comme dans les premiers accumulateurs Planté, d'une seule paire d'électrodes roulées en spirale.

Un premier perfectionnement imaginé par Gustave Philippart, et breveté sous le nom d'Ernest Volkmar³, a consisté à éviter l'inconvénient des cloisonnements et à retenir la matière active dans les trous, cellules ou alvéoles d'une plaque de plomb assez épaisse. Les premières plaques de Gustave Philippart étaient en plomb laminé de 3 à 4 millimètres d'épaisseur ; elles étaient perforées mécaniquement

1. Brevet français 298621, du 27 mars 1900.

2. Brevet français 299141.

3. Brevet français 145218, du 8 octobre 1881.

de trous très nombreux et très rapprochés, qui étaient remplis de matière active.

Les plaques Faure-Volkmar construites ensuite avaient la forme de grille encore employée actuellement par un assez grand nombre de constructeurs. Les barreaux horizontaux et verticaux de cette grille ont une section en losange, de sorte que chacun des alvéoles est formé de deux troncs de pyramide accolés par leurs petites bases.

Ces grilles, fabriquées en plomb doux, se peroxydaient assez rapidement. En vue de retarder cette peroxydation, Sellon¹ a constitué le support des plaques d'un alliage plomb-antimoine, plus inoxydable que le plomb doux et plus résistant mécaniquement.

Les plaques ainsi perfectionnées ont été désignées dans la suite sous le nom de plaques Faure-Sellon-Volkmar.

Les modifications qui ont été apportées à ce type de plaques ont eu pour but de retenir plus longtemps la matière active dans ses alvéoles. On a pensé y parvenir en enfermant les matières actives dans des cellules rétrécies vers l'extérieur.

Comme il est impossible d'obtenir de telles plaques par coulée, puisqu'il faut prévoir une dépouille pour le démoulage, Drake et Gorham ont coulé une grille ordinaire Faure-Sellon-Volkmar et l'ont ensuite laminée de façon à écraser les nervures à la surface et à produire ainsi une plaque, dans laquelle les alvéoles ont une section qui va en diminuant vers la surface.

Gadot est arrivé à ce même résultat, mais d'une façon beaucoup plus commode, en constituant la grille de deux parties accolées et réunies par des rivets de plomb; chacune des parties est obtenue facilement par coulée, puisque les barreaux ont une forme triangulaire ou trapézoïdale. Cette plaque, représentée en figure 176, est encore construite par un certain nombre de fabricants, ainsi qu'on le verra dans les descriptions.

Cette même forme de quadrillage a été obtenue d'une seule pièce par Laurent Cély. Ainsi qu'il est décrit dans le chapitre relatif aux accumulateurs T. E. M., on constitue d'abord ici les pastilles de matière active en coulant un sel de plomb fusible (chlorure de plomb); on dispose ces pastilles les unes à côté des autres dans un moule, et



FIG. 176.
Plaque Gadot.

1. Brevet français 147831, du 10 mars 1882; — brevet anglais 3987, du 15 septembre 1881.

on coule du plomb qui les sertit et forme des nervures dont la section triangulaire présente sa base à la surface.

C'est dans le même but que Reckenzaun prépare de petits boudins en pâte d'oxydes de plomb qu'il fait sécher, puis dispose en rangées régulières au milieu d'un moule dans lequel on coule du plomb; celui-ci emprisonne les boudins de matière active.

Quelques auteurs ont eu recours à l'emploi de pastilles artificielles en matière soluble (Pescetto) ou de noyaux en sable (Hagen) sur les-

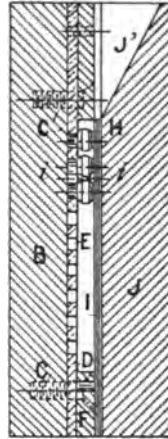
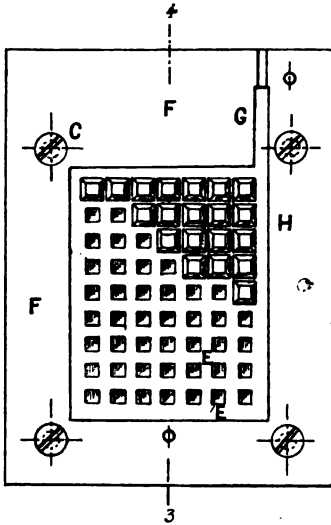


FIG. 177. — Moule L. Champagne. FIG. 178. — Coupe du moule L. Champagne.

quels on coule le plomb, comme dans les deux cas précédents. Après la coulée on élimine, par dissolution par exemple, les pastilles étrangères, et il reste une grille en plomb à alvéoles ayant la section désirée qu'on garnit d'oxydes de plomb.

Léon Champagne¹ se sert à cet effet d'un moule qui se compose d'une plaque en métal B, sur laquelle est fixée par des vis C (fig. 177 et 178) une plaque en cuivre D présentant des perforations E. Au milieu, la pièce métallique F est traversée par le canal G, qui sert à l'échappement de l'air. Dans chaque ouverture E, on vient loger une pièce H en craie. La plaque de fermeture J du moule est ensuite serrée sur cet ensemble, après interposition d'une feuille d'amiante I. La coulée du plomb se fait par l'échancrure J'. Après refroidisse-

1. Brevet anglais 1844, du 26 janvier 1899.

ment, les pièces H sont éliminées par trempage dans l'acide chlorhydrique étendu, et on obtient alors la grille représentée en figure 179.

Actuellement les supports des plaques à oxydes rapportés affectent les formes les plus diverses. On peut les diviser en : 1° quadrillages à âme comportant une âme centrale et, à la surface, des cellules de forme quelconque, droites ou inclinées; 2° plaques à grille (Gitterplatten) composées d'un assemblage de barreaux de section et de sens quelconques laissant entre eux des alvéoles; 3° plaques à cadre (Rahmenplatten)¹, caractérisées par une pastille unique de matière entourée d'un cadre qui la soutient et lui amène le courant. On comprend également dans ce troisième groupe les plaques composées de plusieurs grandes pastilles encadrées; 4° plaques diverses.



FIG. 179. — Plaque L. Champagne.

1° *Quadrillages à âme*. — Dans le premier groupe se rangent toutes les plaques à augets : T. E. M., E. P. S., Pescetto, Hart, Valls, Chalmeton, National Battery C°, etc., qui seront décrites dans les monographies.

2° *Plaques à grille*. — Le deuxième groupe comprend certainement le plus grand nombre des formes qui ont été fabriquées ou brevetées. Nous décrirons en détail dans les monographies les types T. E. M., l'Etampé, Gramme, Hagen, E. P. S., Pescetto, Schulz, Moll et Palmer, Tudor, Majert, Oméga, Heinz, Pflüger, Watt, B. G. S., Wüste et Rupprecht, Reuterdahl, Behrend, Valls, Chalmeton, Aigle, de Dion et Bouton, Sperry, Julien, Phœbus, etc.

Parmi les autres formes brevetées ou fabriquées, signalons les suivantes :

La plaque Correns, constituée par deux grilles assemblées dont les barreaux sont à section triangulaire avec la base à la surface de la plaque et le sommet au milieu. Les deux grilles présentent entre elles un petit écartement et sont assemblées de telle façon que le point de croisement des barreaux de l'une correspond au milieu des alvéoles de l'autre.

La plaque Cartney² se compose d'un cadre *a* (fig. 180) et de deux grilles un peu écartées. Comme dans la plaque Correns, les barreaux *b*, *b* d'une face alternent avec ceux de l'autre; mais il existe en

1. Désignées aussi en Allemagne sous le nom de Masseplatten (plaques à matière).

2. Brevet anglais 675, du 11 janvier 1900.

outre ici des barrettes transversales *c, c*, représentées en figure 181, dans laquelle on a enlevé la grille de face pour montrer la disposition adoptée.

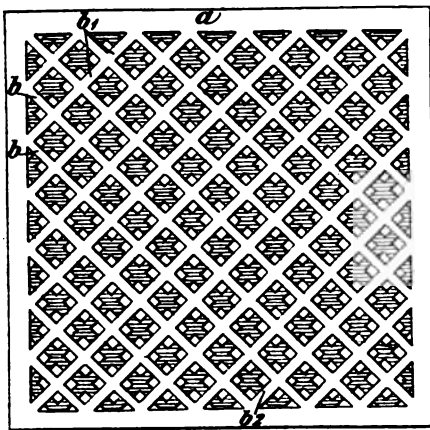


FIG. 180. — Plaque Cartney.

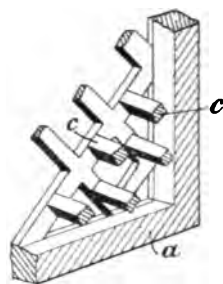


FIG. 181. — Partie de grille Cartney.

Les plaques de Oerlikon dérivent de la grille primitive de Faure-Sellon-Volkmar; la section des barreaux est en forme de losange;

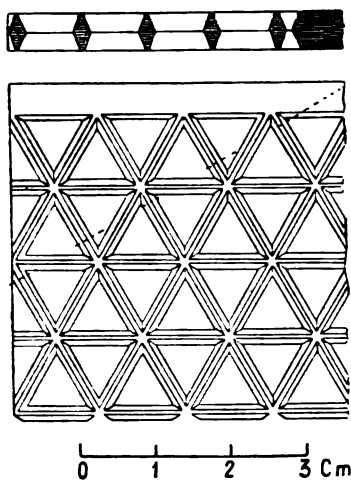


FIG. 182. — Plaque Oerlikon.

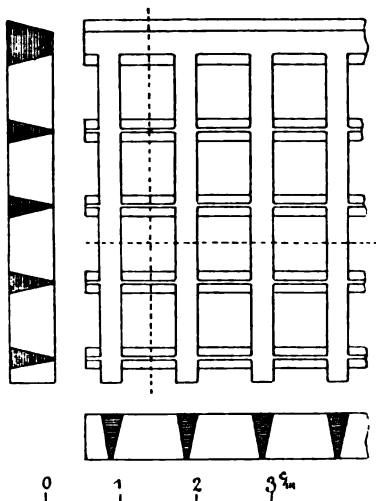


FIG. 183. — Plaque Hartung.

mais les alvéoles ont une surface triangulaire ou hexagonale. La figure 182 représente le premier cas.

Dans la plaque Hartung, représentée en figure 183, les barreaux

triangulaires sont disposés en deux séries, l'une horizontale et l'autre verticale.

Leslie W. Collins ¹ construit une plaque dont le cadre est en deux parties, l'une d'elles portant la queue A_2 (fig. 185). Dans les entailles B de ce cadre s'appliquent les tenons B_2 des extrémités des baguettes B_1

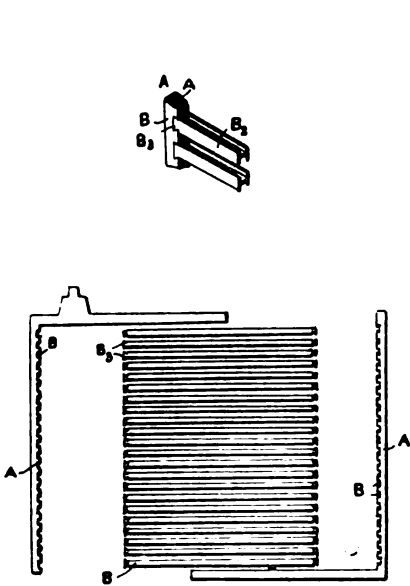


Fig. 184 et 185. — Grille Collins.

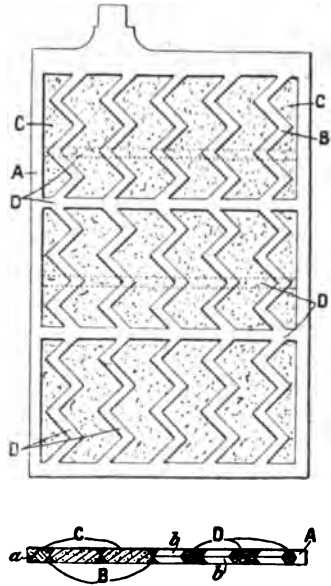


Fig. 186 et 187. — Grille Hewitt.

qui, après l'introduction, sont fondus ou soudés. La section des baguettes est, comme le montre la vue en perspective de la figure 184, en forme de double T.

La grille John Hewitt ², représentée par les figures 186 (élévation) et 187 (coupe 2-2), se compose d'un cadre A dont les montants sont creusés intérieurement (a, fig. 187) et qui possède dans toute sa longueur des traverses B en zigzag également creusées intérieurement pour mieux retenir la matière. Les traverses sont reliées en différents points par les nervures horizontales D, disposées alternativement sur une face et sur l'autre et ayant, comme épaisseur, la moitié de celle des traverses; ces nervures ont pour but de consolider la plaque.

1. Brevet américain 669064, du 7 juin 1899.
2. Brevet américain 668517, du 12 juin 1900.

Théodore Pescatore ¹ constitue sa plaque de deux grilles, qui sont empâtées, puis ensuite accolées parallèlement et légèrement séparées par des pièces d'espacement.

Des grilles à barreaux triangulaires présentant leur base à la surface de la plaque peuvent être obtenues en une seule pièce par coulée, à condition d'alterner les barreaux de chaque côté de la plaque. C'est ainsi que se construit la grille Moll et Palmer, décrite dans les monographies. Du même type sont les plaques du baron d'Arnould ², celles de Lindstrom, Hewitt John et Hewitt Thomas ³, « The Electric Storage Battery Co » (Voir la description plus loin), etc.

3° *Plaques à cadre.* — Dans le troisième groupe, plaques à cadre, peuvent se ranger les plaques Hammacher, Bøese, Dinin, qui seront décrites dans les monographies.

4° *Plaques diverses.* — Parmi les autres types divers, on peut citer les plaques qui renferment un autre métal que le plomb comme support ou comme âme conductrice. Ce remplacement a souvent été proposé en vue d'alléger la plaque et d'augmenter sa conductibilité. Disons de suite qu'il n'y a jamais eu d'applications réellement industrielles, les métaux employés autres que le plomb étant toujours plus ou moins attaquables par l'électrolyte de l'accumulateur et donnant en outre des actions locales avec la matière active.

Entre les nombreux brevets pris pendant ces dernières années, signalons les suivants :

La Société J. Buffaud et A. Tavian ⁴ prend comme plaque négative une feuille d'aluminium plissée recevant la matière active.

Siebrand de Mundaca, Beer et Schneeberg ⁵ constituent leurs plaques, positives et négatives, à l'aide d'une âme très mince en aluminium, perforée d'un très grand nombre de trous très fins. Ce support est d'abord recouvert de cuivre électrolytiquement, puis plombé par un moyen quelconque. Il est ensuite recouvert de matière active.

De Roussy de Sales et Gueugnon ⁶ prennent également une feuille d'aluminium perforée comme support de leurs négatives.

Blanc ⁷ recouvre l'âme en aluminium d'une couche de cuivre, puis d'une couche de plomb, par électrolyse.

1. Brevet français 309173, du 20 mars 1901; — brevet anglais 21233, du 23 novembre 1900.

2. Brevet français 301522, du 22 juin 1900.

3. Brevet français 298511, du 23 mars 1900.

4. Brevet français 304474, du 10 janvier 1901.

5. Brevet français 306270, du 16 mars 1901.

6. Brevet français 307745.

7. Brevet français 313499, du 14 août 1901.

Galy et Rain¹ recouvrent également de plomb l'âme en aluminium qu'ils enduisent d'abord d'une soudure spéciale à base d'étain, puis d'une couche d'étain sur laquelle le plomb est appliqué par laminage ou encore déposé par immersion dans un bain de plomb fondu.

Fortun et Semprun² silicotent le support négatif en aluminium dans le but d'éviter son attaque.

Dans les plaques de la Société La Force, Haran et C^o³, les supports en plomb possèdent à l'intérieur une âme en cuivre afin d'en augmenter la conductibilité.

Les supports en charbon (crayons unis ou à ailettes, à cannelures, etc.) ont aussi été proposés comme supports conducteurs. Citons entre autres les électrodes Fournier⁴.

Dans une autre catégorie, beaucoup plus importante que la précédente, on peut classer les plaques dans lesquelles les supports comprennent une partie conductrice en plomb ou alliage de plomb et une partie isolante qui retient la matière active.

Nous trouverons dans cette catégorie des accumulateurs qui ont été construits et se trouvent décrits d'une façon détaillée dans les monographies T. E. M., Max, Phénix, Heinz, Fredet, Pope et Son, Lagarde, Hathaway, Cheval Lindemann, etc.

Les brevets sur ces genres d'électrodes sont très nombreux.

Comme supports isolants, on trouve très souvent des enveloppes perforées en ébonite, celluloïd, etc., ou encore des enveloppes poreuses : tissus d'amiante, de caoutchouc, terres poreuses, etc.

L'« Electrical Storage Company », de Londres⁵, a construit des plaques composées d'une grille, de bandes de celluloïd tendues entre les barreaux verticaux de façon à retenir la matière et d'une enveloppe en celluloïd perforé.

L'accumulateur multitubulaire de D. Tommasi⁶ rentre dans cette classe ; les plaques positives et négatives affectent la forme de tubes à section circulaire ou carrée (Voir *fig.* 188 et 189). La gaine perforée est en matière isolante (elle peut être aussi en plomb) ; au centre se trouve la tige en plomb servant de conducteur ; entre ces deux parties est logée la matière active.

1. Brevet français 317962, du 21 janvier 1902.

2. Brevet français 309307, du 23 mars 1901.

3. Brevet français 320257, du 13 août 1902.

4. Brevet français 317812, du 17 janvier 1902.

5. *L'Eclairage électrique*, t. 1, p. 527.

6. Brevet français 203249, du 18 janvier 1890 ; — brevet allemand 56413, du 2 juillet 1890.

Ces tubes sont introduits dans un récipient divisé par des plaques en matière isolante, percées de trous, en compartiments renfermant alternativement des tubes positifs et des tubes négatifs.

Currie¹ constitue ses électrodes en disposant une tige de bronze au milieu d'un fourreau en amiante dans lequel on coule du chlorure de plomb fondu. On remplace ensuite la tige de bronze par une tige en plomb coulé de même forme. Le chlorure de plomb est alors réduit en plomb spongieux d'après les méthodes connues.

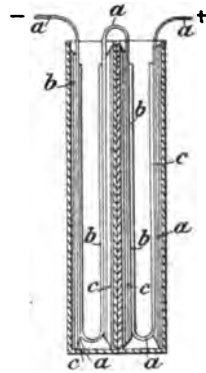
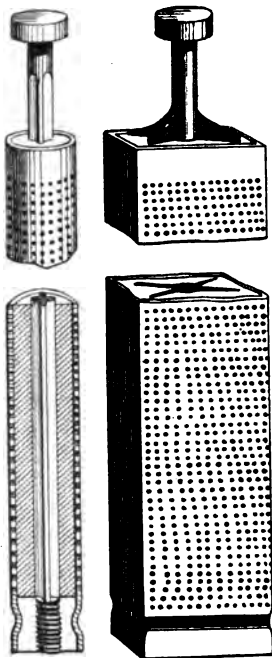


FIG. 188 et 189. — Electrodes Tommasi. FIG. 190. — Accumulateur A. Ricks.

Le support employé par Paul-Émile Placet² est constitué d'un tissu (feutre, toile, canevas, crin) enduit de matière inattaquable à l'acide (paraffine, bitume, solution de caoutchouc, silicate, etc.). Autour de ce support est enroulé un fil conducteur en forme de spirale, recouvert lui-même par la pastille de matière active.

Albert Ricks a breveté³ un support mince en matière isolante, celluloïd, mica, ou encore en aluminium recouvert d'une couche isolante. Sur ce support, on fixe un enduit d'une substance agglutinante

1. *Lumière électrique*, t. XL, p. 586 ; 1891.

2. Brevet américain 668356, du 14 novembre 1899 ; — *Éclairage électrique*, t. XXVIII, p. 34 ; 6 juillet 1901.

3. Brevet français 300012, du 5 mai 1900 ; — brevet allemand 116413, du 11 avril 1900 ; — *l'Éclairage électrique*, t. XXVIII, p. 34 ; 6 juillet 1901.

quelconque, une solution de caoutchouc ou de celluloïd, par exemple. Puis on répand sur cette couche de la matière active finement granulée. Après le séchage de cette première couche, on empâte comme sur une plaque ordinaire.

La partie conductrice de la plaque constitue en même temps la connexion et est amovible. C'est, comme le montre la figure 190, une bande a recourbée en forme d'U et perforée. Cette bande est appliquée sur la matière active des électrodes c et, pour assurer un bon contact avec celles-ci, des bandes flexibles b en matière élastique, caoutchouc par exemple, viennent opérer le serrage.

Les électrodes W.-H. Smith¹ sont composées d'une grille inoxydable à barreaux horizontaux, entre lesquels est maintenue une lame d'ébonite mince et ondulée. Une enveloppe perforée en celluloïd renferme cette grille et la matière active qui l'entoure.

La plaque von der Poppenburg² se compose d'un cadre en ébonite au milieu duquel on vient loger une grille en plomb. Dans des rainures du cadre, on peut fixer des bandes horizontales en ébonite qui sont elles-mêmes traversées par des bandes verticales en même matière. Ces traverses maintiennent des plaques perforées en ébonite ainsi que des plaques en feutre. La matière active est enchâssée entre celle-ci et la grille intérieure.

Alexandre Katz³ emploie une grille en matière non conductrice et à larges mailles, qui renferme la matière active; cette grille est entourée de feuilles de plomb perforées.

L'électrode Gouin⁴ comprend une âme centrale constituée par une tige de plomb entourée de matière active. Celle-ci est retenue par un tube-enveloppe en plomb portant de larges évidements et recouvert sur sa face interne d'un tube en matière isolante, ébonite ou celluloïd, perforé de petits orifices.

Dans certains cas, le support est constitué de fils de plomb et de matière isolante. On verra plus loin que la plaque Gülcher est un tissu de fils de plomb ou de fils de verre.

Pour constituer son électrode, Gaston Allard⁵ prend un fil d'amiante autour duquel il enroule en spirale un fil de plomb de 1 millimètre de diamètre. Après avoir recouvert de matière active, on

1. Brevet anglais 13646, du 20 juin 1896; — *l'Éclairage électrique*, t. XIV, p. 515; 19 mars 1898.

2. Brevet français 299633.

3. Brevet français 300748.

4. Brevet français 318912, du 21 février 1902.

5. Brevet hongrois 21446, du 29 décembre 1900.

entoure d'un nouveau réseau d'amiante, puis de fils de plomb et de matière active. On recommence plusieurs fois les enroulements successifs d'amiante et de plomb, la dernière couche étant un réseau d'amiante, de façon à retenir la matière.

La plaque Clare, construite par l'« International Storage Battery Co », pour les éléments d'automobiles, possède un support en

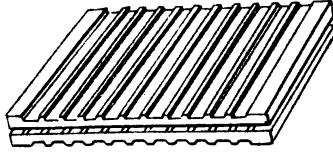


FIG. 191. — Support Clare.

grès poreux qui est débarrassé des impuretés conductrices. L'unique côté qui reçoit la matière active est divisé en cent alvéoles par des nervures étroites qui se coupent à angle droit. L'autre côté (Voir la figure 191) possède des nervures parallèles dans un seul sens.

Des nervures un peu plus épaisses que celles qui constituent les alvéoles permettent de juxtaposer les deux parties de la plaque en laissant un intervalle entre les deux surfaces de matière active. C'est dans cet intervalle qu'après avoir cimenté les deux parties on glisse comme conducteur une feuille de plomb laminé de 8 millimètres d'épaisseur et qui porte la prise de courant.

Hess¹ a breveté une électrode dans laquelle le support de matière active est constitué par un agglomérat de sable et de caoutchouc entouré d'un cadre en plomb.

Dans la plaque Hatch², on accole de chaque côté d'une lame de plomb deux plaques poreuses percées de trous ou creusées de rainures que l'on garnit de matière active.

Pour construire la plaque de la Société germano-suisse de Fribourg³, on applique d'abord, à l'intérieur d'une cuvette en celluloïd perforé, une cloison poreuse; sur celle-ci on dispose la moitié de la matière active, puis on place la grille en plomb, et on étend la deuxième moitié de la matière. Après application d'une deuxième cloison poreuse, on ferme enfin la cuvette en celluloïd, dont les deux parties sont collées par de la dissolution de celluloïd.

1. *L'Eclairage électrique*, t. I, p. 658.

2. *Lumière électrique*, t. XL, p. 130.

3. *Eclairage électrique*, t. IX, p. 218: 31 octobre 1896.

La Société Fulmen¹ a construit en 1896 des plaques à grille dans lesquelles la matière active était retenue par une enveloppe en parchemin ou en amiante, recouverte à son tour d'une enveloppe en ébonite perforée dont les deux côtés étaient reliés par des rivets en ébonite.

Faure King² recouvre la plaque empâtée d'une couche de gutta-percha, puis il perce chaque alvéole de matière d'un ou plusieurs trous.

La plaque H. Texier d'Arnoult³ se compose d'une grille empâtée dont le cadre a été enduit d'une solution de celluloïd (75 0/0) dans l'acétone (23 0/0) dans le but de diminuer les actions locales entre la matière active et son support. Cette plaque est entourée de deux feuilles perforées en celluloïd, que l'on fait adhérer par une pression convenable sur l'enduit du cadre, fraîchement appliqué.

Damade⁴ constitue ses plaques d'un sac tissé en fil d'amiante et de laine, verre ou laitier, qui renferme la matière active, cette matière et son contenant étant solidarisés par des coutures ou fils de plomb formant le conducteur.

1. *Éclairage électrique*, t. VIII, p. 565; 9 septembre 1896.

2. Brevet anglais 29145, du 18 décembre 1896.

3. Brevet français 301522, du 22 juin 1930.

4. Brevet français 320278, du 14 août 1902.

CHAPITRE II

CONSTRUCTION DES PLAQUES DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Au point de vue de la construction des différents types de plaques, on peut distinguer deux modes généraux de travail du plomb : 1° les procédés de coulée, dans lesquels le plomb est travaillé à une température au moins égale à la température de fusion ; 2° les procédés de travail du plomb à basse température (c'est-à-dire température inférieure à celle de fusion).

Coulée des plaques. — Ce procédé, qui est le plus employé, consiste à couler le plomb ou l'alliage de plomb en fusion dans un moule de forme appropriée qui possède en creux les parties qui doivent être pleines dans la plaque, et *vice versa*.

La température de fusion du plomb pur est 334° C. Les alliages de plomb et antimoine fondent à une température un peu supérieure, mais qui ne dépasse guère 350° C. pour les teneurs employées (au maximum 10 0/0 d'antimoine).

La fusion est en général effectuée dans des marmites en fonte, et on maintient une température notablement supérieure à celle de fusion.

Pour les plaques de forme simple, le moule est en deux parties symétriques, juxtaposées lorsque le moule est fermé, et écartées lorsque celui-ci est ouvert. Des charnières et des vis de serrage permettent d'effectuer ces deux opérations.

Ces moules se construisent soit en fonte, soit en acier ou en bronze. L'acier ou le bronze, quoique plus chers et plus difficiles à travailler, sont employés de préférence lorsque les plaques doivent comporter des nervures très fines et très rapprochées.

L'orifice de coulée du moule doit avoir une section suffisante pour

permettre l'alimentation rapide de tous les canaux. Si l'intérieur du moule affectait uniquement la forme de la plaque, celle-ci ne serait jamais saine, le plomb emprisonnant toujours des bulles d'air pendant son refroidissement rapide. Des plaques ainsi obtenues posséderaient de nombreux trous et soufflures qui nuiraient à leur solidité mécanique et surtout accéléreraient la peroxydation en certains points, cause de rupture pendant le fonctionnement de l'accumulateur.

Pour cette raison, il convient de prévoir à la partie supérieure de la plaque une masselotte de plomb, qui rassemble la plus grande partie des bulles d'air et qui, sciée ensuite, permet d'obtenir une plaque plus saine.

En outre, on dispose 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 sous la poussée des veines de plomb liquide.

On prévoit souvent aussi des canaux supplémentaires pour alimenter certains points de la plaque éloignés de l'orifice de coulée. Ces canaux extérieurs à la plaque sont enlevés à l'ébarbage.

La coulée peut être faite à la poche par la partie supérieure du moule, ou mieux encore à l'aide d'un siphon alimentant le moule par la partie inférieure. Cette dernière solution permet de puiser le plomb à une certaine distance du niveau dans la marmite de fusion et, par suite, de l'avoir exempt des crasses d'oxyde qui se produisent à la surface. Elle doit donner, d'autre part, moins de soufflures dans le plomb.

Afin de faciliter le démoulage, on garnit l'intérieur du moule d'une couche excessivement mince de poudres très fines (colcotar, talc, plombagine, etc.).

Dans les grilles ordinaires, l'écartement des deux parties du moule se fait perpendiculairement au plan de la plaque. Si celle-ci comporte des augets inclinés (T. E. M., Hart, Valls, etc.), il est nécessaire de prévoir un dispositif permettant à chacun des deux tampons du moule de s'écarter dans la direction des augets.

Enfin, lorsque la plaque doit posséder des nervures superficielles de chaque côté, réunies par des nervures centrales, le moule comprend deux plateaux possédant l'empreinte des nervures superficielles ; entre ces plateaux, on place un peigne dont les dents ont entre elles des intervalles qui correspondent à l'épaisseur des nervures centrales. Après coulée et refroidissement, on procède à l'arra-

chement des peignes au moyen d'un dispositif quelconque (vis et volant, par exemple). C'est le procédé employé pour construire la plaque de Dion et Bouton décrite plus loin ; c'est également le procédé employé par Riasso ¹.

On emploie quelquefois la coulée pour faire une partie seulement de la plaque. Lorsqu'il s'agit, par exemple, d'une plaque constituée par un assemblage de bandes ou de fils de plomb réunis par un cadre en plomb, celui-ci est obtenu par coulée dans une forme ou dans un moule spécial.

Les figures 390 à 393 montrent le moule employé à cet effet par la fabrique d'accumulateurs Gulcher et que nous décrivons dans le chapitre consacré à ces éléments.

Gulcher ² a breveté également un procédé de fabrication de plaques à grande surface, consistant à disposer dans une forme spéciale alternativement des bandes de plomb et des bandes de papier. Afin de dégager les extrémités des bandes de plomb, qui doivent être noyées dans le plomb coulé du cadre, les bandes de papier sont coupées moins longues et plus larges que celles de plomb, de sorte que la mise en place dans la forme se fait facilement. Le paquet de bandes ainsi formé est disposé dans un moule, dans lequel on verse le plomb qui doit constituer le cadre. Le papier a pour but d'éviter la coulée du plomb dans les intervalles ; il est éliminé ensuite par un traitement à l'acide sulfurique.

On a fait souvent au procédé de coulée simple le reproche de ne pas donner un métal suffisamment homogène. Aussi a-t-on imaginé différents systèmes de coulée sous pression.

Dans le système Lloyd, un siphon qui se remplit automatiquement de plomb fondu est mis en communication, au moment de la coulée, avec une canalisation d'air comprimé. Le procédé est plus rapide que celui de la coulée à la poche, et le plomb, qui est comprimé, est plus homogène. C'est ce procédé qui est employé par la Société pour le Travail électrique des métaux.

Vellino ³ coule sous très haute pression de façon à prendre le plomb à une température très peu supérieure à celle de son point de fusion et à éviter ainsi les dangers d'oxydation et le retrait qui se produisent lorsque la température est trop élevée. Ici, on établit dans le récipient de fusion du plomb une pompe à piston relié au piston

1. Brevet français 314891, du 10 octobre 1901.

2. Brevet français 298548, du 24 mars 1900.

3. Brevet français 323087, du 16 juillet 1902.

d'un cylindre moteur, de telle sorte qu'étant plongée sous la masse en fusion cette pompe en retire le plomb au-dessous du niveau et le refoule dans le moule par un siphon remontant du fond de la marmite. Ce siphon débouche dans une tuyère horizontale de moindre diamètre et qui va s'élargissant en cône jusqu'au moule.

Lors de la montée du piston, le plomb rentre dans le corps cylindrique de la pompe par le jeu existant entre le piston de celle-ci et la tige. Pendant la descente, une partie de la tige appuie sur son siège, comme le ferait une soupape, et ferme l'arrivée du plomb. Le plomb contenu dans la pompe est alors comprimé dans le moule à une pression qui peut varier de 20 à 200 kilogrammes par centimètre carré.

Travail des plaques à basse température. — La coulée des plaques à grande surface ne permet guère de dépasser 10 comme développement de surface, principalement par suite des arrachements qui se produisent pendant le démoulage dans une plaque en plomb doux munie de nervures fines et profondes.

On a cherché pendant ces dernières années à obtenir avec les plaques à grande surface un développement aussi élevé que possible, de façon à augmenter leur capacité spécifique et à la rapprocher de celle des plaques à oxydes rapportés, bien supérieures à ce point de vue.

C'est pour cette raison et aussi afin d'obtenir un plomb très homogène et donnant une peroxydation aussi régulière que possible qu'on a remis en honneur les procédés de travail du plomb à une température inférieure à celle du point de fusion.

En 1885, de Khotinsky¹ eut l'idée de préparer les plaques de la manière dont on procède pour fabriquer les tuyaux de plomb. Pour cela, il comprimait le plomb rendu mou par l'action de la chaleur à travers des matrices ayant la forme voulue.

Ce procédé a été employé par la Société Pulvis, dont les plaques sont décrites plus loin.

Les plaques d'Arsonval-Vaugeois et Bainville, décrites également dans les monographies, sont faites de la même façon, les formes seules et peut-être aussi les conditions de température et de pression étant différentes.

Au lieu de faire passer le plomb à travers des filières, l'*Accumu-*

1. Brevet français 170514, du 6 août 1885.

latoren und Elektrizitäts-Werke A. G. Bæse et C^o le travaille entre des rouleaux.

A cet effet, la presse à plomb *a* possède un ajustage *c* qui débouche devant deux rouleaux *d, e* fig. 192. Le plomb, chauffé à une température convenable, est poussé par le piston *b*.

Les deux rouleaux, montés sur le bâti *f*, ont leurs axes *d₁, e₁*, qui peuvent être rapprochés ou écartés en manœuvrant les volants *g, g*. Ces axes portent aussi les roues dentées *d₂, e₂*, qui sont accouplées

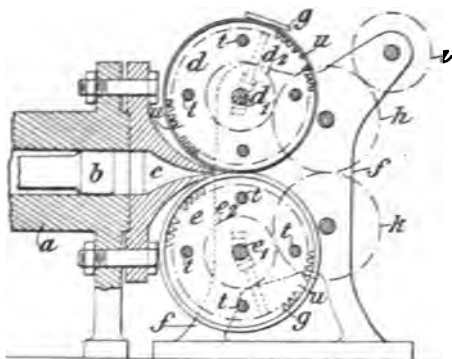


FIG. 192. — Machine Bæse.

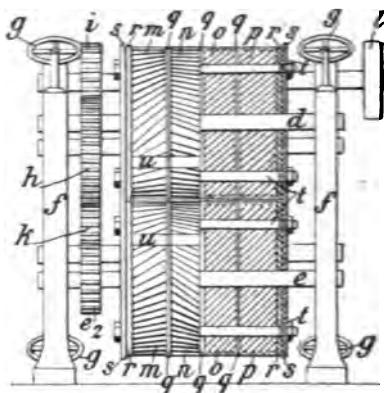


FIG. 193. — Machine Bæse.

respectivement aux roues d'engrenage *h, k*; ces roues s'engrènent elles-mêmes et sont commandées par la roue dentée *i*, montée sur le même axe que la poulie *l* (Voir fig. 193).

Les différentes roues étant de même diamètre deux à deux, les deux rouleaux tournent donc en sens inverse et à la même vitesse.

Chaque rouleau *de* comprend quatre disques larges et striés obliquement. Entre ces quatre disques *m, n, o, p* ont été disposés des disques étroits *q, q, q*; aux extrémités deux autres paires de disques *r, r* et *s, s*, ont été placés.

Les disques extrêmes *s, s* des deux rouleaux se touchent et empêchent le plomb de s'échapper sur les côtés. Tous ces différents disques sont maintenus solidement par des boulons et des écrous *l*.

Sur la surface des rouleaux, on réserve des bandes *u, u*, non striées, qui forment la nervure centrale que l'on voit en figure 194. Les bords de la plaque sont formés par les disques *r, r*, et les nervures par les disques *q, q, q*.

1. Brevet anglais 5293, du 20 mars 1900.

Dans d'autres cas, le plomb est travaillé à la température ordinaire. Dans la description des plaques Majert, nous donnerons des détails sur un de ces procédés, qui consiste à tailler à l'aide d'un outil, rappelant comme forme un soc de charue, une feuille de plomb laminée.

La fabrication des plaques Gould à grande surface, décrite dans les monographies, offre un autre exemple de travail du plomb à froid, la machine possédant ici une paire de rouleaux pourvus de couteaux découpeurs et animés d'un mouvement de rotation rapide.



FIG. 194. — Bande Bøse.

Les plaques Heimann affectent la même forme que les plaques Gould, mais sont fabriquées différemment :

Hans Heimann¹ se sert d'outils analogues à des couteaux qui reçoivent un mouvement relatif parallèle à la plaque de plomb. Dans leur mouvement de va-et-vient, exécuté à une grande vitesse, les couteaux, disposés à un intervalle déterminé, pénètrent dans la plaque de plomb et y tracent des rainures, tandis que le plomb intermédiaire est refoulé dans les intervalles, où il est pressé et étendu, grâce à la forme conique particulière des côtés des couteaux. On obtient alors des nervures de hauteur sensiblement supérieure à l'épaisseur primitive de la plaque. Le travail est ainsi effectué de telle manière que le sens de la pression, pendant la formation des nervures, n'est pas perpendiculaire, mais parallèle à la surface de la plaque. Il en résulte une fatigue et une usure moindres des couteaux.

Les figures ci-contre représentent les dispositions employées : la figure 195 est une vue de face de la machine ; la figure 196 en est une vue de côté ; la figure 197 est une coupe transversale d'une plaque d'accumulateur terminée comportant quatre rangées de nervures séparées par des traverses. La figure 198 représente le couteau en élévation et en coupe horizontale.

Les couteaux (fig. 196) ont des faces actives *o* de forme parabolique, et ils sont taillés de façon à présenter immédiatement au-dessus de la lame un bourrelet ou renforcement central *g*, qui saisit la bande de plomb entaillée par deux couteaux et la relève en cône.

Les couteaux peuvent recevoir un mouvement de va-et-vient sur la plaque fixe à façonner, ou bien, inversement, les couteaux peuvent

1. Brevet français 326515, du 22 octobre 1902.

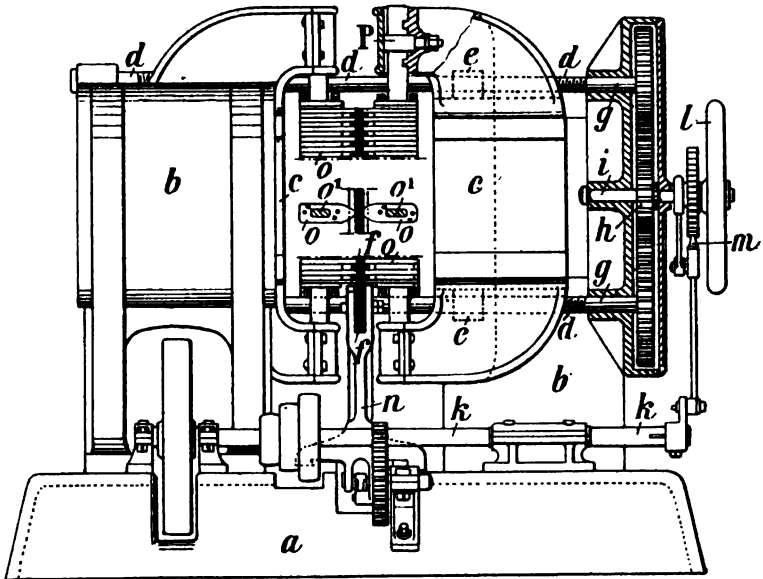


FIG. 195. — Machine Heimann.

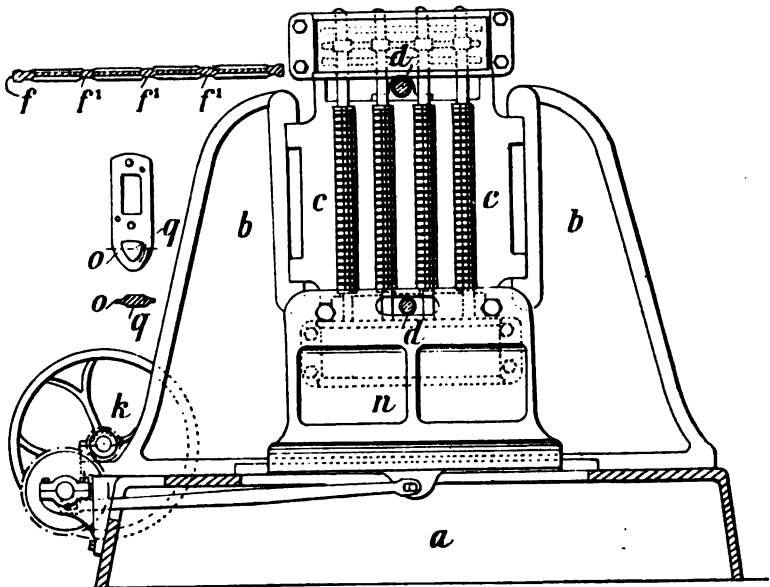


FIG. 196, 197 et 198. — Machine Heimann.

être fixes, et c'est la plaque qui reçoit alors le mouvement alternatif. Dans ce dernier cas, la vitesse à laquelle la plaque se meut sur les couteaux est dépendante du mouvement des couteaux s'enfonçant dans la plaque.

La machine représentée ici en figures 195, 196 se rapporte à cette dernière disposition. Le socle a de la machine porte à chaque extrémité les deux montants b, b , destinés à recevoir et à guider les porte-couteaux c, c . Dans les montants sont disposés, en haut et en bas, des tiges filetées à droite et à gauche, de sorte que la rotation des tiges d opère un mouvement régulier de rapprochement ou d'écartement des deux porte-couteaux de la plaque de plomb f , guidée dans la partie médiane.

Les tiges filetées reçoivent leur rotation au moyen de roues dentées montées sur leurs extrémités g, g , et engrenant avec une roue intermédiaire commune h , dont l'axe i est commandé par l'arbre moteur k de la machine. L'axe i peut également recevoir sa rotation à la main par le volant l après l'enlèvement du cliquet m .

L'arbre moteur k commande, par l'intermédiaire d'un engrenage denté permettant de réaliser la vitesse, et par manivelle et bielle, le chariot n , qui possède son guidage sur le socle a et porte la plaque d'accumulateur à façonner. La vitesse à laquelle la plaque se meut sur les couteaux est ainsi dépendante du mouvement des couteaux contre la plaque; les couteaux pénètrent peu à peu dans la plaque et relèvent la bande comprise entre eux.

Pour la fabrication d'une plaque d'accumulateur comme celle représentée figure 196, la machine possède quatre colonnes de couteaux.

La course du chariot est déterminée de façon que les couteaux réservent entre les nervures de la plaque f des traverses f' qui augmentent la solidité de la plaque. Le façonnage de celle-ci est opéré des deux côtés sur toute la largeur avec une grande rapidité, jusqu'à ce que les nervures aient atteint une hauteur suffisante et qu'il ne reste plus au milieu qu'un faible noyau. On peut ainsi produire en peu de temps des nervures très fines et très régulières.

La disposition en colonne des couteaux permet de fabriquer sur la même machine des plaques de dimensions différentes. Les couteaux o sont enfilés sur des barres o' , qui sont vissées en haut et en bas au moyen de colliers de serrage p , dans les têtes des porte-couteaux en forme d'U.

Certaines plaques sont obtenues par laminage entre des cylindres,

c'est notamment le mode de fabrication des plaques Pollak décrites plus loin.

Afin d'obtenir un grand développement de surface, l'« Accumulatoren und Elektrizitäts-Werke A.-G. » (W. A. Bøse et C^{ie} ¹) prépare d'abord par coulée ou à la presse hydraulique des bandes (fig. 199) dont le développement en surface peut atteindre 11. Ces bandes sont

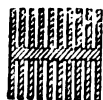


FIG. 199.
Profil de la plaque.

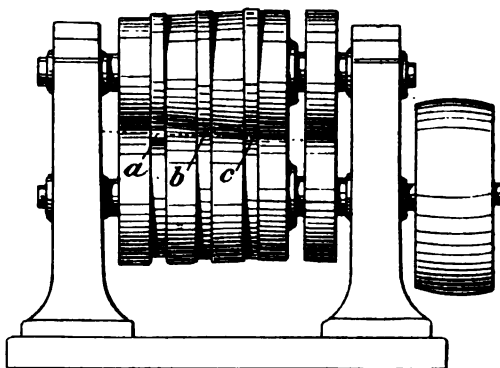


FIG. 200. — Laminoir Bøse et C^{ie}.

enduites soit de peroxyde, soit de matières très solubles et passées ensuite au laminoir (fig. 200). Après le passage en *a*, la bande n'a plus que la moitié de son épaisseur; elle n'a plus que le quart, puis le huitième après le passage en *b*, puis en *c*. Le développement de surface passe donc successivement de 11 à 22, 44 et 88, et on peut ainsi obtenir des bandes de 0^{mm},05 d'épaisseur.

Ces bandes sont ensuite assemblées pour constituer une plaque. L'assemblage se fait par soudure ou encore en coulant du plomb sur les bords des bandes taillées en queue d'aronde.

Parmi différents autres procédés d'obtention de plaques à grande surface, citons celui proposé par la Société Puissance et Lumière ².

Les électrodes sont constituées par des rondins ou cylindres de plomb pleins ou creux, sur chacun desquels a été pratiquée une gorge hélicoïdale laissant entre ses spires un filet à large surface active. Ces rondins sont fixés par leurs extrémités dégagées de filets verticalement ou horizontalement sur un cadre en plomb.

L'évidement des tiges se fait à l'aide d'un outil approprié qui agit

1. Brevet allemand 123832, du 23 juin 1900; — brevet anglais 4494, du 2 mars 1901; — brevet français 308767, du 6 mars 1901.

2. Brevet français 310181, du 22 avril 1901.

seulement par refoulement et étirage de matière et de façon à obtenir le maximum de surface active.

Les plaques à grande surface de la Société anonyme Les Chaudronneries du Nord de la France¹ sont obtenues en découpant d'abord à la grandeur désirée des feuilles de plomb laminé.

Chaque feuille est ensuite enroulée et fixée autour d'un mandrin. On produit ainsi un cylindre susceptible d'être filé sur le tour. L'outil dont on se sert n'est pas coupant, mais bien refoulant. Les rainures forment les filets d'une vis d'un pas quelconque.

La première face étant travaillée, la plaque de plomb est cintrée

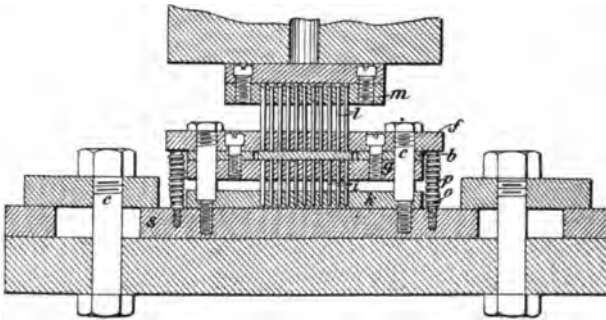


FIG. 201. — Machine à estamper les plaques.

en sens inverse, puis enroulée de nouveau sur le mandrin pour le filetage de l'autre face.

On obtient dans ces conditions, après le développement plan de la feuille, une plaque rainurée des deux côtés et munie d'une âme d'épaisseur quelconque.

Pour les plaques à grille, on travaille quelquefois aussi le plomb à la température ordinaire. C'est ainsi, comme on le verra plus loin, que les plaques de l'accumulateur l'Étampé sont faites par estampage et poinçonnage mécanique.

Un modèle de machine à estamper les plaques est donné par la figure 201, qui se rapporte à la machine Tiefenthal, Meyer et Neblung²; cet appareil est construit en vue d'obtenir des plaques à alvéoles cylindriques, ces plaques possédant une âme et les alvéoles d'un côté étant dans le prolongement des alvéoles du côté opposé.

1. Brevet français 325349, du 18 octobre 1902.

2. Brevet anglais 15486, accepté le 30 septembre 1899.

Dans la figure 201, *a* est la plaque à estamper ; un cadre *b* l'entoure et évite son aplatissement lors de la compression. Les deux plateaux *f* et *g*, reliés entre eux par des vis *d*, maintiennent cette plaque. L'ensemble des deux plateaux du cadre et de la plaque peut se déplacer verticalement, les tiges *c* fixées sur le sommier *s* de la machine formant guides. Cet ensemble est, d'autre part, suspendu sur des ressorts *p* guidés par des tiges *o*.

Sur chaque plateau se trouvent des ouvertures cylindriques qui laissent passer les épingles *l* et *i*. Les épingles inférieures *i* sont fixées à la pièce *k* ; les épingles supérieures sont fixées au plateau *m* de la presse à estamper. En manœuvrant celle-ci, les épingles supérieures descendent, la plaque est comprimée entre les deux séries d'épingles, et les alvéoles se produisent. L'opération terminée, les épingles supérieures remontent avec la presse ; les épingles inférieures quittent les alvéoles, grâce aux ressorts *p*, qui remontent l'ensemble de la plaque et des plateaux.

Madden ¹ obtient des plaques à grille par compression à la presse hydraulique.

La figure 202 représente une élévation latérale de l'appareil en coupe partielle, montrant les matrices formant la grille et l'appareil éjecteur ajustés sur les plateaux d'une presse hydraulique.

La figure 203 est une coupe verticale transversale suivant AA de la figure 202. Dans la figure 204 on voit en plan la matrice coupante inférieure et l'appareil éjecteur avec la grille d'accumulateur sur la matrice.

Une presse hydraulique a sa base 1 et sa tête 2 reliées par des étançons 3. La base 1 contient le piston plongeur 4 qui se meut vers la tête 2. Pour faire une grille, on emploie deux matrices opposées 6 et 7 (fig. 202 et 203). Ces matrices sont formées chacune de sections placées côte à côte et maintenues immobiles dans le sens horizontal par des vis 9.

Le châssis 8 est fait avec des extrémités amovibles 10 maintenues par des vis 11 et aussi par des boulons 12, représentés en pointillé dans la figure 204, dans les côtés du châssis. En enlevant 10, on peut remplacer une ou plusieurs sections de matrices, usées ou rompues.

Des goujons-guides 13 pénétrant dans des trous 14 assurent la

1. Brevet français 312091, du 25 juin 1901 ; — brevet allemand 129397, du 20 juin 1901 ; — brevet anglais 12974, du 25 juin 1901 ; — *Éclairage électrique*, t. XXXIII, p. 173 : 1^{er} novembre 1902.

correspondance latérale des matrices opposées 6 et 7. Des clavettes en acier trempé 15 servent pour le réglage du niveau de la matrice et renforcent l'ensemble.

Les deux matrices 6 et 7 ont une construction à peu près semblable; mais la matrice inférieure a des nervures saillantes verticalement, formant un épaulement α dans l'acier trempé des sections de la matrice, épaulement à peu près aussi profond que l'épaisseur de la cloison extérieure de la grille 3. Cet épaulement correspond au contour extérieur du lingot et de la grille finie et sert de guide pour placer le lingot entre les matrices; il résiste également à la pression latérale et empêche une expansion latérale du métal.

Le mécanisme éjecteur est le même pour les deux matrices : 25 sont les parties de matrices formant cloisons. Les cloisons extérieures de la grille sont produites par les parties 26 des sections de matrice coopérant avec α . Les cloisons transversales 18 sont produites

par les parties de matrice 27; les âmes minces 19, les cloisons 20 et 21 par les dépressions 28 de la matrice, et enfin les dents 23, dans les alvéoles 22, par les dépressions 29 des sections de matrice.

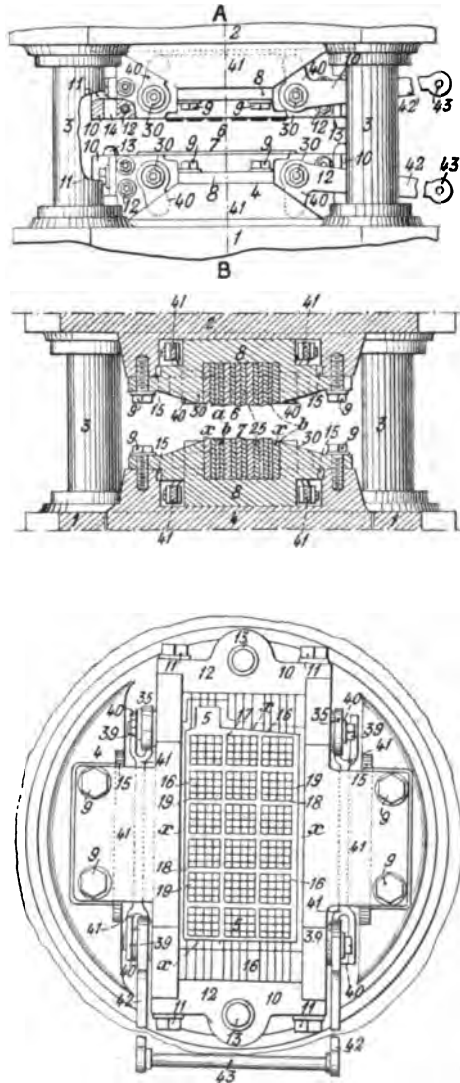


FIG. 202, 203 et 204.
Presse Madden pour plaques à grille.

Dans la figure 203, on voit les quatorze sections de matrices disposées en deux séries *a* et *b*. Pour mouvoir les sections de matrices et dégager la grille, on emploie le dispositif à balancier 30. Il y a deux balanciers par matrice ; ceux-ci ont des parties opposées à bords arrondis 31 et 32 se raccordant dans une partie centrale arrondie 33. 31, 32 et 33 passent à travers les ouvertures des sections *a* et *b* et, dans les ouvertures 34, dans un moyeu-coussinet 35 tournant dans le châssis de la matrice 8. Aux extrémités opposées, la partie ronde 36 s'ajuste normalement dans les côtés, et le fond des ouvertures verticalement allongées 37, dans les moyeux 35, ce qui donne ainsi un jeu vers le haut.

Les ouvertures 34 du moyeu sont aussi agrandies pour donner un jeu semblable au-dessus des parties 31, 32 et 33 des balanciers. Ceci permet aux moyeux 35 de tourner librement dans 8 ; cela permet aussi le mouvement de déplacement vers le haut des balanciers pour mouvoir les sections des matrices. La rondelle 38 et l'écrou 9 maintiennent le moyeu 33 en place, mais libre de tourner dans 8.

Les moyeux 35 ont les bras 40 accouplés par la bielle 41. Aux moyeux 35 du balancier avant sont fixés les leviers 42 reliés par une barre transversale 43, qui reçoit le mouvement alternatif.

Les ouvertures transversales 44, à travers toutes les sections des matrices, ont des parties centrales plus grandes que les parties 33 des balanciers pour leur donner du jeu et permettre le mouvement extérieur des sections de matrice. Une particularité essentielle consiste en ce fait que ces ouvertures sont munies à une extrémité d'un évidement verticalement court 45, et, à l'autre, d'un évidement verticalement long 46 ; l'évidement court d'une section étant à l'avant pendant que l'évidement court de la section suivante est à l'arrière. Les évidements courts 45 servent de points d'appui aux balanciers, et les évidements plus longs 46 donnent du jeu aux balanciers pour mouvoir les sections.

Pour le fonctionnement de cette machine, on opère de la façon suivante : un lingot de plomb laminé ou coulé, d'épaisseur 3 à 4 millimètres, est placé sur la matrice 7 ; le plongeur 4 est élevé et la compression est obtenue. Les cloisons 16, 17, 18 conservent l'épaisseur de la feuille de plomb. On diminue ensuite la pression sur 4, et en même temps le levier 42, 43 de la matrice supérieure 6 reçoit un mouvement alternatif vertical, ce qui meut successivement les faces

des séries alternantes des sections des matrices a , b au delà du plan de travail de la matrice 6. La grille comprimée est alors dégagée de cette matrice. Quand le plongeur 4 est abaissé, ou pendant cet abaissement, la grille est pareillement dégagée de 7 par le mouvement du levier du châssis inférieur. La grille peut être alors enlevée intacte de la presse.

CHAPITRE III

EMPATAGE DES SUPPORTS DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

Après leur construction, les plaques subissent différents traitements accessoires. Lorsqu'elles ont été obtenues par coulée, il faut les débarrasser des masselottes, événements, etc. Ces opérations sont faites à la scie à ruban, puis terminées à la lime.

Pour les électrodes composées d'un certain nombre de plaques unitaires, il faut faire l'assemblage de celles-ci, soit par soudure à un cadre coulé d'avance, soit en coulant le cadre directement autour des plaquettes, disposées à cet effet dans une forme spéciale.

Dans d'autres cas, les plaques travaillées à l'outil doivent être munies après coup de la queue de prise de courant et des crochets de suspension. On soude alors autogènement ces pièces à la plaque.

Après ces opérations, les plaques à grande surface n'ont plus qu'à subir la formation. Celle-ci ayant été décrite dans la première partie, nous n'y reviendrons pas.

Pour les électrodes à matière active rapportée, nous n'avons étudié, dans le chapitre *Formation* de la première partie, que le côté théorique de l'opération qu'on appelle empâtage. Ici il convient d'examiner le côté pratique. Nous envisagerons deux points différents : 1° la constitution des pâtes ou poudres ; 2° les procédés d'application de ces pâtes ou poudres sur le support.

Constitution des pâtes ou poudres. — Nous savons que la base de la matière active est constituée par les oxydes ou les sels de plomb. Nous avons vu aussi pour quelles raisons on doit ajouter à ces substances certaines matières appelées liants et dont le rôle est d'augmenter la masse et de la rendre très résistante mécaniquement,

ou encore d'autres matières qui, s'éliminant après l'empâtage, laissent une masse plus poreuse.

En décrivant ici différentes compositions d'empâtages, notre but est simplement d'indiquer quelques tours de mains connus.

Disons de suite que le nombre de ces substances additionnelles qui ont été employées ou brevetées est considérable. Nous n'entreprendrons pas d'en dresser la liste complète; ce serait sans intérêt.

1° *Pâtes à base d'oxydes de plomb.* — L'empâtage type, celui qui est classique, consiste à malaxer les oxydes de plomb, litharge, minium, ou leur mélange avec de l'acide sulfurique. C'est le mélange qu'employait Faure; c'est aussi celui qu'utilisent actuellement beaucoup de constructeurs, les proportions employées étant seules différentes.

Quelquefois les oxydes sont seulement malaxés avec de l'eau et les plaques sont trempées à l'acide après empâtage. Ainsi procèdent Stanecki¹, Zacharias. W.-L. Silvey², après empâtage à l'eau, trempe la plaque humide dans l'acide sulfurique.

« Die Allgemeinen Accumulatoren-Werke G. Böhner et C^{ie} »³ emploient un mélange d'oxyde de plomb, d'acide sulfurique et d'eau oxygénée. On garnit avec cette pâte le support qui a été préalablement peroxydé dans un bain d'acide sulfurique et d'eau oxygénée.

On peut remplacer entièrement ou partiellement l'acide sulfurique par les sulfates alcalins ou alcalino-terreux. Voici, par exemple, quelques mélanges proposés par Vasseur⁴.

Pour les positives on mélange 80 parties de minium, 10 de litharge et 10 de sulfate de magnésie et on malaxe à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 13° B. Pour les négatives, on mélange 10 parties de minium, 80 de litharge et 10 de sulfate de magnésie, le malaxage étant effectué avec de l'acide sulfurique à 15° B. Le séchage se fait ensuite en vase clos à la température de 10 à 12° C.

Engl prend comme composition de matière 100 parties de litharge, 7 parties de sulfate de magnésie, 3 parties de sulfate de mercure et 35 parties d'ammoniaque à 23° B.

1. Brevet français 296118, du 13 janvier 1900.

2. Brevet américain 459335.

3. Brevet hongrois 19427, du 27 avril 1900.

4. Brevet français 316668, du 9 décembre 1901.

Après empâtage, les plaques sont plongées deux ou trois jours dans l'eau où elles durcissent. La formation s'effectue ensuite dans une dissolution de 3 0/0 de sulfate de magnésie.

Brault ¹ fait un mélange intime de litharge avec 10 0/0 de sulfate de chaux. Pour la matière active négative, il ajoute, en outre, 1 à 3 0/0 de chlorure double de platine et de sulfate de mercure. Les matières sont malaxées avec environ 10 0/0 d'eau, et on fait passer un courant de gaz ammoniac pendant ce malaxage. La pâte obtenue est séchée et pulvérisée, puis comprimée dans les alvéoles de la grille. La plaque est ensuite plongée pendant quelques heures dans l'acide sulfurique étendu, puis séchée et formée.

Outre l'acide sulfurique, différents autres acides du soufre ont été employés, tels que l'acide sulfureux, l'acide hyposulfureux, les acides thioniques.

Levin ² emploie les mélanges suivants :

pour les négatives, 2 parties d'oxyde de plomb, 1 partie de minium, 0,05 d'hydroxyde de calcium, 0,05 de thiosulfate de sodium ;
et pour les positives, 2 parties de minium, 1 d'oxyde de plomb, 0,05 de plomb spongieux.

Ce plomb spongieux est obtenu en électrolysant un thiosulfate alcalin entre des plaques de plomb.

Les matières ci-dessus sont malaxées avec de l'acide sulfurique de densité 1,12. Avant l'empâtage, les plaques sont dégraissées dans une solution de sel ordinaire. La formation est effectuée dans une solution de sel de Glauber à une température initiale de 25 à 30° C.

Les alcalis ont été également employés commeliants. Voici comme exemple la composition adoptée par Fitz Gérard ³ pour ses lithanodes.

On mélange de la litharge, du massicot ou du minium avec une solution de potasse caustique de densité 1,10 à 1,15. On forme ainsi une pâte que l'on presse dans un moule en y introduisant le conducteur de courant. On expose ensuite à l'air ou dans un courant d'air et d'acide carbonique. Pendant cette période, qui dure quatorze jours et plus, la matière fait prise par suite de la transformation de l'alcali en carbonate, l'oxyde de plomb étant alors précipité du composé $K^2PbO^2 + 2PbO$. La plaque est ensuite plongée dans l'eau, qui dissout le carbonate de potasse.

1. Brevet anglais 26343, du 13 décembre 1898.

2. Brevet français 321342, du 8 septembre 1902.

3. *The lead storage battery*. par Fitz Gérard ; — *Accumulateurs électriques*, par Loppé. p. 68.

Puis on opère un trempage dans une solution demi-saturée de sulfate de magnésie, qui transforme l'oxyde en sulfate de plomb. Enfin on forme dans une solution de sulfate de magnésie additionnée d'acide sulfurique.

Hermann Schloss ¹ additionne l'oxyde de plomb d'aluns en cristaux assez gros, puis il malaxe avec une solution de potasse à 6 à 7° B. Après empâtage, les plaques sont séchées et formées d'abord dans une solution d'alun à 3° B., et enfin dans l'acide sulfurique à 18° B.

Parmi les matières organiques utilisées comme liants, les unes agissent comme simples substances agglutinantes, comme la colle, les autres ne cimentent que par suite d'une action chimique. Cependant il est quelquefois assez difficile d'établir si une substance entre dans une catégorie plutôt que dans l'autre.

Une des matières les plus employées est la glycérine.

Lorsqu'on additionne de glycérine l'acide sulfurique qui doit servir au malaxage des oxydes, le mélange reste plus rouge que dans le cas de l'acide seul, qui, se combinant à l'oxyde inférieur du minium, laisse le peroxyde brun.

Paul-Emile Placet ² mélange à la glycérine du camphre et de la naphtaline qui, se volatilisant pendant le séchage, donnent de la porosité.

La Société « The Electrical Undertakings Limited ³ » constitue la pâte à l'aide d'un mélange de litharge, charbon de cornue pulvérisé (1 0/0) et glycérine pure (23 0/0).

Axel Pötzold ⁴ malaxe la litharge ou le minium avec une solution renfermant 5 grammes de cachou, 5 grammes de blanc de baleine et 100 grammes de glycérine. La plaque empâtée est fortement pressée jusqu'à séchage complet.

La pâte de Schmitt et Roitel ⁵ est composée de minium pour les positives et litharge pour les négatives, mélangés à 15 0/0 d'eau distillée, 40 0/0 de glycérine et 45 0/0 d'acide sulfurique au soufre. La pâte est coulée ; on la laisse durcir à froid, puis on la concasse et on la tamise de façon à n'utiliser que les grains ayant 7 millimètres de diamètre, qui sont introduits dans la plaque et maintenus entre deux parois perforées.

1. Brevet allemand 112888, du 29 janvier 1899.

2. Brevet américain 668356, du 14 novembre 1899.

3. Brevet français 301513, du 22 juin 1900.

4. Brevet allemand 122884, du 10 janvier 1900.

5. Brevet français 320166, du 11 août 1902.

Indépendamment des différentes compositions qui seront indiquées dans les monographies, citons encore ici quelques formules employées.

A. Heinemann ¹ utilise comme liant les huiles essentielles de certaines familles de plantes, telles que les huiles de cyprès, de bouleau ou de pin. Ces huiles, qui se résinifient facilement en absorbant l'oxygène de l'air, sont mélangées aux oxydes de plomb.

Fiedler et Jäckel ² dissolvent de l'anthracène dans l'acide acétique bouillant de façon à obtenir une solution saturée. Après refroidissement, on ajoute de l'oxyde de plomb jusqu'à saturation, on filtre et on étend d'alcool la solution sirupeuse ainsi obtenue. Ce liquide liant est alors mélangé aux oxydes de plomb, et la pâte est introduite dans les quadrillages.

P. Marino ³ malaxe les oxydes de plomb mélangés de graphite à l'aide d'une liqueur renfermant du fulmicoton dissous dans la soude caustique et de la benzine.

Weymersch ⁴ emploie comme liant la pyridine. Quand les plaques sont sèches, elles sont plongées plusieurs fois alternativement dans une solution d'acide sulfurique étendu et dans une solution de pyridine, eau et alcool. Le procédé Weymersch est employé par la Société des accumulateurs Invicta.

De Roussy de Sales et Gueugnon ⁵ forment la pâte de la plaque positive à l'aide d'une solution de tapioca.

Le liant Sussman ⁶ renferme 1,5 à 2 parties de sulfate d'urée pour 6 parties d'eau. On prend une partie en volume de cette solution qu'on additionne de 1,5 à 2 parties en volume d'acide sulfurique de densité 1,200. Les oxydes de plomb sont mélangés intimement avec du sucre de canne, qui donne la porosité, puis avec la solution liante.

E. Leimer ⁷ a utilisé la propriété qu'a la matière sèche ou en séchage d'absorber avidement les gaz et les vapeurs, en vue d'un nouveau procédé de fabrication. Il mélange d'abord les oxydes avec

1. Brevet allemand 107726, du 12 juin 1898.

2. Brevet russe 3985, du 31 décembre 1898.

3. Brevet français 289467.

4. Brevet français 297345, du 15 février 1900; — brevet anglais 15017, du 21 juin 1899.

5. Brevet français 307715.

6. Brevet français 319550, du 13 mars 1902.

7. *Centralblatt f. Accumulatoren-, Elementen- und Accumobilienkunde*, t. IV, p. 50 et 61; 1^{er} et 15 mars 1903.

de l'eau et en garnit les quadrillages. Les plaques sont portées dans une étuve fermée hermétiquement et dans laquelle le liant peut être introduit sous forme de vapeur. A cet effet, il emploie la pyridine.

Le phénol en solution hydratée est très couramment employé comme liant, principalement dans le cas des plaques à cadre. Pour cette raison, nous résumerons ici un travail de E. Leimer¹ sur cet empâtage.

On sait que le phénol agit chimiquement en formant avec les oxydes de plomb des phénylates basiques. Cependant, en solution alcoolique, ces phénylates ne se forment pas et la prise se fait mécaniquement.

Pour préparer sa solution, l'auteur mélange 1 partie de phénol cristallisé à 98,8 0/0, avec 15 parties d'eau distillée. On humecte le minium et la litharge avec une quantité telle de solution que le mélange se laisse pétrir à la main sans laisser se séparer d'eau. On comprime alors dans le cadre. Pour la positive, on emploie le minium seul.

Le bourrage de la matière doit être fait avec le plus grand soin; les angles et les rainures en forme de V, de W ou d'U du cadre doivent être bien remplis. On doit exercer une pression uniforme sur les plaques qui sont posées sur des dalles en verre; toutes les plaques doivent renfermer la même quantité de matière. S'il y a des manques de matière et qu'on remplisse les creux de matière fraîche, après le polissage de la surface, la matière ajoutée se détache à la formation. On ne doit jamais imbiber plus de minium qu'il n'en peut être employé dans la journée.

Quoique le minium ne se durcisse pas rapidement et que la solution ne s'évapore pas plus rapidement que l'eau, la pâte perd en un jour beaucoup de sa force liante.

Les plaques empâtées sont perforées, puis introduites avec grand soin dans le bain acide.

Pour éviter l'adhérence de la matière sur la plaque de verre, on sépare le quadrillage, avant empâtage, de la plaque de verre par une feuille de papier non collé. Les plaques empâtées sont, après perforation, placées par leur dernière face travaillée sur une feuille de papier fraîche et disposées sur une plaque de verre. On empile ainsi les plaques les unes sur les autres. La plaque du dessus est recouverte également d'une feuille de papier. On laisse le tout environ douze heures au repos; puis on passe à l'étuve, qui est fermée

1. *Centralblatt f. Accumulatoren-, Elementen- und Accumobilienkunde*, t. IV, p. 1 et 15; 1^{er} et 15 janvier 1903.

hermétiquement et traversée seulement par un courant d'air chaud et sec dont la température est réglable. A l'intérieur, les plaques, en deux séries seulement, reposent sur leur long côté.

Si les plaques étaient mises droites sur leur petit côté, il pourrait y avoir affaissement de la matière, qui est encore plastique au début. Entre les plaques qui doivent être verticales, il faut laisser au moins 1 centimètre de distance pour obtenir un séchage uniforme sur les deux côtés: Le séchage des plaques disposées horizontalement est à écarter d'une façon absolue. Si on place plusieurs rangées les unes sur les autres, on risque de sécher trop lentement les rangées supérieures qui, en outre, deviennent trop imprégnées des vapeurs de phénol; la matière produite est alors inégalement durcie.

Au début du séchage, la température du courant d'air ne doit pas dépasser 40 à 50° C. pour éviter les fissures dans la masse. Après douze heures environ, on élève la température de 120 à 150° C., et on la maintient ainsi trente-six heures environ. On laisse ensuite refroidir lentement en fermant les conduites d'arrivée et de départ de l'air. Après douze heures, les plaques encore tièdes sont plongées dans le bain acide, qui doit être à la même température. L'auteur évite un contact prolongé des plaques empâtées avec l'air toujours plus ou moins chargé de vapeurs chimiques. L'expérience montre en effet que des plaques séchées, puis laissées huit jours à l'air libre avant l'introduction dans le bain acide, se dégradent après cette introduction. La matière refroidie ou en refroidissement absorbe avec avidité non seulement l'acide carbonique de l'air, mais encore d'autres vapeurs comme celles de la pyridine. Ces substances paraissent décomposer le phénylate basique et détruisent la force liante de la matière. L'acide carbonique décompose le phénylate de plomb et forme avec le phénol de l'acide salicylique dont on reconnaît la présence en aiguilles cristallines dans la masse.

L'emploi de solutions concentrées de phénol procure une matière aussi dure que la pierre; mais la matière ne change pas de couleur pendant le trempage à l'acide et ne se laisse former avec aucune densité de courant. L'auteur a reconnu que les solutions de 2 à 30/0 sont les plus favorables. Le temps de trempage à l'acide dépend de la porosité et de l'épaisseur de la matière; les meilleurs résultats sont obtenus avec un temps de trente-six heures par 2 millimètres d'épaisseur. Des plaques de 140 × 100 × 6 millimètres doivent donc tremper pendant cent huit heures. On doit s'assurer que la densité de l'acide ne baisse pas au-dessous de 10° B., et, préparée fraîchement, ne

monte pas au-dessus de 12° B. La matière insuffisamment trempée tombe pendant la formation. Ceci s'explique facilement : dans ce cas en effet, la matière renferme des proportions de sulfate qui vont diminuant de l'extérieur vers l'intérieur ; les couches dures extérieures étant les moins poreuses, les gaz dégagés par la formation à l'intérieur de la matière exercent une pression qui détache cette matière et la fait tomber. La partie intérieure de la matière insuffisamment trempée reste rouge, onctueuse et ne renferme pas d'acide.

Différents auteurs ont essayé de supprimer le trempage ; mais dans ce cas, si on a évité les chutes, la formation n'est que superficielle, et la matière est restée rouge à l'intérieur. Ou bien alors il faut employer une très faible densité de courant, ne dépassant pas 0,2 ampère par décimètre carré. Dans ce cas, la sulfatation se produit dans le bain de formation et cette formation n'a lieu qu'après la sulfatation progressive.

On peut reconnaître si la sulfatation est convenable par le son produit en frappant avec le doigt ; ce son doit être uniforme. Pour la formation de plaques constituées comme il vient d'être indiqué, E. Leimer emploie 1,5 ampère par plaque $140 \times 100 \times 6$ millimètres.

Si la plaque est moins épaisse, on peut descendre l'intensité de 0,8 à 1 ampère. Si la plaque est plus épaisse, on a avantage à former à tension presque constante. On règle de 3 à 3,2 volts au début et on descend peu à peu à 2,8 volts. L'intensité du courant débute alors à 3 ampères et tombe peu à peu à 0,25 ampère.

L'acide de formation, que l'auteur préfère aux solutions neutres, doit être à la concentration 10° B. Il recommande de ne pas interrompre la formation pendant les heures de nuit, par exemple. Outre la dépense plus grande de courant dans ce cas, on observe la production d'un halo à chaque interruption.

Pour les négatives, on mélange 3 parties de minium et 1 de litharge.

Le mélange des deux oxydes à l'état sec doit être rendu très intime.

Au contraire de la positive, la matière négative doit être introduite aussi ferme que possible dans les cadres, et on doit éviter le polissage de la surface après séparation de l'excès de matière. On recommande aussi de comprimer, aussitôt après l'empâtage, la plaque entre deux feuilles absorbantes (papier buvard, par exemple) et de perforer très serré.

Pour le trempage et la formation, on doit observer les mêmes règles que pour les positives.

Comme la formation des négatives exige un temps environ double de celle des positives, si on a à continuer la formation des négatives seules, il faut éviter de mettre en regard des vieilles plaques sulfatées ou déformées ou des lames de plomb unies; mais on doit prendre des grilles vides à mailles étroites. Sans cette précaution, on forme inégalement les négatives et on produit inévitablement des cloches qui retardent la formation et dissipent du courant pour la production abondante de gaz. La distance entre les plaques doit être uniforme et égale à l'épaisseur de celles-ci. Des inégalités de distance créent des déformations aux plaques positives.

Après leur formation, les positives sont placées sur une plaque de verre inclinée; dans cette position, on les lave à l'eau, puis on enlève les excroissances gris brunâtre à l'aide d'une brosse dure. Par ce traitement aucune partie de matière ne doit se détacher si la fabrication a été bien faite.

Les positives sont ensuite exposées à l'air sur des rayons où on les sèche et où on peut les conserver de longues années sans qu'elles perdent de leurs qualités.

Les plaques négatives sont également brossées, avec une brosse douce, sous un courant d'eau, puis polies avec une spatule de verre ou encore comprimées. Ces deux dernières manipulations, qui rendent les plaques très belles d'aspect, ont l'inconvénient de diminuer la porosité. Aussitôt après le lavage, les négatives sont conservées dans l'eau pure.

Hammacher traite les oxydes de plomb à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et d'acides sulfoniques dérivés du phénol. On prend, par exemple, 1 partie d'acide sulfonique, 9 parties d'eau et 90 parties d'oxyde de plomb. La pâte est séchée, puis trempée dans un bain d'acide sulfurique dilué.

Un autre procédé du même auteur¹ consiste à former une pâte avec un mélange d'oxydes de plomb et de substances du groupe de la pyridine, telles que la picoline, la lutidine, etc. Le séchage des plaques empâtées se fait à l'étuve.

C. Marschner² fait dissoudre de l'ambre de qualité inférieure ou toute autre résine fossile dans de l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine. Cette solution sert à malaxer

1. Brevet anglais 17161, du 4 août 1896.

2. Brevet anglais 12250, déposé le 4 juin 1896, délivré le 24 octobre 1896.

les oxydes de façon à obtenir une pâte plastique qu'on applique sur les quadrillages. On sèche modérément à l'étuve, puis on trempe pendant quelques jours dans un bain acidulé et on forme.

Oppermann¹ emploie le bitume comme agglutinant.

A cet effet, on prend 28 grammes de bitume dissous dans 28 centilitres de benzine; on dilue avec 1^{litre},13 d'alcool méthylique. On ajoute cette solution à de l'acide sulfurique de densité 1,17, et le mélange sert à malaxer les oxydes.

Les supports sont d'abord gravés au sable pour les rendre plus rugueux, puis empâtés. Le séchage a lieu à basse température.

2° *Matières actives à base de plomb poreux.* — Dans les plaques Pulvis, qui seront décrites dans les monographies, l'empâtage est composé d'un mélange intime de plomb pulvérisé et de pierre ponce pulvérisée, malaxé avec de l'eau.

Ce plomb pulvérisé est obtenu en projetant un fort courant d'air chaud sur un jet fin de plomb fondu.

L. Creveling² fabrique également des plaques poreuses par pulvérisation du plomb fondu et oxydation simultanée plus ou moins profonde de celui-ci. La figure 205 montre l'appareil employé. C'est un four à revêtement en tôle 1 protégé par des briques réfractaires 2; 3 est un couvercle garni d'amiante. Dans le creuset fermé 5, destiné à la fusion du métal, passe un entonnoir 6 avec robinet. Une buse 7 communique avec le creuset par la boîte à soupape 9, les tubes 10 et 12 et la pièce en T 11, qui repose sur le massif 13. Le creuset est maintenu par les bagues 14. La soupape est manœuvrée extérieurement par le volant 16. Le tube 17 amène de l'air comprimé à la partie supérieure du creuset. La température nécessaire est obtenue par des chalumeaux à gaz 18 disposés tout autour. Le métal fondu injecté par la buse se rassemble en 21 en une plaque poreuse de plomb finement divisé et en partie oxydé.

Jacob Myers³ comprime du plomb spongieux obtenu par réduc-

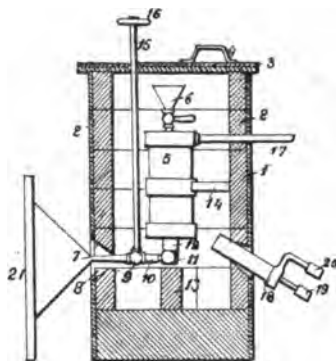


FIG. 205. — Pulvérisateur Creveling.

1. Brevet français 317621, du 8 janvier 1902.

2. Brevet américain 665827, du 23 mai 1900.

3. Brevet allemand 116923, du 19 février 1899.

tion d'une bouillie de sulfate de plomb et de chlorure de sodium placée entre deux lames de zinc dans une solution de chlorure de sodium. Le plomb spongieux est lavé, puis comprimé jusqu'à ce que sa densité apparente ait atteint 4. On sèche alors dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz d'éclairage. On comprime à nouveau, puis on sèche encore et on répète ces opérations jusqu'à la densité 7,75 pour le plomb spongieux. On peut alors couler le cadre autour de la plaque.

Au lieu de traiter, comme il est fait dans les plaques Pulvis et Creveling, le plomb fondu par un jet de gaz ou de vapeur, Richard Bauer¹ emploie une matière qui, par contact avec le métal fondu, se volatilise et se répand dans la masse pendant son refroidissement. Il utilise à cet effet le soufre, qui a, en outre, la propriété de se combiner au plomb en sulfure; ce sulfure, décomposé par un acide, laisse un plomb poreux.

Pratiquement on opère de la façon suivante : on chauffe les deux parties du moule à plaques et on y introduit un peu de soufre fondu, de sorte qu'après refroidissement les parois sont tapissées d'une croûte de soufre.

On coule alors rapidement le plomb chauffé au rouge; le soufre se vaporise et, se répandant dans la masse, donne à celle-ci sa porosité. Après refroidissement, la plaque démoulée est composée de plomb, de sulfure de plomb et d'un excès de soufre; celui-ci est enlevé par lavage à l'eau; puis la plaque est traitée par l'acide sulfurique étendu qui décompose le sulfure. La plaque ainsi obtenue renferme du plomb pur très poreux.

Charles Pollak² est arrivé au même but en plaçant une âme solide en plomb dans une forme et en entourant d'une matière finement pulvérisée et résistant à la température de fusion du plomb, telle que le sulfate de soude. La forme est ensuite portée dans un récipient renfermant du plomb fondu; elle se remplit de plomb, qui pénètre dans les intervalles de la substance en poudre et se soude à l'âme de plomb, qui devient fluide. Après la coulée qui doit être faite à forte pression, la forme est refroidie lentement; on libère ensuite la plaque de la substance pulvérisée par lavage à l'eau, et il reste une plaque à âme solide entourée de plomb poreux.

3° *Matières actives à base de sels de plomb.* — Le plus important

1. Brevet allemand 115605, du 26 janvier 1900.

2. Brevet américain 666153, du 12 février 1897.

des sels employés est le chlorure de plomb ; il peut être utilisé soit à l'état de pâte, soit à l'état fondu. Nous n'insisterons pas ici sur la fabrication des plaques au chlorure de plomb, qui sera examinée en détail à propos de la description des accumulateurs de la Société pour le Travail électrique des métaux et des accumulateurs Chloride.

Procédés d'application des matières actives. — Pour obtenir une plaque garnie de matière active, il y a deux procédés bien distincts : l'un qui consiste à introduire la matière active dans le support fabriqué d'avance, l'autre qui consiste à faire des pastilles de matière active que l'on assemble et autour desquelles on coule le plomb fondu qui doit constituer le quadrillage.

Ce deuxième procédé, le moins répandu, s'applique surtout lorsque la matière active peut être coulée sous forme de pastilles et a un point de fusion plus élevé que celui du plomb. C'est le cas du chlorure de plomb (Voir plaques T. E. M., Chloride). Ici, l'inverse ne pourrait pas avoir lieu, et le chlorure de plomb ne pourrait être coulé dans un quadrillage en plomb, le plomb fondant à plus basse température.

Quelquefois cependant le procédé est employé avec des pâtes à oxydes. Ainsi sont faites certaines plaques Wüste et Rupprecht décrites dans les monographies.

J.-S. Stevenson¹ construisait également, en 1887, des pastilles d'oxydes comprimées dans des formes spéciales, puis assemblées dans un moule dans lequel on coulait le plomb qui sertissait les différentes pastilles.

C'est ce que faisait aussi Reckenzaun qui, ainsi qu'on l'a vu, constituait d'abord des boudins cylindriques de matière active qu'il entourait ensuite de plomb fondu.

Dans le même ordre d'idées, Hanscom et Hough² préparent des pastilles rondes de matière active, puis les réduisent superficiellement en plomb spongieux. Le plomb spongieux est comprimé et les pastilles sont enfin encastrées en coulant autour d'elles du plomb très chaud qui fait fondre le plomb spongieux comprimé. Cette disposition est établie en vue de mieux sertir les pastilles.

Meygret³ passe à la filière la matière active et en fait des baguettes creuses, dans lesquelles on coule le plomb qui doit constituer la tige conductrice intérieure.

1. *Lumière électrique*, t. XL, p. 132; 1891.

2. Brevet anglais 20986, du 20 octobre 1899.

3. Brevet français 300612.

Empâtage à la main et empâtage mécanique. — Le premier procédé mentionné ci-dessus est le plus employé. La matière active, pulvérisée et malaxée mécaniquement, est introduite sous forme de pâte ou de poudre dans les alvéoles du quadrillage. Le quadrillage est, d'autre part, dégraissé, lavé, soumis parfois à un traitement spécial (trempé à l'acide sulfurique, gravé au sable, etc.). L'opération de l'empâtage peut être faite à la main ou mécaniquement. Dans le premier cas, les ouvriers appliquent la matière dans les alvéoles à l'aide d'un couteau métallique ou d'une spatule en bois. L'empâtage mécanique se fait quelquefois à la presse hydraulique. Ce procédé est assez employé lorsqu'il s'agit de tasser la matière en poudre dans une grille en deux parties qui se trouvent rivées par la même opération. En même temps que l'empâtage, on produit souvent aussi la perforation des pastilles de matière.

On peut aussi opérer¹ en plaçant la grille à empâter sur la partie inférieure d'une presse; on dispose par-dessus un grillage en acier de même forme fermé à la partie inférieure par une plaque que l'on peut retirer en la faisant glisser. La hauteur du grillage en acier est telle que chacune de ses cavités renferme exactement la quantité nécessaire de pâte pour un alvéole de la grille.

Lorsque la pâte a été ainsi placée, on enlève la plaque glissante, puis on fait descendre la partie supérieure de la presse, qui porte des mandrins, lesquels s'appliquent sur la pâte tombée dans la grille traversant les cavités du grillage en acier.

Dans les monographies, nous aurons l'occasion de décrire avec quelque détail l'empâtage mécanique des électrodes Max.

E. Franke² a imaginé une machine à empâter, qui est représentée en vue de côté par la figure 206; la figure 207 est une coupe suivant AB. La figure 208 est une coupe en longueur par l'axe de la machine; la figure 209, une coupe horizontale de la machine. La figure 210 donne une idée claire de l'établissement de la plaque, qui est représentée en coupe par la figure 211.

Sur l'arbre 1 (*fig.* 206 et 208), qui est actionné par la poulie 2, on place une vis sans fin 3, qui attaque une roue hélicoïdale 4, dont l'arbre 5 porte à ses deux extrémités les roues dentées 7, 7 qui engrenent avec les roues dentées 8, 8 de l'arbre 9. Ces deux arbres 5 et 9 traversent les parois latérales de la boîte 69 (*fig.* 207). Sur l'arbre 9

1. Schoop, *Handbuch der electrischen Accumulatoren*, p. 186.

2. Brevet allemand 120505, du 18 mars 1900; — brevet anglais 6671, du 10 avril 1900; — *Eclairage électrique*, t. XXIX, p. 96; 19 octobre 1901.

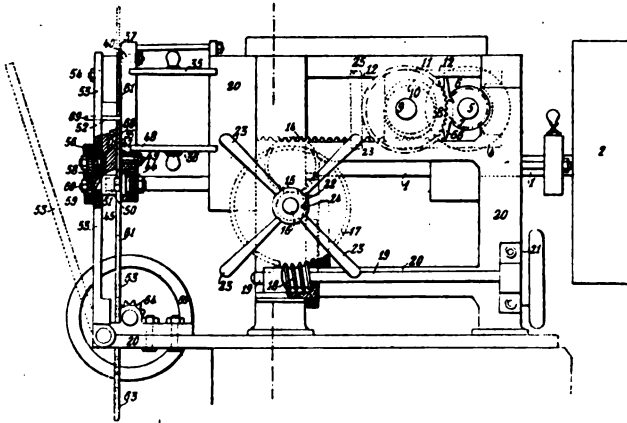


FIG. 206.

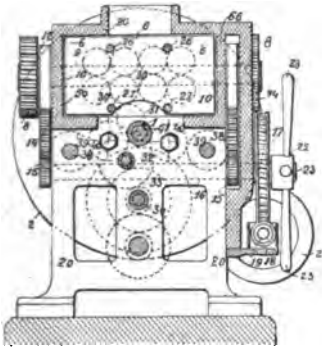


FIG. 207.

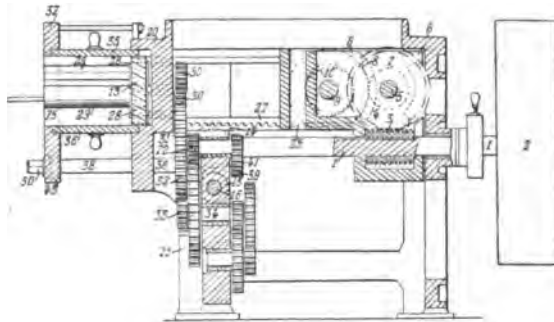


FIG. 208.

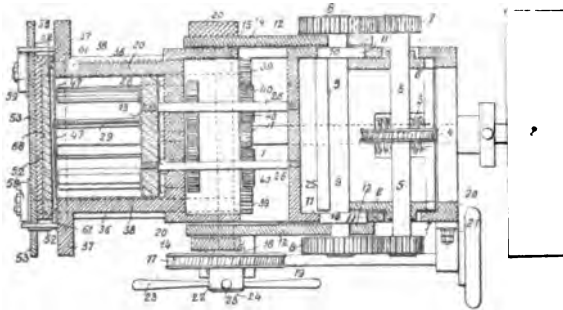


FIG. 209.

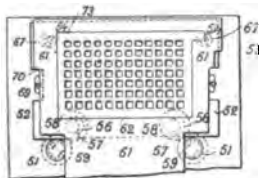


FIG. 210.

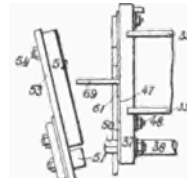


FIG. 211.

FIG. 206 à 211. — Machine Franke à empâter.

sont situés, à l'intérieur des roues dentées 8, 8, deux excentriques 10, 10 (*fig.* 206, 207 et 208), qui se trouvent dans les ouvertures ovales des parois latérales 66 d'un chariot 23 disposé en avant de la boîte 6; la paroi antérieure de ce chariot porte les tiges de pistons 26, 27 en nombre déterminé dans les deux sens; l'extrémité antérieure de ces tiges est fixée au piston 13, qui glisse dans une boîte 20 (*fig.* 206 et 208) recevant la matière active. A côté de chaque paroi 66 du chariot 23 se trouve en dehors une crémaillère 12 (*fig.* 206, 207 et 208) solidaire de la roue dentée 14. L'arbre 9 est fixé à l'extrémité droite de cette crémaillère 12. Un dispositif permet de faire tourner la roue 14 de façon à déterminer le déplacement voulu de la crémaillère. La rotation peut être obtenue, par exemple, à l'aide de la roue dentée 15, qui reçoit son mouvement par une roue hélicoïdale 17 d'une vis sans fin 18 située sur l'arbre horizontal 19 muni du volant 21.

On opère comme suit : Après introduction de la matière dans le réservoir 20, on fait mouvoir par la roue dentée 14 la crémaillère 12 et, avec elle, l'arbre 9; à ce mouvement prennent part également le chariot 23 et la boîte 6 avec l'arbre 5, la roue hélicoïdale 4 et la vis sans fin 3; cette dernière glisse dans une échancrure de l'arbre 1. Ce mouvement est tel que la matière contenue dans le réservoir 20 est suffisamment comprimée. En actionnant ensuite l'arbre 1, on fait tourner l'arbre 9, et les excentriques 10 font avancer et reculer le chariot 23 une fois par tour et avec lui le piston 13. Lorsque ce dernier avance, une quantité déterminée de matière active est comprimée du réservoir dans l'électrode à empâter, disposée à la partie antérieure de celui-ci. Après le recul du piston, on agit à nouveau comme il est indiqué plus haut sur la crémaillère 12.

Théodore Pescatore¹ a également imaginé une machine à empâter, représentée par les figures suivantes :

La figure 212 donne une vue en plan; la figure 213, une coupe verticale suivant la ligne II, II de la figure 212 avec la plaque montrée en place; la figure 214 est une coupe verticale suivant la ligne III, III de la figure 212 avec plaque en place.

Dans une table 1, on a pratiqué une ouverture rectangulaire un peu plus grande que la plaque empâtée. Dans cette ouverture est engagée une tablette ou plate-forme 2, de préférence en matière solide; cette tablette est supportée par une rangée de vis 3, 3 fixées sur des arcades 4, 4. La plaque 5 à empâter est placée sur une

1. Brevet français 317142, du 23 décembre 1901; — brevet allemand 130522, du 3 avril 1901; — brevet anglais 6723, du 30 mars 1901.

tablette 2, et les vis sont ajustées de façon que la surface supérieure de la plaque 5 arrive exactement au niveau de la surface de la table. Une trémie, ou boîte rectangulaire 6 qui n'a pas de fond, est mue à

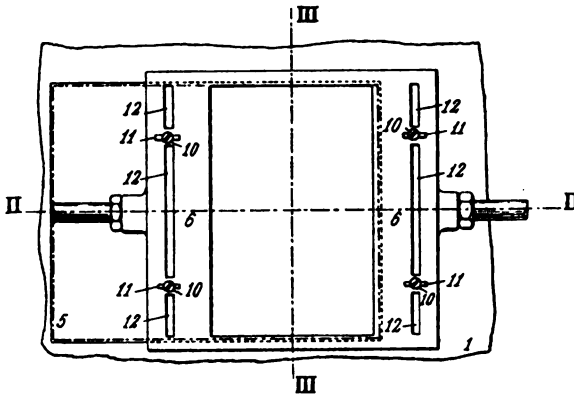


FIG. 212.

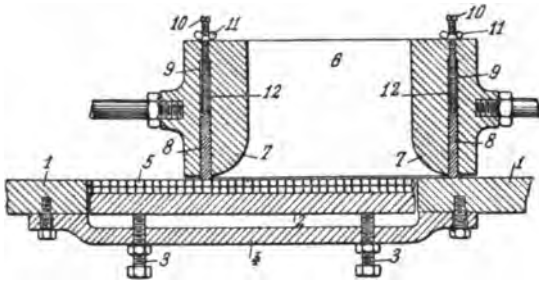


FIG. 213.

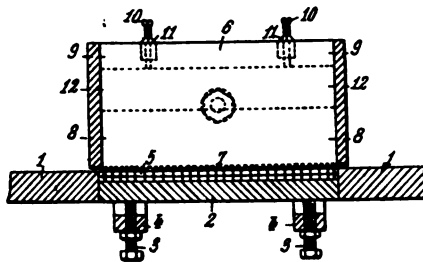


FIG. 214.

FIG. 212 à 214. — Machine Pescatore à empâter.

la main ou autrement d'avant en arrière et *vice versa* sur la table et au-dessus de la surface de la plaque, la largeur intérieure de la boîte étant exactement égale à la longueur de la plaque. La boîte est remplie avec la matière active, soit en pâte, soit en poudre. Quand la

boîte passe sur la plaque, la matière active descend par son poids dans les pores ou ouvertures de la plaque, et cette pression peut être réglée en faisant varier la quantité de matière active. Le mouvement d'avant en arrière de la boîte détermine le remplissage de la plaque pendant que la boîte est mue dans les deux directions, de telle façon que, si un premier passage laisse des places non empâtées, celles-ci sont remplies pendant le mouvement de retour.

Pour que la matière active soit appliquée d'une manière compacte dans la plaque, les bords inférieurs et intérieurs 7, 7 de la boîte, aux parois avant et arrière, sont arrondis de façon que le mouvement de va-et-vient refoule la matière engagée entre les bords arrondis et la table et détermine la compression dans la plaque.

Des bandes 8, de préférence en caoutchouc, sont engagées dans des rainures 9 pratiquées dans les parois avant et arrière de la boîte; ces bandes font saillie au-dessous des parois de la boîte et leur position est réglée par les vis 10, 10, qui déterminent la position des plaques 12 en fer, disposées au-dessus des bandes de caoutchouc dans les rainures 9; des vis à oreilles 11 maintiennent les vis 10 dans la position où elles sont réglées; les rangées des vis 10 sont vissées dans les traverses qui surmontent le dessus des rainures 9.

Les bandes de caoutchouc passant sur la plaque après application de la matière active concourent à comprimer la matière dans les alvéoles de la plaque, adoucissent la surface et font disparaître les inégalités produites.

Avec les plaques ayant une surface inférieure utilisable, ou les plaques ayant une forme de grilles à ouvertures plus larges aux deux surfaces que dans le milieu, après avoir empâté un premier côté, on retourne la plaque pour empâter l'autre face.

Ce dispositif peut être exécuté en bois dur ou en caoutchouc durci.

CHAPITRE IV

MONTAGE DES ACCUMULATEURS AU PLOMB

Bacs. — Nous n'avons examiné jusqu'ici, soit au point de vue théorique, soit au point de vue descriptif, que les électrodes et l'électrolyte. Or un accumulateur comprend en outre différentes autres parties, désignées sous la dénomination générale d'accessoires et qui, pour n'être pas essentielles au fonctionnement, n'en sont pas moins importantes en pratique.

Le plus important des accessoires est le récipient qui doit contenir les plaques et l'électrolyte. La première qualité à exiger d'un bac est d'être inattaquable à l'acide sulfurique. Cette condition limite à un très petit nombre les substances qui peuvent être employées. Il faut en outre que ces substances soient suffisamment résistantes mécaniquement. En pratique, on n'utilise guère que le plomb, le verre, l'ébonite, le celluloïd et quelquefois l'ambroïne.

On a proposé de nombreuses autres substances; mais toutes s'attaquent et se désagrègent au bout d'un certain temps.

Les bacs en verre sont employés pour les éléments à poste fixe, de petite et de moyenne grandeur. Ils présentent le grand avantage d'être transparents; malheureusement, ils sont fragiles et cassent sous l'influence d'un choc ou simplement d'une différence de température.

Le procédé Appert¹ permet d'obtenir des bacs en verre moulé. Nous n'entrerons pas ici dans les détails de cette fabrication employée à la Compagnie de Saint-Gobain. La figure 215 montre l'aspect de ces bacs en verre strié, dont les plus gros types peuvent contenir 80 à 100 litres. Mais c'est là un maximum qu'on ne saurait dépasser

1. Voir *l'Éclairage électrique*, t. VI, p. 157; — Conférence de M. E. Sartiaux.

sans danger, par suite du poids élevé que doit supporter le verre. Un bac de 100 litres peut contenir en effet près de 400 kilogrammes de plaques.

Afin de faire travailler uniformément le fond d'un bac en verre, il convient de ne pas faire reposer celui-ci directement sur les isolateurs

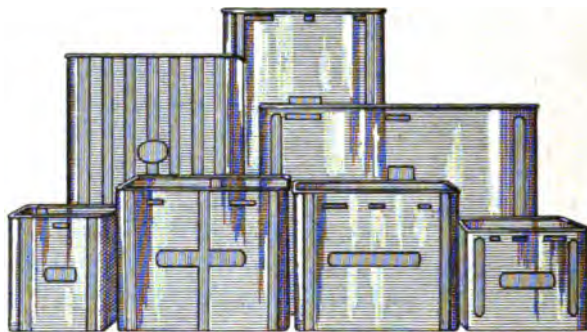


FIG. 215. — Bacs en verre moulé.

ou sur les chantiers, mais d'interposer une substance élastique, une feuille de caoutchouc, par exemple.

On emploie quelquefois les bacs en verre pour les petits éléments transportables. Dans ce cas, les bacs, qui sont moulés, sont souvent munis de rainures intérieures dans lesquelles s'engagent les plaques qui reposent en outre sur un épaulement. La figure 406 représente un bac ainsi constitué. Dans d'autres cas, les bacs en verre sont munis à leur partie inférieure de renflements qui servent de supports aux plaques.

Les bacs en plomb sont uniquement employés pour les éléments à poste fixe. Le plus souvent, on les constitue d'une caisse en bois garnie intérieurement d'une chemise en plomb doux soudée à la soudure autogène. Plus rarement, les bacs sont entièrement en plomb antimonieux ; dans ce cas, les parois sont disposées en forme de grillage de façon à leur donner la rigidité nécessaire sans exagérer le poids. A l'intérieur, ces vases sont garnis d'une feuille de plomb laminé soudé autogènement afin d'avoir une étanchéité parfaite.

Pour les éléments transportables, les bacs en verre ou en plomb étant trop lourds et trop encombrants, on a presque exclusivement recours à l'ébonite ou au celluloïd.

L'ébonite est, comme on sait, composé de caoutchouc et de soufre. En pratique, cependant, on y rencontre beaucoup d'autres substances

qui sont ajoutées comme charges. Ces charges consistent en matières organiques, telles que le caoutchouc factice (composé d'huiles cuites avec du soufre), et en matières minérales. La proportion de ces dernières peut être très variable; on en trouve jusqu'à 50 0/0 dans certains bacs. Leur composition est également très différente. Très souvent, le silicate de magnésie et de chaux (amiante en poudre ou talc) domine; d'autres fois, c'est le sulfate de baryte et la chaux ou le carbonate de chaux et la chaux, avec ou sans addition d'oxydes métalliques, comme ceux de zinc ou de plomb; le silicate d'alumine est également employé, avec ou sans addition de chaux. Enfin on trouve en petites quantités les oxydes de fer et d'alumine et la silice.

Les proportions de soufre sont très variables; elles sont en général comprises entre 4 et 20 0/0. Une partie de ce soufre est combinée pendant la vulcanisation à la gomme ou aux factices, l'autre se trouve à l'état de liberté. C'est de la quantité de soufre combiné que dépend la dureté de l'ébonite. Un bac insuffisamment vulcanisé est trop mou; s'il est trop vulcanisé, au contraire, il est trop cassant. Il convient de se tenir entre ces deux limites.

Avec la composition de l'ébonite varie sa densité; celle-ci augmente avec la charge minérale; en pratique, la densité de l'ébonite des bacs varie de 1,4 à 1,6.

Quoi qu'il en soit de la composition chimique de l'ébonite, on doit exiger de ce produit, outre ses qualités d'isolement, une inattaquabilité aussi parfaite que possible à l'acide sulfurique; à cet effet, la matière ne doit pas être poreuse. Lorsque la matière s'attaque, non seulement le bac a une durée moindre, mais encore il introduit dans l'électrolyte des impuretés qui, comme nous l'avons vu, peuvent jouer un rôle important sur les actions locales. Enfin les bacs ne doivent pas être cassants à la température ordinaire, car, devant être souvent manipulés, ils donneraient lieu à des frais excessifs. Ils ne doivent pas non plus se ramollir par trop avec la température. Il ne faut pas oublier en effet que le bac supporte une certaine charge et que la température peut atteindre 40 à 50° C. dans certaines exploitations.

Les bacs en ébonite sont certainement les plus employés dans les éléments transportables. Très souvent on les consolide en les entourant d'une boîte en bois imprégné. Dans tous les cas, le bac en ébonite demande à être maintenu de tous les côtés.

Les bacs en celluloid ne sont utilisés que lorsqu'il n'y a pas à craindre la production d'étincelles qui enflammeraient le celluloid.

C'est pour cette raison qu'on a renoncé à leur emploi dans les batteries composées d'un grand nombre d'éléments. Actuellement ils ne sont employés que dans les boîtes de quelques éléments (inflammation des moteurs, éclairage des voitures, etc.).

Le celluloïd, qui est formé par un mélange de pyroxyline, de camphre et d'alcool, possède une densité voisine de 1,35. Bien préparé, il est très peu attaqué par l'acide sulfurique dans les conditions de concentration de l'accumulateur et à la température ordinaire. Il jouit de l'avantage de pouvoir être soudé très facilement à lui-même. On fait usage à cet effet de colles spéciales qui sont des dissolutions de celluloïd soit dans l'acétone, soit dans l'acétate d'amyle. Il peut être très facilement moulé, car il se ramollit vers 80-90° C. pour reprendre sa dureté primitive après refroidissement.

Ces propriétés font du celluloïd une matière très précieuse 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.

On a proposé des matières à base de celluloïd. D.-M. Hawes¹ a préparé des bacs à l'aide d'une pâte très peu consistante, composée d'un tiers (en poids) de celluloïd liquide et de deux tiers d'amiante pulvérisée ou à l'état fibreux. La pâte est coulée dans des moules; après refroidissement, on démoule et on retire un bac sans soudure.

Mais on ne rencontre pas d'applications industrielles de ces matières.

Après l'ébonite et le celluloïd, la substance qu'on a le plus souvent utilisée industriellement est l'ambroïne. L'ambroïne est une matière isolante composée de résines fossiles et d'amiante. Le mélange, très intime et très finement pulvérisé, est placé dans des moules en acier et soumis simultanément à l'action de la chaleur et d'une pression considérable. C'est ainsi que sont obtenus les bacs pour accumulateurs ainsi que les différents accessoires, tasseaux, dalles, etc.

L'ambroïne a une densité voisine de 1,5; elle est peu attaquée par l'acide sulfurique étendu à la température ordinaire. Comme impuretés qu'elle introduit après un certain temps dans l'électrolyte, c'est le fer qui domine; on trouve aussi la chaux, l'alumine et la magnésie, enfin des matières organiques.

Montage des plaques. — Le plus généralement les électrodes affectent la forme de plaques, et sont disposées verticalement dans

1. Brevet anglais 1228, du 17 janvier 1896.

le bac. On a cependant déjà construit des accumulateurs dans lesquels les plaques sont disposées horizontalement. L'accumulateur Atlas, représenté en figure 216, offre un spécimen de ce montage. Les plaques se composent de deux gâteaux de matière active entre lesquels on place une plaque de plomb. On superpose horizontalement les différentes plaques en séparant au moyen de celluloid les positives des négatives. La colonne ainsi constituée est percée de trous en regard les uns des autres pour l'échappement des gaz.

Quelques dispositions analogues ont été proposées. Brault de Bournonville¹ superpose des assiettes poreuses au fond desquelles se trouve le conducteur recouvert de la matière active. Mais, en pratique, la disposition horizontale des électrodes n'est jamais employée.

Les plaques sont placées verticalement et parallèlement, les positives alternant avec les négatives. Comme nous le verrons dans les monographies, il y a deux façons générales de supporter les plaques dans le bac. Ou bien les plaques reposent par leur bord inférieur sur des tasseaux placés au fond du bac, ou bien elles sont suspendues par des crochets qu'elles portent à leur partie supérieure et qui viennent reposer soit directement sur le bord du bac, soit sur des dalles en verre.

Dans les deux cas, on doit prévoir entre le bas des plaques et le fond du bac une distance suffisante pour permettre le logement de la matière active qui, touchant à la fois les deux électrodes, viendrait mettre l'élément en court-circuit.

Pour les éléments à poste fixe qui, avant toutes choses, doivent nécessiter peu d'entretien, on préfère le montage par suspension des

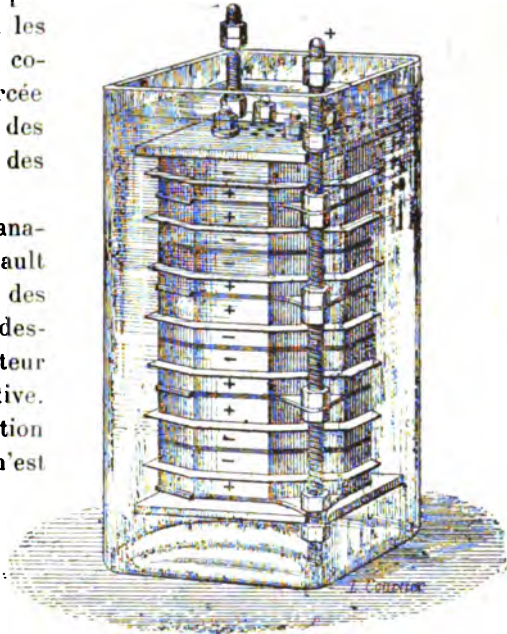


FIG. 216. — Accumulateur Atlas.

1. Brevet français 317565, du 10 janvier 1902.

plaques, car on craint moins ainsi les courts-circuits par le bas, et en outre on laisse aux plaques leur liberté d'allongement, ce qui diminue les dangers de gauchissement.

Pour les éléments transportables, les deux modes sont employés ; mais on préfère le montage avec tasseaux, qui donne un encombrement moindre.

Ces tasseaux, dont le nombre (deux, le plus souvent) dépend de la largeur des plaques, ont une section triangulaire ou trapézoïdale ; ils sont quelquefois munis de rainures dans lesquelles doivent s'engager les plaques. Ils peuvent être constitués en bois imprégné, en

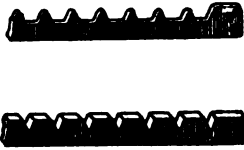


FIG. 217. — Tasseaux en verre moulé.

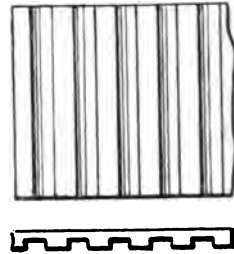


FIG. 218. — Dalle en verre moulé.

ébonite, en ambroïne, verre, ou toute autre matière isolante et inattaquable. La figure 217 montre un tasseau à crémaillère, construit en verre moulé par la Compagnie de Saint-Gobain.

Dans le montage par suspension, les crochets des plaques peuvent porter sur les bords du bac, quand celui-ci est en matière isolante. Mais, lorsqu'il s'agit de bacs en plomb ou en bois plombé, on fait reposer ces crochets sur le bord supérieur de dalles généralement en verre. La figure 218 représente un modèle de dalle en verre munie de rainures pour maintenir l'écartement des plaques ; la Compagnie de Saint-Gobain construit ces dalles en verre moulé. Ces dalles, verticales ou légèrement inclinées, peuvent reposer sur le fond du bac par l'intermédiaire de semelles en plomb ou en caoutchouc, ou bien elles peuvent être portées elles-mêmes par un châssis spécial, comme on le verra dans l'accumulateur Blot.

Un certain nombre de variantes ont été proposées. Carl Stoll¹, par exemple, suspend ses électrodes au moyen de bandes élastiques dont les extrémités supérieures traversent le couvercle du bac et sont maintenues par-dessus celui-ci à l'aide de chevilles.

1. Brevet allemand 122147, du 25 octobre 1900.

Dans certains éléments, on emploie un procédé mixte; dans les accumulateurs Tudor pour traction, par exemple, on laisse reposer sur le fond du bac un des blocs d'électrodes (négatif), pendant que l'autre (positif) est suspendu sur le premier par l'intermédiaire de tubes ou de baguettes de verre.

Nous n'insistons pas ici sur les différentes combinaisons qui seront étudiées dans les monographies.

1° *Accumulateurs cylindriques.* — On sait que les premiers éléments de Planté affectaient la forme cylindrique, les électrodes étant enroulées en spirale. Cette disposition a été abandonnée; mais on rencontre actuellement certains éléments dans lesquels les électrodes affectent la forme de cylindres de diamètres différents, que l'on dispose concentriquement.

Parmi les accumulateurs ainsi constitués nous décrirons dans les monographies les types Bary, Peyrusson, Mouterde.

L'accumulateur Joseph Skwirsky¹ comprend également une électrode centrale autour de laquelle sont disposées des électrodes cylindriques de diamètres de plus en plus grands. Celles-ci ne sont empâtées qu'intérieurement dans le but de mieux retenir la matière et d'empêcher, les déformations. A cet effet les cylindres sont munis intérieurement de perforations obtenues mécaniquement à l'aide d'un instrument pointu et de façon à former des dents ou crochets.

Entre les cylindres on place des peignes isolants en verre ou en bois paraffiné.

Dans l'accumulateur de Laminière², l'électrode positive, au centre, est constituée par une tige centrale en plomb antimonié sur laquelle on enfle des grilles horizontales serrées sur la tige à l'aide d'écrous ou encore soudées. Les grilles possèdent des alvéoles à section en queue d'aronde qui sont garnis de matière active. L'électrode négative est composée d'anneaux concentriques formés de grilles empâtées et maintenus solidement par trois boulons en plomb antimonié. Des tubes de verre sont placés entre les deux électrodes.

2° *Accumulateurs à électrodes bipolaires.* — On peut appeler électrodes bipolaires celles qui sont formées positives d'un côté et négatives de l'autre. Dans le montage de ces plaques, il faut évidemment s'arranger pour que les deux côtés fassent partie de compar-

1. Brevet allemand 115336, du 16 novembre 1898.

2. Brevet français 304030.

timents différents, l'âme des plaques tenant lieu de connexion et reliant ainsi deux éléments voisins en tension.

Faure ¹ a proposé de construire des électrodes bipolaires en forme de plaques, l'élément ressemblant alors à une pile à auges. Granier et Lambert ² assemblent deux plaques (une positive et une négative, d'accumulateur sur un support en plomb antimonié et montent ensemble dans un cadre en matière isolante (verre, ébonite, etc.). Ces plaques sont disposées verticalement et on intercale entre elles des cadres constituant diaphragme ; les cadres sont en caoutchouc et forment joints. L'ensemble est serré par des boulons. On obtient ainsi non pas un élément, mais une série d'éléments réunis en tension et ne possédant chacun qu'une positive et une négative.

Citons encore l'accumulateur Apple ³, l'accumulateur Betaille ⁴. Dans ces éléments, la grosse difficulté est d'assurer l'étanchéité ; il ne faut pas en effet que deux compartiments voisins puissent communiquer, car ce serait mettre en court-circuit les deux parties de la plaque bipolaire.

Cette disposition en plaques n'a pas reçu d'applications industrielles. En revanche, on a construit et, comme on le verra dans la monographie des accumulateurs Tribelhorn et Smith, on construit encore actuellement des éléments à électrodes bipolaires formant en même temps le récipient de chacun des compartiments.

C'est Philippart ⁵ qui a le premier réalisé ce procédé en donnant à chaque électrode double la forme d'un cône renversé. Le montage est très simplifié, puisqu'il n'y a pas de bacs ni de connexions et qu'il suffit de placer les uns dans les autres, en les isolant, n cônes pour avoir $n - 1$ éléments en tension, après avoir rempli d'acide.

Tribelhorn a repris cette idée et construit des éléments à cuvettes bipolaires. Tout en hauteur, les batteries ainsi installées ont un encombrement en surface restreint ; mais on ne peut faire d'éléments à grande capacité, puisqu'il n'y a que deux électrodes par élément et qu'on éprouve de grosses difficultés à les construire d'un diamètre un peu grand.

1. Brevet français 139258, du 20 octobre 1880.
2. Brevet français 239797.
3. Brevet français 310964, du 20 mai 1901.
4. Brevet français 313783, du 26 août 1901.
5. Brevet français 157139, du 21 août 1883.

L'accumulateur Gumiel¹ est, comme l'élément Tribelhorn décrit plus loin, composé de vases que l'on superpose.

L'accumulateur Wiegand² comprend aussi un certain nombre de cuvettes superposées.

La figure 219 montre quatre cuvettes assemblées. Le fond de chaque cuvette est repoussé intérieurement de façon à former une cavité *n* qui, empâtée à base de minium humide, constitue la positive. A l'intérieur, une couche de litharge *r* constitue la négative. Sur cette matière active, on place une toile d'amiante *p* et sur celle-ci une couche de charbon en poudre *o*. La toile et le charbon sont humectés par l'électrolyte.

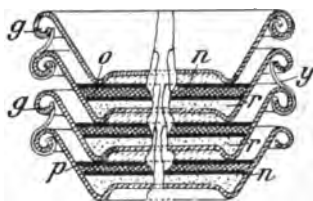


FIG. 219. — Accumulateur Wiegand.

Le bord des cuvettes est recourbé deux fois et forme ainsi une rigole qui doit être remplie du liquide isolant *g*. Les tubes *y, y* permettent le remplissage de toutes les rigoles par celle du haut.

Séparateurs, cloisons poreuses, enveloppes de plaques. — Lorsque les plaques sont montées dans le bac, il convient d'assurer leur écartement normal. Dans les éléments à poste fixe, le plus souvent on dispose à cet effet, entre les plaques, un certain nombre de rangées de tubes ou de baguettes de verre (deux ou trois selon la largeur des plaques). Ces tubes doivent être placés verticalement de façon à éviter tout barrage à la chute de matière active qui risquerait d'occasionner des courts-circuits. Nous examinerons dans les monographies les différents artifices employés pour maintenir ces tubes. Le diamètre des tubes ou l'écartement des plaques est variable avec les dimensions de celles-ci. Pour les grandes plaques, qui donnent lieu à des déformations beaucoup plus importantes que les petites, on prend en général 12 à 15 millimètres, de façon à n'avoir pas à craindre le contact des plaques par suite de ces déformations. Pour les plaques de faibles dimensions, on descend jusqu'à 8 millimètres ; mais il n'est pas prudent de rapprocher davantage les plaques, du moins dans les éléments à poste fixe.

Dans le cas des éléments transportables, le problème est différent.

1. Brevet français 297675, du 28 février 1900.

2. Brevet anglais 10318, du 25 août 1901.

Ces éléments étant constamment en mouvement, il convient de faire de l'ensemble des plaques un système indéformable. Comme, d'autre part, on est toujours très limité pour l'encombrement et le poids dans ces sortes d'applications, on doit réduire autant que possible l'écartement des plaques. Dans les éléments pour automobiles, par exemple, on adopte en moyenne 5 millimètres. Quelques constructeurs vont même jusqu'à 3 millimètres. Mais ce rapprochement excessif n'est pas sans inconvénients, et il nécessite de plus fréquentes opérations d'entretien. On emploie alors comme séparateurs des pièces construites le plus généralement en ébonite, et qui s'appliquent des deux côtés sur la surface entière des plaques voisines. Ces séparateurs sont en ébonite perforée, afin de ne pas créer d'augmentation de résistance intérieure et de ne pas entraver la diffusion. Les formes en sont très variables; quelquefois on se sert de feuilles ondulées; on emploie aussi des séparateurs plans, perforés, et munis de nervures verticales, soit des deux côtés, soit d'un côté seulement; dans ce cas, on applique la surface plane perforée sur la positive, afin d'en mieux retenir la matière active.

Dans les petits éléments, on se contente souvent de placer entre les plaques des peignes en celluloïd, ou bien encore on entoure simplement les plaques de bracelets en caoutchouc.

A la place des séparateurs ou conjointement à eux, on utilise assez souvent des cloisonnements poreux appliqués sur les plaques dans le but d'en mieux maintenir la matière.

La Société pour le Travail électrique des métaux enveloppe à cet effet certaines positives dans des toiles tissées en amiante spéciale inattaquable; le séparateur s'applique sur cette toile du côté de la positive.

La Compagnie française de l'amiante du Cap¹ constitue un véritable diaphragme en imprégnant de silicate de soude une feuille de carton d'amiante, qui est ensuite trempée dans l'acide sulfurique étendu. Tous les pores du carton se remplissent ainsi de silice gélatineuse. Après lavage à l'eau pour enlever le sulfate de soude formé, on entoure les plaques de ces diaphragmes.

Christian Pedersen Kjaer² construit des enveloppes en tourbe. Les filaments de tourbe débarrassés des matières étrangères sont soumis à une carbonisation incomplète par trempage dans l'acide sulfurique à 40 0/0. Après lavage et séchage, les filaments

1. Brevet français 314337, du 18 septembre 1901.

2. Brevet allemand 122146, du 21 septembre 1899.

sont foulés et comprimés fortement entre des plaques chauffées. C'est avec les feuilles ainsi obtenues qu'on enveloppe les plaques.

On a quelquefois remplacé les séparateurs par de simples plaques de bois appliquées directement sur les plaques. On choisit de préférence des bois très poreux.

Guy Marino¹ place chacune de ses électrodes dans un récipient en bois blanc léger, auquel on fait subir une série de traitements chimiques pour ne laisser du bois que la matière ligneuse avec ses cavités.

Les diaphragmes en terre poreuse ont été également préconisés.

La Société Paul Chapuy² fabrique des plaques poreuses dont les pores ont la grosseur désirée en faisant une pâte de kaolin et de charbon tamisé à la grosseur voulue. Après avoir produit avec de l'eau une pâte ferme, on sèche dans des moules appropriés, en plâtre, puis à l'étuve. La cuisson est ensuite effectuée à 1.200° C.

Ces cloisons poreuses sont introduites directement entre les plaques de l'élément, ou bien encore on constitue avec la matière poreuse des blocs dans lesquels les électrodes sont noyées.

Clare³ entoure ses plaques de cloisons poreuses en faïence réunies les unes aux autres par une matière scellant les joints de façon à former différentes chambres qui renferment chacune une plaque.

Sur l'immobilisation de l'électrolyte. — Depuis longtemps de nombreux inventeurs se sont attachés à la solution du problème de l'immobilisation de l'électrolyte. Beaucoup ont pensé qu'en remplaçant l'électrolyte liquide par une masse suffisamment consistante, tout en ayant la porosité nécessaire, ils éviteraient la chute de matière active. C'est là une profonde erreur, car la matière active qui tombe normalement des plaques positives est excessivement tenue et, s'engageant dans les pores de la substance interposée, est au contraire une source de courts-circuits qu'il est beaucoup plus difficile de faire disparaître que dans le cas de l'électrolyte liquide.

La substance interposée n'empêche pas non plus le contact des plaques entre elles lorsque celles-ci se déforment.

Il ne faut considérer l'immobilisation du liquide comme avanta-

1. Brevet français 310982, du 4 mai 1901.

2. Brevet français 302431, du 24 juillet 1900 ; — brevet allemand 142097, du 16 février 1901.

3. Brevet français 324034, du 12 juillet 1902.

geuse que dans les applications où des projections d'acide peuvent être dangereuses, où les éléments peuvent avoir à fonctionner tout en étant fortement inclinés, comme c'est le cas des éléments d'inflammation pour motocyclettes, par exemple.

Encore faut-il remarquer que cette qualité des accumulateurs dits secs est rachetée par quelques inconvénients. La résistance intérieure est un peu augmentée. Mais c'est principalement la capacité qui est influencée par suite de la réduction de la quantité d'acide libre et surtout par l'entrave apportée à la diffusion par le corps immobilisant. Cette diminution de capacité est d'autant plus sensible que le régime de charge est élevé. Même dans le cas des décharges très lentes, comme celle des éléments d'inflammation, la baisse de capacité atteint souvent 20 0/0.

Parmi les substances qui ont été proposées pour immobiliser l'acide, citons la silice gélatineuse, l'amiante, le coton de verre, l'argile cuite, la pierre ponce, le sable, le gypse, le parchemin, la cellulose, l'albumine, le savon, les acides gras, la sciure de bois, etc.

La plus employée de toutes ces substances est la silice gélatineuse. Il suffit de faire un mélange en proportions convenables de silicate de soude et d'acide sulfurique ; on remplit l'élément de ce liquide épais qui ne tarde pas à se solidifier complètement dans l'élément par suite de la précipitation de la silice gélatineuse qui retient dans ses pores l'acide sulfurique additionné d'une certaine quantité de sulfate de soude.

Voici d'ailleurs en détail le procédé indiqué par Schoop¹. On prépare une gelée acide avec de l'acide sulfurique ayant une densité de 1,22, une solution de silicate de soude de densité 1,20 et de la fibre d'amiante.

Le silicate de soude contenant toujours du chlore comme impureté, il est nécessaire de le purifier. A cet effet, on le mélange à volume égal avec de l'eau distillée dans un vase en fer dans lequel on place ensuite un vase poreux que l'on remplit d'un mélange de même solution de silicate et d'un égal volume de dissolution de soude caustique de densité 1,25. Dans ce mélange, on plonge une tôle de fer qui sert d'anode, pendant que le vase extérieur en fer forme la cathode. Les liquides étant au même niveau, on fait passer le courant. Il y a électrolyse du chlore qui passe dans le compartiment anodique, où il est absorbé par la soude.

1. Montpellier, *les Accumulateurs électriques*, p. 37.

La fibre d'amiante se prépare en faisant bouillir, pendant deux heures, du carton d'amiante dans de l'acide sulfurique dilué, de densité 1,10. Le carton se désagrège et forme une pâte que l'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau distillée.

Le mélange se fait de la façon suivante :

Dans un vase en verre, on verse 18 litres de la solution d'acide sulfurique de densité 1,22 ; on y ajoute 450 grammes de fibre d'amiante encore humide, mais ne retenant que la moitié ou le tiers de son poids d'eau. On agite ce mélange pour le rendre aussi homogène que possible, puis on y verse rapidement 4^{litres},5 de silicate de soude de densité 1,20.

On agite ce mélange, qui doit être aussi fluide que l'acide ordinaire et ne doit pas contenir de flocons solides, jusqu'à ce qu'il prenne un aspect huileux. On remplit alors les éléments avec ce mélange, et on laisse reposer vingt-quatre heures. Au préalable, on a eu soin d'imprégner les plaques d'eau acidulée. Le liquide s'épaissit de plus en plus et, après vingt-quatre heures, forme une gelée solide.

Il convient de recouvrir d'une légère couche d'acide cette gelée, qui se dessècherait sans cette précaution.

D'après Schoop, la résistance de cette silice gélatineuse est à peu près le double de celle de l'électrolyte ordinaire de densité 1,20.

Comme matière absorbante, la Knickerbocker Trust Company¹ a proposé le tuf.

De Roussy de Sales et Gueugnon² emploient une cellulose provenant de l'épi de maïs réduit en poudre ou en sciure.

Dans le même but, Delaitre et Olivier³ se servent de l'écorce de cacao convenablement préparée.

Fermeture des éléments. — Les éléments à poste fixe ne sont généralement pas munis de couvercles. Comme ces éléments ne sont pas soumis à des secousses, il n'y a pas à craindre de renversement d'acide. Cependant, à la fin de la charge, les bulles gazeuses, en venant crever à la surface, projettent au dehors des vésicules de la solution d'acide sulfurique. Celles-ci sont entraînées à de grandes distances et attaquent les parties métalliques environnantes.

Elles imprègnent en même temps les bacs et les isolateurs d'une

1. Brevet français 298010, du 9 mars 1900.

2. Brevet français 307715.

3. Brevet français 317217, du 24 décembre 1901.

couche continue acide qui abaisse considérablement l'isolement.

En outre elles sont très désagréables à respirer et provoquent la toux.

Pour ces différentes raisons, on cherche à empêcher le plus possible ces projections. Dans certains cas, on a coulé une couche de paraffine sur le liquide. Très souvent on fait usage d'une couche d'huile de pétrole. Cette précaution est indispensable à prendre lorsque les plaques sont réunies par des boulons en cuivre.

Dans les cas où les plaques sont soudées entre elles et où toutes les connexions sont en plomb, on peut se contenter de mettre sur l'élément une plaque de verre légèrement inclinée et sur laquelle les vésicules projetées viennent se rassembler et retombent en gouttes dans l'élément.

Pour les éléments transportables qui sont soumis à des trépidations ou à des secousses, il faut prendre des précautions assez minutieuses pour empêcher le renversement de l'acide.

On s'est quelquefois contenté de placer un flotteur en bois sur la surface du liquide; mais actuellement on munit les bacs de couvercles soit en ébonite, soit en celluloïd, d'après la nature du bac. Dans le cas où les connexions d'élément à élément sont soudées, on fait le couvercle en deux pièces de façon à pouvoir l'enlever et à visiter l'élément sans être obligé de dessouder les connexions, opération assez délicate. Avec les connexions amovibles, serrées par boulons, on préfère prendre des couvercles en une seule pièce qui assurent mieux l'étanchéité et peuvent être facilement enlevés lorsqu'on a retiré les connexions.

Pour avoir une étanchéité parfaite, on dispose souvent une feuille de caoutchouc formant joint entre le bac et son couvercle, ou bien encore, tout autour du couvercle portant un rebord à cet effet, on coule une substance isolante et inattaquable, telle que l'arcanson ou la solution de celluloïd, s'il s'agit d'un couvercle en celluloïd.

Les couvercles doivent laisser passer les prises de courant; aussi sont-ils munis de deux ouvertures, que traversent ces prises entourées d'une bague de caoutchouc formant joint.

En outre, les couvercles possèdent au milieu une troisième ouverture, qui sert au remplissage et à la visite du liquide. Cet orifice est obturé, en temps ordinaire, par un bouchon de caoutchouc muni d'un trou central qui permet le dégagement des gaz.

On rend l'élément presque absolument hermétique en disposant dans ce trou une petite pièce en verre, terminée à sa partie inférieure

par une ampoule percée de très petits trous qui ne permettent que le passage des gaz, et s'opposent à celui du liquide.

Connexions des plaques entre elles. — Les plaques de même polarité doivent être reliées électriquement entre elles.

Le plus généralement, cette liaison se fait à la partie supérieure des queues que portent les plaques. Nous verrons cependant dans les monographies quelques cas où les électrodes d'une certaine polarité étant reliées à la partie supérieure, les électrodes de polarité inverse sont reliées à la partie inférieure.

Théoriquement, on doit obtenir ainsi une répartition plus uniforme du courant ; mais cela oblige à munir la connexion inférieure d'une prise de courant qui, devant remonter à la partie supérieure du bac, augmente le poids et l'encombrement, ainsi que les dangers de courts-circuits intérieurs.

Il y a deux modes principaux de liaison des plaques entre elles : la soudure et le boulonnage.

Dans le procédé par soudure, il ne peut être question que de la soudure autogène, les autres soudures, celles à l'étain par exemple, étant attaquables à l'acide. La soudure autogène s'obtient soit à l'aide du chalumeau à l'hydrogène, soit électriquement.

Le premier procédé exige un outillage assez compliqué. Il faut disposer en effet d'un appareil à hydrogène et d'un réservoir d'air sous faible pression. L'appareil à hydrogène, semblable à ceux utilisés pour la confection des soudures des chambres de plomb, se compose d'un gazomètre renfermant de la grenaille de zinc, qui repose sur une grille. A la partie supérieure se trouve un réservoir d'acide sulfurique ; cet acide peut descendre par une tubulure débouchant au-dessous de la grille. Le gazomètre est muni d'un tube de dégagement d'hydrogène portant un robinet. Dans ces conditions, la production d'hydrogène est automatique, puisque, lorsqu'on ouvre le robinet de dégagement d'hydrogène, la pression diminuant dans le gazomètre, l'acide sulfurique descend et vient en contact avec le zinc, d'où production d'une nouvelle quantité de gaz qui tend à maintenir constante la pression. Inversement, lorsqu'on ferme complètement le robinet, la pression de l'hydrogène dans le gazomètre augmente, de sorte que l'acide sulfurique est refoulé dans le réservoir supérieur, et l'attaque du zinc s'arrête. L'appareil est construit entièrement en plomb ; il est bon de laver l'hydrogène à sa sortie en le faisant barboter dans un compartiment renfermant de l'eau.

Le second appareil, destiné à produire l'air à faible pression, peut consister en un soufflet de forge ordinaire. Plus simplement on peut prendre une cloche à air munie d'un robinet, disposée et guidée verticalement dans une cuve d'eau, et chargée à l'aide de poids.

Lorsque tout l'air de la cloche a été consommé, il suffit de remonter cette cloche en ouvrant le robinet de façon à permettre la rentrée de l'air extérieur.

Les deux gaz, hydrogène et air, sont conduits au chalumeau à l'aide de tuyaux de caoutchouc. L'arrivée de ces deux gaz est réglée par deux robinets, de sorte que le soudeur peut donner à sa flamme plus ou moins de longueur ou de volume. Le bec du chalumeau est rattaché à la partie qui porte les robinets par un tube de caoutchouc.

L'ouvrier soudeur, tenant à la main le bec du chalumeau, dirige le dard sur les parties à souder, qui sont ici les queues des plaques et une barrette en plomb de section et de profil déterminés, qui doit les réunir. Afin de ne pas diminuer l'épaisseur du métal à l'endroit de la soudure, l'ouvrier tient dans son autre main une baguette de plomb dont il fait fondre l'extrémité, qui tombe en gouttes sur les parties déjà réunies.

Au lieu de relier les queues de plaques à une barrette de plomb fabriquée préalablement, on évite souvent les difficultés de la soudure autogène en disposant les queues des plaques dans une forme spéciale, dans laquelle on coule à la cuiller du plomb très chaud. Les queues des plaques éprouvent un commencement de fusion et se soudent ainsi au plomb qui constitue la barrette.

Depuis quelques années, on a très souvent remplacé la soudure autogène au chalumeau par la soudure électrique, du moins lorsqu'il s'agit d'éléments qui ne sont pas trop gros.

Ce procédé, qui donne de très bons résultats, jouit d'une grande simplicité et ne demande comme outillage qu'un fer à souder constitué d'une pièce métallique munie d'un manche et amenant le courant à un crayon de charbon. La pièce à souder est reliée au pôle positif d'une batterie de 4 ou 5 éléments pendant que le crayon de charbon est relié au pôle négatif. Il suffit de promener la pointe du crayon sur la pièce à souder pour faire fondre le plomb. En quelques secondes, la soudure est faite ; l'intensité du courant nécessaire est d'environ 30 à 40 ampères.

On peut éviter les soudures en procédant comme Harry M. Muhle ¹,

1. Brevet américain 668295, du 22 octobre 1900; — *Éclairage électrique*, t. XXVIII, p. 32.

qui coule, découpe ou estampe en une seule pièce les plaques de même polarité et la connexion. On obtient ainsi par exemple un ensemble représenté par la figure 220. En courbant ces différentes pièces, on constitue le bloc de plaques tel que l'indique la figure 221. Cette disposition ne peut d'ailleurs être appliquée que pour les petits éléments.

Le procédé qui consiste à réunir les différentes plaques par des boulons et des écrous présente sur le procédé par soudure le grand

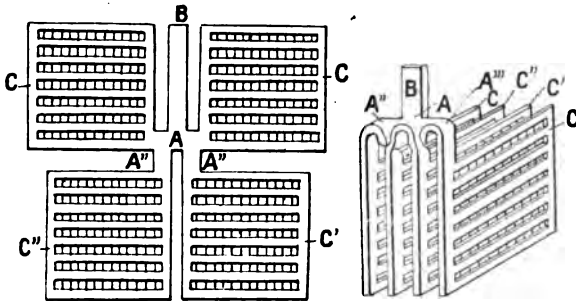


FIG. 220 et 221. — Mode de connexion des électrodes.

avantage de rendre le montage et le démontage d'un élément beaucoup plus simples. Cet avantage est encore accru lorsque les queues des plaques sont disposées de telle sorte (Voir la description des accumulateurs T. E. M.) que chaque plaque peut être rendue indépendante, ce qui facilite beaucoup les opérations d'entretien.

Les boulons employés doivent être aussi conducteurs et aussi inattaquables que possible. Ils sont munis d'écrous et de rondelles au nombre de deux par plaque.

Le plus souvent les boulons sont en laiton ; mais il faut éviter soigneusement dans ce cas les projections acides. On a utilisé quelquefois les boulons en plomb antimonieux ; ceux-ci sont inattaquables, mais ont l'inconvénient de n'être pas assez résistants mécaniquement. L'aluminium a été également proposé, mais il est trop attaqué par l'acide sulfurique.

Outre les connexions des plaques, les éléments portent à chaque pôle des prises de courant que nous examinerons avec les connexions d'élément à élément dans l'étude du montage des batteries.

CHAPITRE V

MONOGRAPHIE DES ACCUMULATEURS AU PLOMB

Accumulateurs T. E. M. de la Société anonyme pour le Travail électrique des métaux. — 1° *Plaques.* — Les trois types principaux : Faure, Planté et mixte, se trouvent ici.

a) **PLAQUES GENRE FAURE.** — Les premières plaques construites par cette Société (vers 1888) étaient des plaques à pastilles de chlorure de plomb fondu¹. On fondait un mélange de chlorure de plomb et de chlorure de zinc puis on coulait ce mélange dans des moules appropriés. Les pastilles ainsi obtenues étaient disposées ensuite dans un moule à plaque et on laissait entre elles et autour d'elles les intervalles qui devaient correspondre aux largeurs de plomb des nervures, d'une part, et du cadre, d'autre part.

L'addition de chlorure de zinc au chlorure de plomb permettait d'abaisser la température de fusion et, après la formation, d'augmenter la porosité de la matière active par suite de l'élimination du chlorure de zinc soluble.

Après fabrication des plaques, celles-ci étaient soumises à l'opération de la réduction. A cet effet, les plaques étaient mises en contact avec des plaques de zinc dans des cuves renfermant soit de l'eau, soit du chlorure de zinc provenant d'une précédente opération. Dans le premier cas le chlorure de zinc des pastilles se dissolvait et suffisait à amorcer la réaction.

Nous avons étudié dans la technique générale les réactions qui se produisent dans ce cas, le chlorure de plomb se transformant en plomb spongieux et le zinc se dissolvant en chlorure de zinc.

Après la réduction, les plaques étaient soumises au dégorgeement.

1. Brevet Laurent Cély et brevets de la Société.

Par cette opération, les plaques lavées méthodiquement à l'eau et à l'acide sulfurique étendu, successivement, étaient débarrassées des dernières traces de chlore et de zinc.

Les plaques négatives étaient ainsi terminées; le plomb spongieux constituant la matière active était d'une porosité absolument remarquable; c'est ainsi que sa densité apparente était voisine de 3 et que, même sous une épaisseur de 8 à 10 millimètres, il se laissait traverser par l'aiguille avec une grande facilité.

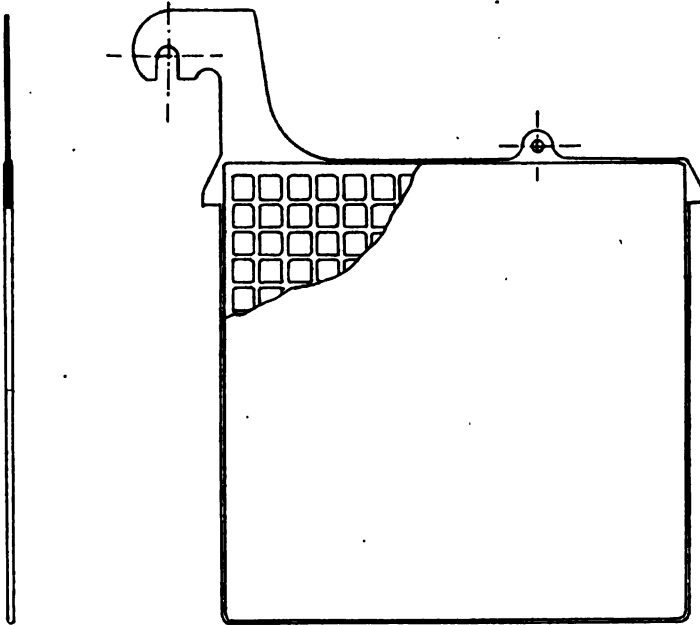


FIG. 222 et 223. — Plaque T. E. M. à pastilles.

Pour obtenir les positives, on faisait subir à ces plaques la peroxydation telle que nous l'avons indiquée (p. 383) dans la première partie.

Actuellement, la Société construit encore ces plaques, mais principalement comme négatives, les positives à pastilles n'étant plus employées que dans quelques cas seulement.

Les figures 222 et 223 montrent une des formes données à la plaque à pastilles; la figure 224 est une coupe agrandie de la plaque, montrant les détails respectifs de la pastille et du plomb qui la sertit. Dans les rainures des pastilles et au croisement de quelques-

unes de ces rainures on ménage un trou cylindrique qui, pendant la coulée du plomb se remplit de ce métal et forme ainsi un petit rivet qui vient réunir les deux côtés du quadrillage de la plaque, assurant ainsi une plus grande solidité mécanique. La figure 225 se rapporte à une autre forme de pastille pour plaque légère; les pastilles sont, comme on le voit, munies de perforations.

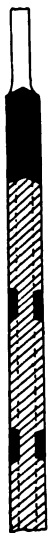


FIG. 224.
Coupe agrandie.

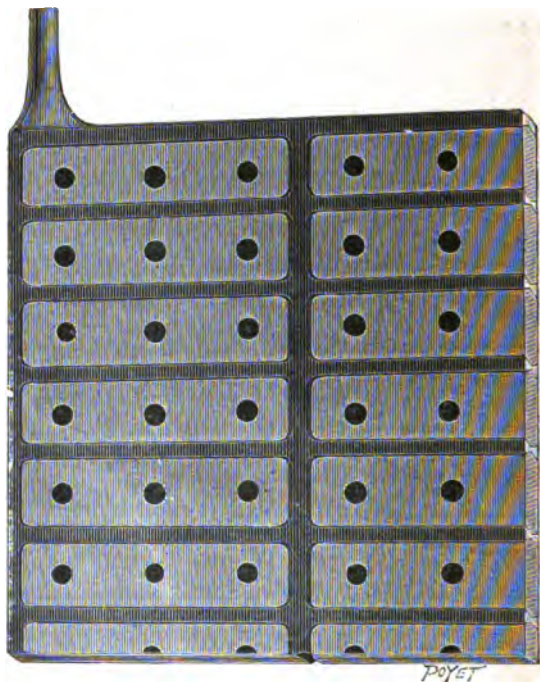


FIG. 225.
Plaque T. E. M. légère, à pastilles.

En augmentant ou diminuant l'épaisseur des plaques et en faisant varier la proportion de matière active par rapport à la masse totale de la plaque, entre 50 et 27 0/0, on obtient des capacités spécifiques plus ou moins élevées, à volonté.

Le type Faure est encore représenté par la plaque à augets appliquée aux positives à poste fixe lorsqu'on recherche une grande solidité et une longue durée. Cette plaque est constituée d'un quadrillage à âme munie de chaque côté d'augets inclinés (Voir *fig. 227*) et assez rapprochés. La figure 226 donne une vue de la plaque en élévation. On y remarque à la partie supérieure deux talons de suspen-

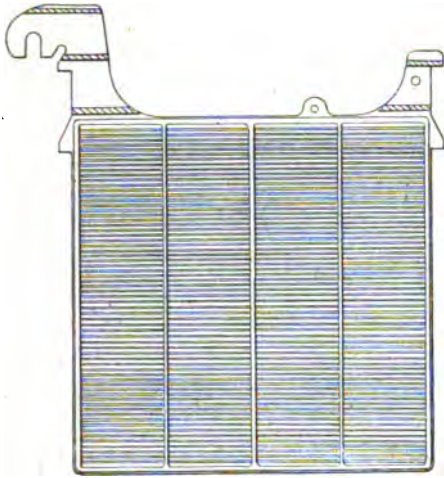


FIG. 226. — Positive T. E. M. à augets.

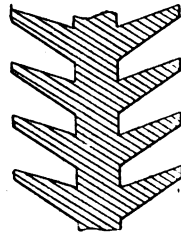


FIG. 227. — Coupe agrandie.

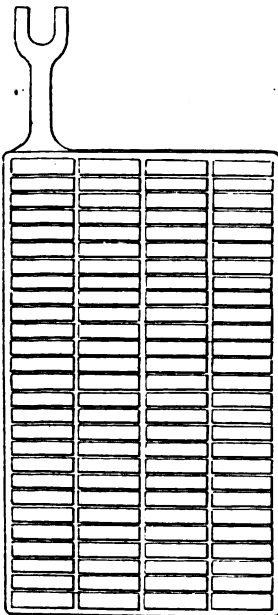


FIG. 228.
Plaque T. E. M. à grille.

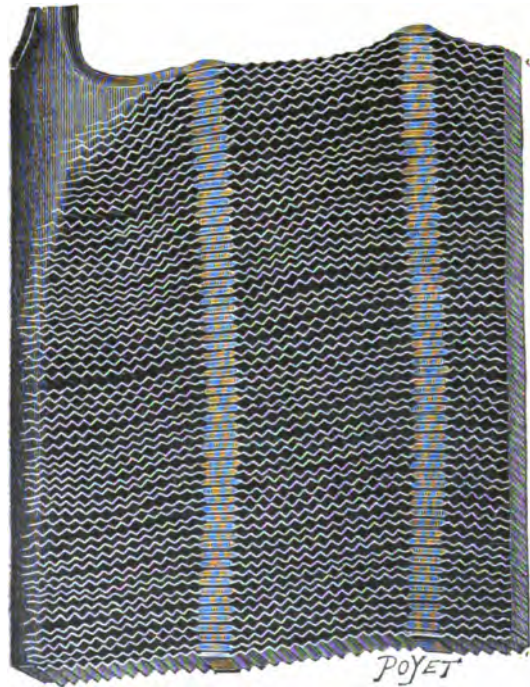


FIG. 229.
Plaque T. E. M. à grande surface.

sion qui sont venus de coulée. Selon les cas, l'un ou l'autre de ces talons est utilisé et le talon inutile est coupé.

Le quadrillage coulé sous pression en plomb antimonieux non formable est empâté par un procédé spécial qui assure à la matière une grande adhérence au support. Ce quadrillage, par sa constitution, dure très longtemps sans présenter de déformations et peut être réempâté un grand nombre de fois. En faisant varier l'épaisseur du plomb, on obtient des plaques de capacité spécifique plus ou moins grande. En même temps, le rapport entre la masse de matière active et celle de la plaque terminée varie de 22 à 15 0/0 environ.

C'est encore au type Faure qu'appartient la plaque T. E. M. à grille créée surtout en vue de l'obtention des grandes capacités spécifiques. Le quadrillage, en plomb antimonieux, est obtenu par coulée et présente la forme indiquée par la figure 228. Il est excessivement léger et empâté de matière active. On verra plus loin quelles capacités peuvent être obtenues avec ce genre de plaques. Le rapport entre la masse de matière active et celle de la plaque empâtée est de 64 0/0 environ.

b) PLAQUES GENRE PLANTÉ. — La figure 229 se rapporte à une plaque T. E. M. genre Planté. Cette plaque est formée par la superposition d'un grand nombre de rubans de plomb doux ondulés d'épaisseur et de largeur variable avec la capacité spécifique et la durée que l'on désire (pour les plaques de traction, l'épaisseur est 0^{mm},3 et la largeur 8 millimètres environ). Ces rubans sont enfilés sur deux tiges en plomb soudées sur les rubans extrêmes. Au passage de ces tiges ainsi qu'aux extrémités, les rubans sont renforcés de façon à maintenir l'écartement convenable entre eux. Sur les côtés latéraux les rubans sont noyés dans une nervure en plomb coulé plus épaisse du côté qui porte la queue de prise du courant.

Le rapport entre la surface totale active et la surface apparente de la plaque peut être varié à volonté ; avec les dimensions ci-dessus on obtient un rapport de 6 à 7.

c) PLAQUES MIXTES. — La Société pour le Travail électrique des métaux construit comme positives de ce genre, soit des plaques à augets dont le quadrillage est en plomb doux et que l'on empâte de matière active, soit encore des plaques à âme munies de fines nervures verticales très rapprochées et de nervures horizontales de renforcement plus épaisses et plus écartées ; ces plaques sont également empâtées.

Dans les deux cas, la surface du plomb et la surface et la masse

de matière active empâtée sont calculées de telle façon que la capacité de la plaque reste constante malgré la chute de matière active.

2° *Éléments*. — La Société fabrique des éléments pour toutes applications.

a) **ÉLÉMENTS A POSTE FIXE**. — Les plaques positives sont du type à augets ou encore du type mixte ; les négatives sont à pastilles. Dans le cas de petits éléments pour installations particulières on emploie

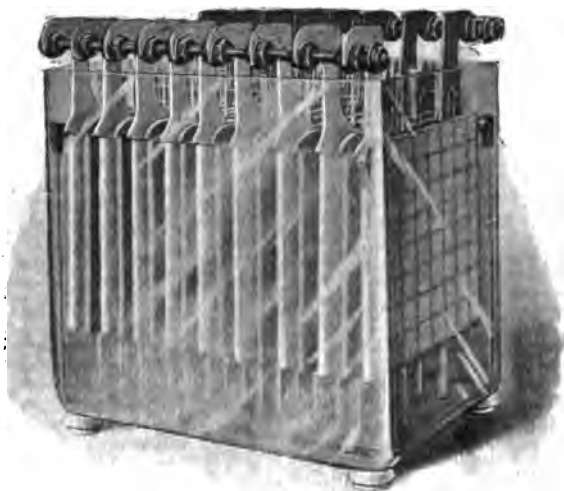


FIG. 230. — Élément T. E. M. à poste fixe.

des bacs en verre ; les gros éléments de station centrale ont des bacs en bois doublé de plomb.

Les plaques reposent, soit sur des dalles en verre, soit sur les bords du bac, par des crochets venus de fonte à la partie supérieure des plaques. Dans le premier cas, les dalles doivent être maintenues parallèles aux parois des bacs en haut au moyen d'agrafes isolantes, en bas au moyen de semelles sur lesquelles s'appuie la partie inférieure des dalles ; ces semelles sont en caoutchouc pour les bacs en verre et en plomb pour les bacs en bois plombé.

L'écartement des plaques est obtenu à l'aide de tubes de verre maintenus verticalement par deux lames de verre encadrant chaque rangée de tubes et placées sur la partie supérieure des plaques ; ces deux lames sont réunies par des petits cavaliers en plomb à cheval sur elles et qui empêchent leur déplacement.

La figure 230 indique d'ailleurs ces détails de montage pour un élément à 17 plaques type C montées dans un bac en verre.

Le tableau suivant résume les valeurs caractéristiques de deux types de ce genre d'éléments.

	Petit élément	Gros élément
Nature du bac.....	verre	bois doublé de plomb
Dimensions d'encombrement de l'élément, en millimètres :		
Longueur.....	310	570
Largeur.....	270	480
Hauteur.....	380	710
Nombre de plaques.....	6 positives et 7 négatives	8 positives et 9 négatives
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	210	410
Largeur.....	210	410
Épaisseur.....	8 (+) et 6 (-)	8 (+) et 6 (-)
Poids approximatifs, en kilogrammes :		
Positives.....	18,9	100
Négatives.....	11,9	58
Poids total d'électrodes.....	30,8	158
— de l'élément.....	60	321
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
Éléments à décharge lente :		
10 heures.....	240	1.280
6 heures.....	216	1.152
3 heures.....	180	960
Éléments à décharge rapide :		
2 heures.....	168	896
1 heure..	132	704
0 h. 5....	90	480
Intensité normale de charge, en amp...	24	128

Ces éléments sont employés dans toutes les applications à poste fixe : installations particulières, stations centrales, batteries-tampons, etc.

b) ÉLÉMENTS DE TRACTION. — Pour les applications à la traction des tramways, on fait usage de plaques positives du type mixte et de négatives à pastilles, s'il s'agit de charge rapide comme on le verra dans les applications. Les bacs sont alors en ébonite et les plaques, suspendues à l'intérieur, sont reliées entre elles par soudure.

Dans toutes les autres applications à la traction pour lesquelles on a besoin d'une capacité spécifique plus élevée (éléments pour

accumobiles, par exemple), on choisit un des trois types dont les valeurs caractéristiques sont données par le tableau suivant :

Nature des plaques:	genre Planté à pastilles	à pastilles à pastilles	à grille à grille
Positives			
Négatives			
Dimensions extérieures d'encombrement, en millimètres :			
Longueur.....	137	126	137
Largeur	149	192	163
Hauteur			295
Hauteur du bac....	265	270	265
Nombre de plaques.....	6 positives et 7 négatives	9 positives et 10 négatives	9 positives et 10 négatives
Dimensions des plaques, en millimètres :			
Hauteur.....	205	210	208
Largeur	124	110	124
Épaisseur	8 (+) et 4 (—)	5 (+) et 4 (—)	3,5 (+ et —)
Poids des plaques posi- tives, en kilogrammes.	7,02	5,89	5,22
Poids des plaques néga- tives, en kilogrammes.	3,85	5,20	5,30
Poids total d'électrodes, en kilogrammes	10,87	11,09	10,52
Poids total d'élément, en kilogrammes	16,11	16,92	16,70
Capacité, en amp.-h., aux différents régimes :			
8 heures	138	217	262
6 —	131	200	246
4 —	120	179	221
2 —	100	143	

Dans tous ces éléments, les bacs employés sont en ébonite ; des tasseaux spéciaux placés au fond du bac supportent les plaques qui sont isolées entre elles par des séparateurs en ébonite. Les plaques de même polarité sont reliées entre elles par soudure à une barrette en plomb portant les deux prises de courant également en plomb ; un couvercle double assure la fermeture de l'élément ; ce couvercle laisse passer seulement les deux tiges de prise de courant et possède au milieu un trou obturé par un bouchon de caoutchouc muni d'une petite ampoule en verre qui ne laisse partir que les gaz.

La figure 231 montre les détails de montage. Ici les connexions en clinquant très souples sont serrées par boulonnage sur les prises de



FIG. 231. — Élément T. E. M. pour automobiles.

courant ; dans d'autres cas les connexions sont en plomb ou en câble en cuivre sous plomb et soudées sur les tétons de prise de courant.

c) ÉLÉMENTS TRANSPORTABLES DIVERS. — Pour les applications diverses : éclairage des trains, des voitures, des navires, etc., il est fait usage de positives mixtes et négatives à pastilles ou de positives et négatives à grille, suivant les cas. Le montage est le même que dans les cas précédents avec quelques variantes nécessitées par les différents besoins ; c'est ainsi que les éléments peuvent

être fermés hermétiquement. Les plaques positives sont, pour certaines applications, enveloppées d'une toile d'amiante spéciale qui retient la matière active et procure ainsi une plus longue durée.

Le tableau ci-dessous montre quelles sont les constantes de deux types employés pour l'éclairage des trains.

Nature des plaques :		
Positives.....	mixtes à augets	à grille
Négatives.....	à pastilles	à grille
Nombre de plaques.....	6 positives	7 positives
	et 7 négatives	et 8 négatives
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :		
Hauteur.....	313	313
Longueur.....	183	183
Largeur.....	131	131

Dimensions des plaques, en milli- mètres :		
Hauteur.....	210	207
Largeur.....	110	118
Épaisseur.....	7 (+) et 6 (—)	6 (+ et —)
Poids total d'électrodes, en kilogr.	14,21	13,74
— d'élément —	21,28	20,81
Capacité, en ampères-heures aux différents régimes :		
20 heures.....	136	228
10 —	126	198

Pour les petits éléments, tels que ceux employés pour l'allumage des moteurs de voitures automobiles, on emploie soit les plaques à pastilles, soit les plaques à grille mince. Le montage se fait alors dans un bac de celluloïd; les plaques sont suspendues par des crochets qui reposent sur des épaulements que possèdent les parois intérieures du bac. Un couvercle en celluloïd rend l'élément étanche. Le liquide peut être immobilisé.

Les caractéristiques de ces éléments sont données ci-dessous :

Nature des plaques.....	à pastilles
Dimensions extérieures du bac, en milli- mètres :	
Hauteur.....	193
Longueur.....	67
Largeur.....	127
Nombre de plaques.....	3 positives et 4 négatives
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	135
Largeur.....	112
Épaisseur.....	5 (+) et 4 (—)
Poids des plaques positives, en kilogr....	1,29
— — négatives, —	1,36
— total d'électrodes, en kilogr.....	2,65
— total de l'élément, —	3,90
Capacité, en ampères-heures.....	58

Les figures 232, 233 et 234 représentent, d'après Forest et Noalhat, un élément type T. E. M. employé sur les sous-marins. Les plaques sont montées dans un bac en ébonite qui est placé dans une caisse en chêne recouverte d'un vernis spécial.

Les positives sont enveloppées d'un tissu d'amiante inattaquable à l'acide et qui, s'opposant à la chute de matière active, empêche la

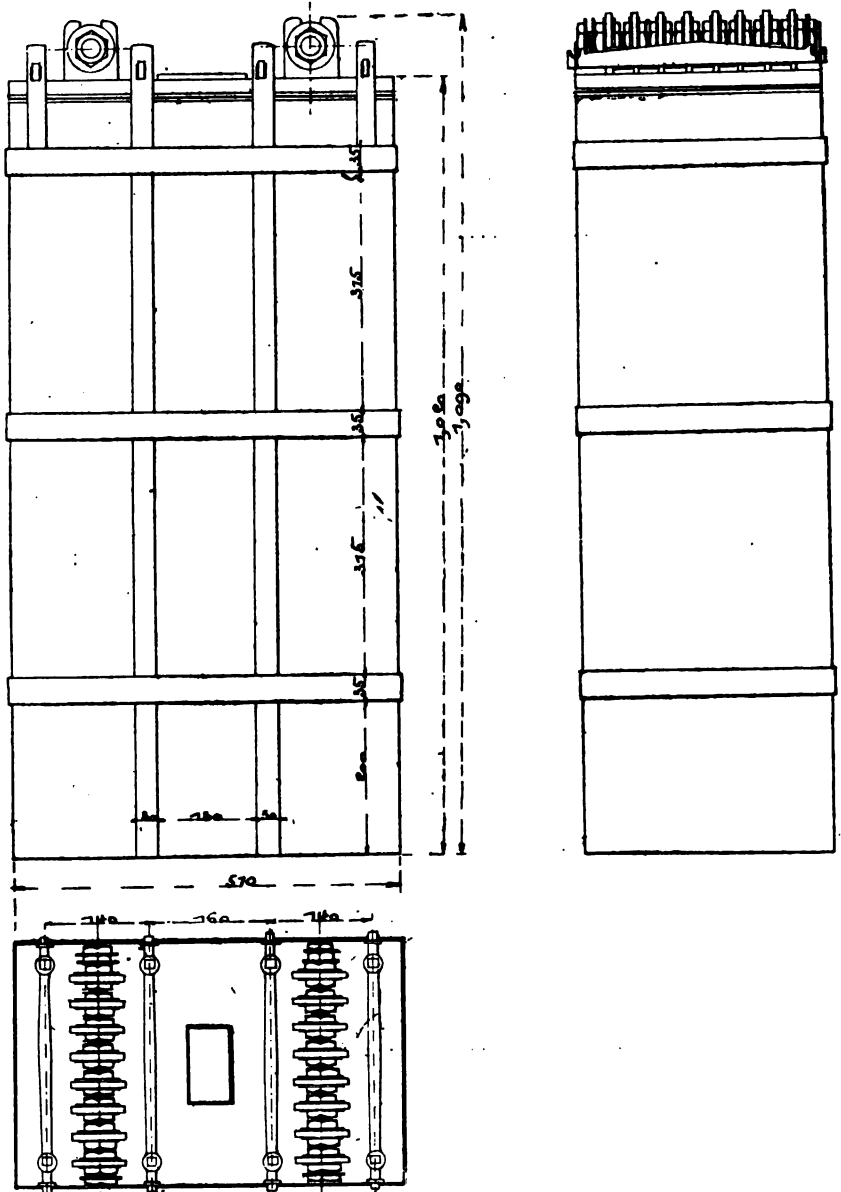


FIG. 232, 233 et 234. — Élément T. E. M. pour bateaux.

formation des courts-circuits et augmente la durée. Les séparateurs sont constitués par des quadrillages en ébonite permettant la libre circulation de l'électrolyte et le dégagement facile des gaz.

L'ensemble des électrodes est supporté par des tasseaux en ébonite posés sur le fond du bac. Des ferrures qui entourent la caisse en bois consolident celle-ci et permettent de soulever les éléments.

Elles contribuent en même temps à assurer la fermeture étanche du couvercle ainsi que le montrent les figures. Les plaques de même polarité sont ici réunies entre elles par un boulon.

Accumulateurs Tudor (Société française de l'Accumulateur Tudor).

— 1° *Plaques.* — En 1892, la Société construisait des plaques positives du type mixte. Chaque plaque comportait un certain nombre de plaques unitaires soudées dans un cadre, comme on le voit sur la figure 238. Les plaques unitaires, en nombre variable avec la capacité désirée, avaient comme dimensions : hauteur, 140 millimètres ; largeur, 135 millimètres ; épaisseur, 13^{mm},5. Elles étaient constituées par un quadrillage coulé en plomb doux, muni de nervures horizontales fines et rapprochées et de nervures verticales plus espacées ; la figure 235 montre la coupe d'une de ces plaques.

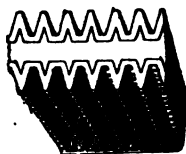


FIG. 235. — Coupe d'une ancienne plaque Tudor.

Ces plaques, d'abord soumises à une formation Planté, étaient ensuite garnies de matière active, de sorte qu'elles fonctionnaient comme des plaques du type mixte. Une plaque unitaire pesait 1.740 grammes vide et 2.050 grammes après empâtage. Les capacités d'une telle plaque étaient les suivantes :

Durée de la décharge en heures	Intensité en ampères	Capacité en ampères-heures
3	6,0	18,0
6	3,7	22,2
10	2,5	25,0

Actuellement, les positives sont du type Planté ; la forme du quadrillage coulé en plomb doux est sensiblement la même que dans le cas précédent, mais il n'y a plus de plaques unitaires, toutes les plaques des différentes grandeurs étant coulées d'une seule pièce. De plus, les quadrillages ne sont plus empâtés, mais soumis uniquement à la formation Planté.

La figure 236 représente une plaque de ce type rendue aussi légère que possible en vue des applications à la traction. La plaque, qui a

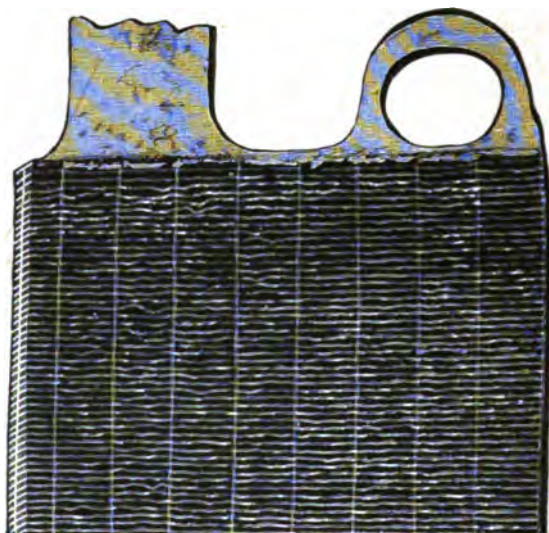


FIG. 236. — Positive Tudor de traction.

ici 180 millimètres de hauteur, 160 millimètres de largeur et 8 mil-

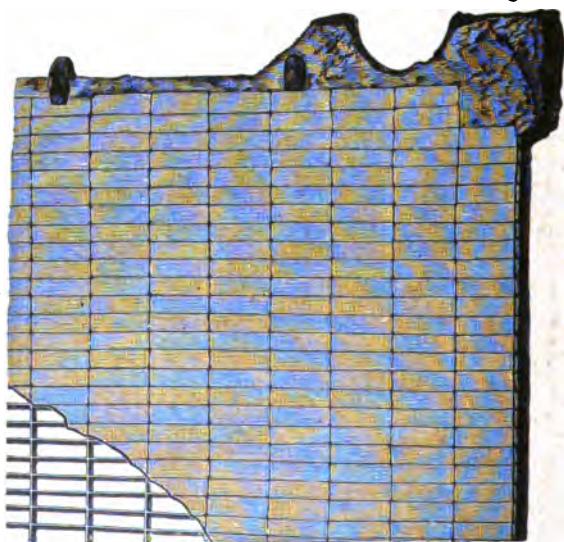


FIG. 237. — Négative Tudor.

limètres d'épaisseur, possède 140 fines nervures horizontales et 17 nervures verticales, dont 2 un peu plus épaisses que les autres

pour assurer une meilleure répartition du courant. Son poids est de $1^{\text{kg}},8$. La surface totale apparente de la plaque étant $5^{\text{dm}^2},8$, sa surface totale active est de 45 décimètres carrés, ce qui correspond à un développement de surface de :

$$\frac{45}{5,8} = 7,76.$$

Les plaques négatives sont du type Faure. Elles sont constituées par une grille en plomb antimonieux ayant la forme indiquée par la

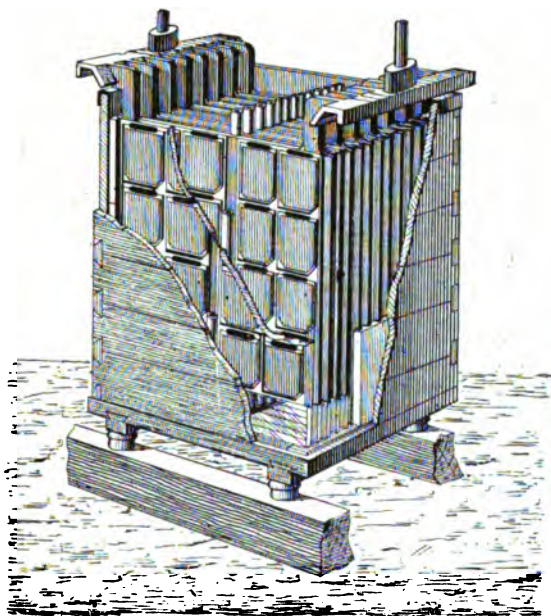


FIG. 238. — Ancien montage d'élément Tudor à poste fixe.

figure 237. La plaque, de dimensions : hauteur, 180 millimètres ; largeur, 160 millimètres ; épaisseur, 5 millimètres, comporte ici environ 900 alvéoles de 3 millimètres de hauteur et 10 millimètres de largeur, répartis en seize rangées verticales. Elle pèse $1^{\text{kg}},16$, dont $0^{\text{kg}},3$ de grille et $0^{\text{kg}},86$ de matière active empâtée à base de minium et de litharge.

2° *Éléments*. — Les éléments Tudor sont surtout employés dans les applications à poste fixe. On en fait aussi des éléments transportables dans les cas où on n'exige pas une grande légèreté.

a) *ÉLÉMENTS A POSTE FIXE*. — Les éléments composés d'électrodes positives à plaques unitaires (type 1892) étaient montés comme l'indique la figure 238. Le bac est en bois plombé ; chaque électrode

repose par toute sa tranche inférieure sur une lame de verre disposée sur champ dans le prolongement de la plaque et maintenue verticalement dans un châssis à rainures. Des tubes retenus entre les plaques et en leur milieu maintiennent l'écartement de celles-ci. Les plaques sont réunies entre elles par de grosses barrettes en plomb auxquelles elles sont soudées à la soudure autogène.

Actuellement, le montage est un peu différent. Les plaques, toujours isolées entre elles à l'aide de tubes de verre, sont supportées par des dalles en verre sur lesquelles elles reposent par des épaulements qu'elles portent à leurs extrémités supérieures. Ces dalles sont disposées contre les parois verticales du bac.

Le tableau suivant indique les constantes relatives à deux éléments à poste fixe, l'un monté dans un bac en verre et l'autre dans un bac en bois plombé.

	Type de l'élément	
	M. 4 et AM. 4 verre	R. 10 et AR. 10 bois plombé
Nature du bac.....		
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :		
Longueur.....	242	412
Largeur.....	219	600
Hauteur.....	460	575
Encombrement total, y compris isolateurs et intervalles entre 2 bacs, en millimètres :		
Longueur.....	262	450
Largeur.....	255	606
Hauteur.....	535	700
Poids approximatif de l'élément sans acide avec connexions et emballage, en kilogrammes.....	79	306
Poids de l'eau acidulée de densité 1,18, en kilogrammes.....	20,1	89,7
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
Éléments à décharge lente :		
10 heures.....	240	1.200
7 ^h ,5.....	220	1.100
5 heures.....	200	1.000
3 —.....	180	900
Éléments à décharge rapide :		
3 heures.....	168	840
2 —.....	144	720
1 —.....	120	600
Intensité maxima de charge, en ampères :		
Décharges lentes.....	40	200
Décharges rapides.....	60	300

Ces éléments se rapportent aux batteries d'éclairage ou aux batteries de secours. Pour les batteries-tampons, les plaques sont un peu plus rapprochées de façon à diminuer la résistance intérieure.

b) ÉLÉMENTS DE TRACTION ET ÉLÉMENTS TRANSPORTABLES. — Les plaques des types représentés en figures 236 et 237 sont montées dans des bacs en ébonite portant des saillies sur les faces externes, de façon à assurer des intervalles suffisants entre eux.

Pour le montage, les négatives sont soudées entre elles et forment bloc. A cet effet, elles portent à chaque angle supérieur (fig. 237) des projections rectangulaires sur lesquelles on soude latéralement les barres de connexion. A la partie inférieure, les négatives possèdent deux autres projections latérales sur lesquelles sont soudées deux lames de plomb qui servent de pieds au bloc et reposent sur deux tasseaux en ébonite fixés au fond du bac.

Dans ce bloc négatif, on intercale les positives qui sont suspendues à l'aide de deux baguettes cylindriques en ébonite que l'on introduit dans les œillets (fig. 236) des positives et qui reposent dans les échancrures correspondantes (fig. 237) des négatives.

Les plaques positives qui possèdent une queue de prise de courant en leur milieu sont également réunies entre elles par soudure. A leurs angles inférieurs se trouve une échancrure rectangulaire qui a pour but d'empêcher le contact des positives avec les bandes qui réunissent les négatives dans le bas.

L'isolement des plaques entre elles est assuré par des tubes de verre retenus en place par les saillies que portent les quadrillages négatifs et qu'on remarque sur la figure 237.

Le tableau suivant indique les constantes d'un élément de ce type d'une capacité de 120 ampères-heures au régime de cinq heures, d'après les résultats du Concours d'Accumulateurs de l'Automobile-Club en 1898.

Nombre de plaques.....	5 positives et 6 négatives
Dimensions des plaques, en mm. :	
Hauteur.....	180
Largeur.....	160
Épaisseur.....	8 (+) et 5 (—)
Dimensions extérieures du bac, en mm. :	
Hauteur.....	275
Longueur.....	185
Largeur.....	155
Poids des électrodes, en kilogrammes :	
Positives.....	9 »
Négatives.....	6,96
Total.....	15,96

Poids d'acide de densité 1,2, en kilogrammes.	3 »
Poids total de l'élément, en kilogrammes...	21,5
Capacité, en ampères-heures, au régime de 5 heures.....	120

Pour les accumulateurs d'allumage, les bacs sont en celluloïd.
Voici quelques constantes relatives à un élément de ce type :

Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	Type de l'élément
	B 3
Hauteur (bornes comprises).....	165
Longueur.....	86
Largeur.....	118
Capacité, en ampères-heures.....	60
Intensité maxima de charge, en ampères.....	15

Accumulateurs Majert de la Compagnie française des Accumulateurs électriques « Union ».— 1° *Plaques.*— a) **PLAQUE POSITIVE.**— Ce qui caractérise cet accumulateur, c'est surtout la construction de la plaque positive.

Cette plaque est du type Planté et est fabriquée en plomb pur laminé. Comme forme, elle tient de la plaque Tudor et est comme elle constituée d'une âme munie de chaque côté de nervures perpendiculaires. Mais, dans le but d'augmenter la surface active, le nombre et la finesse des nervures ont été considérablement augmentés. C'est ainsi que pour le type à décharge de une heure à trois heures, les nervures ont 0^{mm},6 de largeur et 5^{mm},5 de profondeur, et entre chaque nervure il n'y a que 0^{mm},4 d'intervalle. La plaque présente alors l'aspect lamellé de la partie inférieure d'une tête de champignon, ainsi que le montre la figure 239. La figure 240 donne une coupe agrandie de la plaque; on voit que les nervures actives ont sensiblement même section à la base et à la surface.

Pour les décharges de un quart d'heure à une heure, les nervures sont encore plus rapprochées et plus fines, ainsi qu'il résulte du tableau comparatif suivant ¹:

	Décharge en 1/4 à 1 h.	Décharge en 1 à 3 h.
Nombre de nervures par centimètre.....	15	10
Profondeur des nervures, en millimètres.....	4,5	5,5
Épaisseur de l'âme de la plaque, en millimètres....	1	1
Épaisseur totale de la plaque, en millimètres.....	10	12
Développement de surface.....	14,25	12
Poids par décimètre carré de plaque, en grammes.	660	780

1. *Elektrotechn. Zeitschr.*, t. XX, p. 783; 9 novembre 1899.

On a appelé ici le développement de surface le rapport entre la surface totale active et la surface apparente de la plaque obtenue par le produit de sa hauteur par sa largeur.

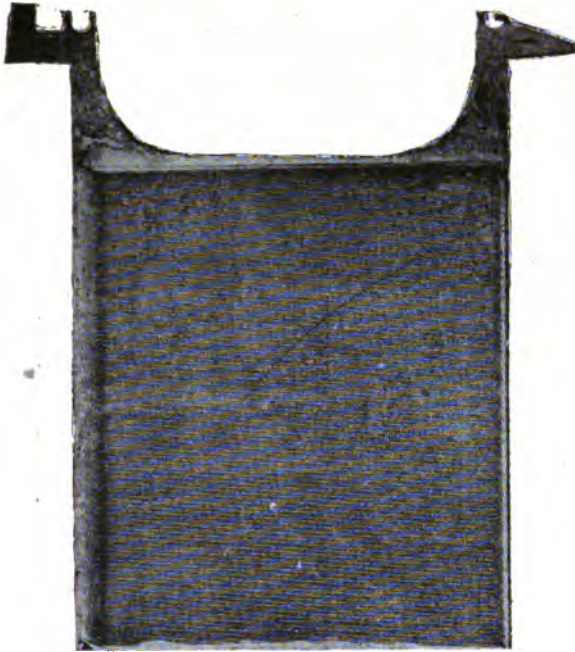


FIG. 239. — Plaque positive Union.

Pour l'obtention de cette plaque, un procédé de fabrication spécial

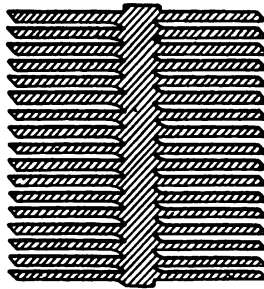


FIG. 240. — Coupe agrandie de la positive Union.

était nécessaire, car le procédé par coulée ne permet guère de dépasser 8 ou 9 comme développement de surface.

Le Dr Majert façonne sa plaque mécaniquement ; il prend pour

cela une plaque en plomb doux laminé qu'un outil spécial en acier vient attaquer obliquement; il se détache ainsi par un déplacement

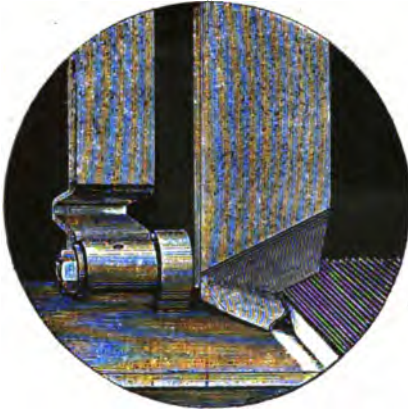


FIG. 241.— Outil taillant une plaque.

relatif de l'outil et de la plaque un copeau mince qui adhère à l'âme par sa base. Par suite de sa forme, l'outil, continuant sa course dans la rainure ainsi créée, relève perpendiculairement le copeau détaché, ainsi qu'on le voit sur la figure 241.

L'outil agit ainsi à la façon d'une charrue; en le faisant avancer d'une quantité correspondante, à l'intervalle de deux lamelles, on obtient des sillons très ré-

guliers et d'une grande finesse. Ce qui distingue les plaques ainsi fabriquées des plaques coulées, c'est le parallélisme des deux côtés de la lamelle, qui ne s'obtient pas dans la méthode par coulée où on est obligé de donner à la nervure une forme conique pour faciliter le démoulage¹.

La machine Majert-Berg employée au travail des positives est une sorte d'étau limeur (fig. 242). L'outil est mobile et son axe est perpendiculaire au plan de la plaque. Tout à côté de lui se meut un petit galet d'acier qui vient exercer sur la plaque une pression réglable afin de rendre rigoureusement plane la partie à travailler; on évite ainsi les déchirures du métal.

Le plateau qui supporte la plaque peut être soumis à trois mouvements différents: il peut être déplacé verticalement, de façon à faire varier à volonté la profondeur du sillon; il peut tourner dans un plan horizontal, ce qui a pour but de faire varier l'inclinaison des sillons par rapport aux bords de la plaque. Un troisième mouvement alternatif et automatique, perpendiculaire au déplacement de l'outil, fait avancer le plateau après chaque course de l'outil de la longueur correspondante à l'intervalle de deux sillons.

Lorsqu'un côté de la plaque est terminé, on retourne celle-ci pour

1. En outre, d'après les constructeurs, le plomb serait ainsi plus homogène et; en service, se peroxyderait plus régulièrement.

travailler le deuxième côté, et l'outil est réglé de telle façon que, dans le taillage, les sillons laissent intacte la partie centrale de la plaque ; il en résulte une âme de 1 à 2 millimètres qui assure à la plaque une certaine rigidité. Dans le taillage des plaques, on laisse un rebord de chaque côté, ce rebord étant placé d'un côté sur une des faces, et de l'autre côté sur l'autre face.

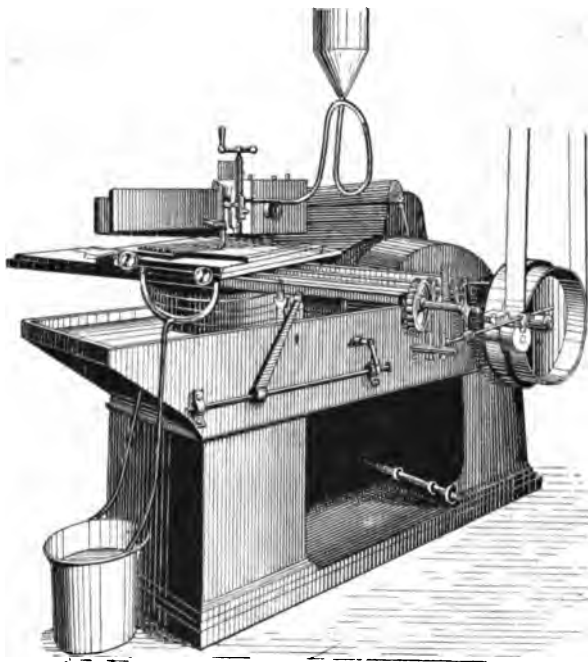


FIG. 242. — Machine Majert-Berg à tailler les plaques.

Au début, les sillons étaient inclinés et faisaient avec le bord horizontal de la plaque un angle de 70° ; de plus, les sillons d'un côté croisaient ceux de l'autre côté de façon à augmenter la rigidité de la plaque. Pour les nouveaux types de plaques, ce croisement a été abandonné et des deux côtés les sillons sont tracés horizontalement.

Les machines sont fabriquées en différentes grandeurs. Pour des plaques ayant jusqu'à $9^{\text{dm}^2} = 3^{\text{dm}} \times 3^{\text{dm}}$, l'outil peut faire 90 courses, aller et retour, par minute.

D'après les constructeurs, il suffit ainsi de 253 secondes pour tailler les 380 lamelles sur un côté d'une plaque type A₃ de 5^{dm^2} , 3 de surface de base, soit en chiffres ronds 500 secondes pour les deux côtés ; en

y comprenant le temps de mise en place, on arrive à un temps total de 10 minutes par plaque. Par journée de travail de 10 heures, une machine pourrait ainsi fabriquer 60 plaques de ce type. Comme un ouvrier peut conduire deux machines, la production devient 120 plaques par ouvrier et par jour, qui est comparable à celle obtenue par coulée.



FIG. 243. — Plaque négative Union.

b) PLAQUE NÉGATIVE.— La plaque négative employée ici est du type Faure ; le support est constitué par une grille qui présente deux formes différentes, l'une pour les batteries à poste fixe, l'autre pour les batteries transportables.

La plaque du premier type, représentée en figure 243, porte un cadre et un certain nombre de montants verticaux qui sont reliés entre eux par des nervures obliques plates dont l'obliquité se fait de sens inverse d'un intervalle à l'autre. Ces nervures sont, de plus, inclinées d'un côté de la plaque à l'autre, à la façon des lames de jalousies.

L'autre plaque négative, représentée par la figure 244, est formée

de nervures horizontales et verticales se croisant rectangulairement ; ces nervures ont au milieu de la plaque une épaisseur plus forte qu'à la surface, ce qui donne aux pastilles empâtées une forme de coin. Afin de mieux retenir ces pastilles, la plaque ainsi fabriquée est alors laminée de façon à relever des deux côtés les nervures horizontales. Les figures 245 et 246, qui donnent les coupes de la plaque avant et après laminage, montrent bien l'effet de cette opération.

Les plaques ainsi obtenues sont empâtées à la façon ordinaire ; le mélange est ici constitué par de la litharge chimiquement pure, de l'acide sulfurique et un liant spécial.

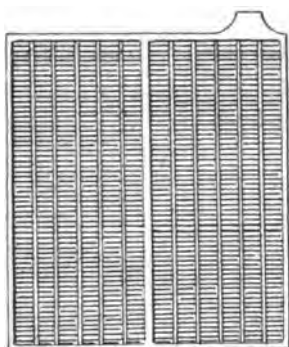


FIG. 244.
Autre type de négative Union.

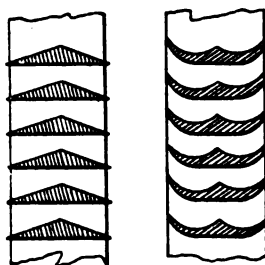


FIG. 245 et 246. — Coupe de la négative avant et après laminage.

c) FORMATION. — La formation des plaques se fait séparément, pour les deux électrodes. A cet effet, les positives d'une part et les négatives d'autre part sont montées en éléments en regard de contre-électrodes, puis chargées. Cette double opération est effectuée en vue de purifier les plaques et d'empêcher, par exemple, les traces de chlore que renferme toujours la matière négative de se rendre sur les plaques positives. Le liquide de formation de ces dernières est de l'acide sulfurique étendu sans addition d'aucun corps étranger ; c'est donc la formation Planté ordinaire.

Les accumulateurs Majert ont été d'abord fabriqués en Allemagne, à Oberschœneweide, près de Berlin, par la « Accumulatorenwerk Oberspree Aktiengesellschaft ».

Ils sont construits en France par la Compagnie française des Accumulateurs électriques « Union ». Dans les machines spéciales à

tailler les positives qu'emploie cette Compagnie, c'est l'outil qui possède le déplacement vertical qu'on règle à volonté pour donner

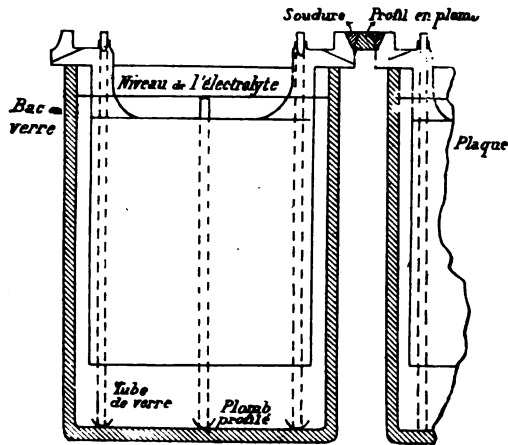


FIG. 247. — Élément Union.

au sillon la profondeur voulue; de plus, le plateau qui supporte] la plaque n'est plus mobile autour d'un axe dans un plan horizontal, les

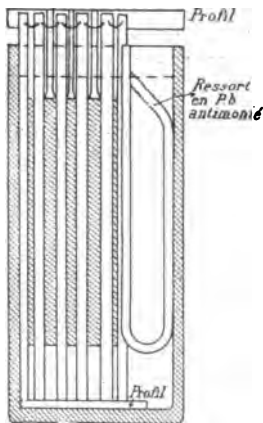


FIG. 248. — Élément Union.

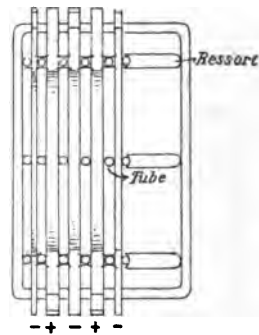


FIG. 249. — Élément Union.

lamelles étant toutes taillées parallèlement aux bords de la plaque.
La précision de ces machines permettrait de tracer 30 et 35 sillons

par centimètre et, par suite, d'augmenter jusqu'à 35 fois la surface apparente.

2° *Éléments*. — Pour le montage, les plaques sont pourvues de deux queues recourbées à angle droit ; une de ces queues porte, en outre, comme le montrent les figures, le talon qui doit être soudé à la barrette de connexion.

Le montage est effectué dans des bacs en verre pour les éléments dont la capacité ne dépasse pas 405 ampères-heures au régime de trois heures. Les plaques reposent alors directement sur les bords du bac en verre.

Pour les éléments plus gros, les bacs sont en bois plombé et les plaques reposent par leurs queues sur des dalles de verre dépassant le bac à la partie supérieure et maintenues en bas dans la rainure d'une semelle en plomb.

L'écartement des plaques est assuré par des tubes de verre. Les tubes du milieu sont engagés dans une rainure creusée dans la nervure verticale médiane des négatives ; ils reposent au fond sur une semelle en plomb perforée. Les tubes latéraux sont soutenus à leur partie supérieure par des griffes placées sur les queues des plaques positives. Dans les gros éléments on place quatre tubes par intervalle et les deux tubes du milieu sont maintenus verticaux entre deux tubes placés horizontalement sur la partie supérieure des plaques et réunis par des cavaliers en plomb.

L'ensemble des plaques est serré par des ressorts en plomb antimonieux qui s'appuient, d'une part, sur la paroi du bac, et, d'autre part, sur la négative extrême, par l'intermédiaire de tubes en verre.

On donne aux négatives extrêmes une épaisseur moitié de celle des autres.

Les éléments sont reliés entre eux par des barres de connexion en plomb en forme de trapèze plein pour les petits éléments et de trapèze évidé à la partie inférieure pour les gros. Les queues des plaques sont reliées par soudure à cette barre de connexion, ainsi que le montrent les figures 247, 248, 249, qui donnent en outre les différents autres détails de montage. La figure 247 est une coupe en élévation dans le sens des plaques ; la figure 248, une coupe transversale, et la figure 249, une coupe en plan, d'un élément à cinq plaques.

Voici quelles sont les principales valeurs caractéristiques de deux types d'éléments pour batteries stationnaires :

	Type de l'élément			
	4 Rg 6	4 R 6	8 Rg 15	8 R 15
Nature du bac.....	verre	verre	bois plombé	bois plombé
Encombrement de l'élément, en millimètres :				
Hauteur.....	380	380	640	640
Largeur.....	275	275	500	500
Longueur.....	281	281	581	581
Nombre de plaques.....	4 + et 5 —	4 + et 5 —	8 + et 9 —	8 + et 9 —
Poids approximatif de l'élément emballé, sans acide, en kilogrammes.	64	64	377	377
Volume d'eau acidulée à 21° B., en litres.....	20	20	95	95
Capacités aux différents régimes, en ampères-heures :				
10 heures.....	240		1.248	
7,5 —	220		1.144	
5 —	200		1.040	
3 —	180	168	936	876
2 —		144		752
1 —		120		624
Intensité maxima de charge, en ampères....	60	72	309	376

Les éléments Rg sont employés pour les décharges lentes et les éléments R pour les décharges plus rapides.

Pour les éléments de traction (tramways), le montage est effectué dans des bacs en ébonite. Voici quelles sont les principales constantes d'un de ces éléments :

	Type de l'élément 1 A 6
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Hauteur.....	480
Largeur.....	55
Longueur.....	270
Dimensions des plaques positives, en millimètres :	
Hauteur.....	320
Largeur.....	225
Épaisseur.....	14
Poids, en kilogrammes, de l'élément sans acide....	15,474
— — — de l'acide à 21° B.....	2,81
— — — total de l'élément.....	18,284
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
1 heure.....	37
0 ^h ,75.....	33
0,50.....	29
0,25.....	23
Intensité maxima de charge, en ampères.....	48

Dans ces éléments, les positives renferment par centimètre 8 sillons de 5^{mm},5 de profondeur.

Accumulateurs Pollak de la Compagnie générale électrique de Nancy. — 1° *Plaques.* — Les plaques construites par cette Compagnie sont du type mixte ou du type Planté. La fabrication des plaques mixtes est la suivante :

Le plomb pur, après avoir été laminé en bandes d'épaisseur uniforme, est soumis à un deuxième laminage qui a pour effet d'augmenter la surface active des plaques en y imprimant un relief composé d'aspé-

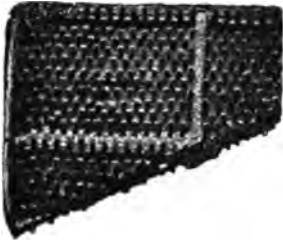


FIG. 250.
Positive Pollak à décharge lente.

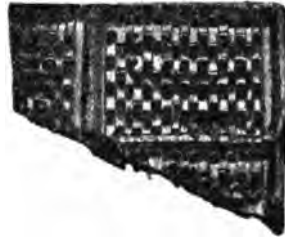


FIG. 251.
Négative Pollak.

rités en forme de crochets recourbés, tout en ménageant une âme massive de 1^{mm},5 d'épaisseur et des nervures verticales et horizontales qui donnent la solidité nécessaire. On produit de cette façon des rubans ou des bandes qui sont ensuite découpés aux dimensions voulues. Les figures 250 et 251 montrent l'aspect d'un fragment de plaque ainsi obtenu, la première se rapportant à la positive à décharge lente, et la deuxième à la négative.

Après avoir décapé les plaques, afin de leur enlever toute trace d'impureté provenant du laminage, les deux faces sont empâtées de carbonate de plomb pur. Ce carbonate est réduit en plomb spongieux par électrolyse dans un bain alcalin.

Les plaques négatives ainsi garnies de plomb réduit restent à cet état; toutefois on les passe au laminage afin d'obtenir une épaisseur bien uniforme.

Quant aux positives, elles sont peroxydées ultérieurement par le courant.

Les plaques positives, genre Planté, qui sont employées pour les décharges rapides, sont fabriquées comme les précédentes; mais elles sont soumises à un laminage spécial qui en développe plus considérablement la surface active, en créant sur les deux côtés de la plaque

des aspérités beaucoup plus nombreuses, plus fines et plus profondes que pour les plaques ordinaires.

Elles ne sont pas empâtées, mais subissent une formation électrolytique.

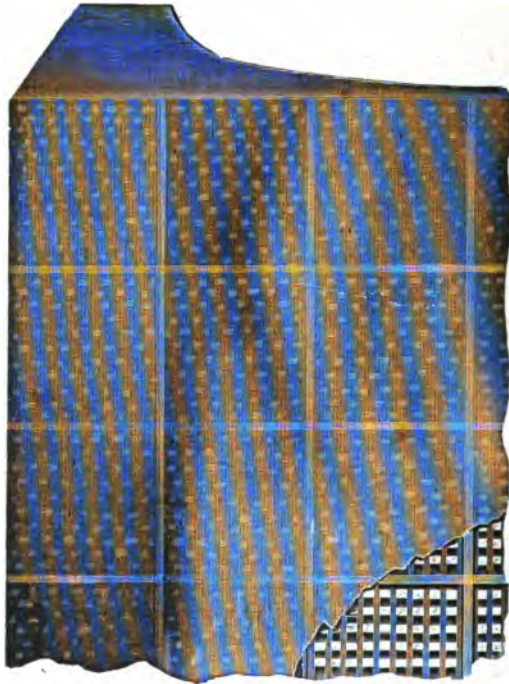


FIG. 252. — Plaque Pollak.

Les queues de prise de courant et de suspension sont soudées après coup aux plaques.

Pour les plaques à décharge lente, le rapport entre la masse de matière active et celle de la plaque est de 29 0/0 pour les négatives et 22,9 0/0 pour les positives.

La figure 252 représente une plaque après empâtage.

2° *Éléments.* — a) ÉLÉMENTS A POSTE FIXE. — Pour les décharges lentes, on emploie les positives mixtes (*fig.* 250) et les négatives (*fig.* 254). Pour les décharges rapides, on utilise les positives genre Planté.

Afin de permettre la dilatation des plaques dans tous les sens, le montage est fait de la façon suivante : à chaque plaque sont soudées deux oreilles (*fig.* 253 et 255) dont l'une sert à relier la plaque et à la

supporter, tandis que l'autre ne sert qu'à ce dernier usage. Dans chacune des deux oreilles est pratiquée une mortaise dans laquelle on introduit un cavalier en plomb muni de deux pointes qui viennent se placer à l'intérieur des tubes de verre. Ceux-ci supportent ainsi les plaques, en même temps qu'ils les isolent; ils reposent sur des

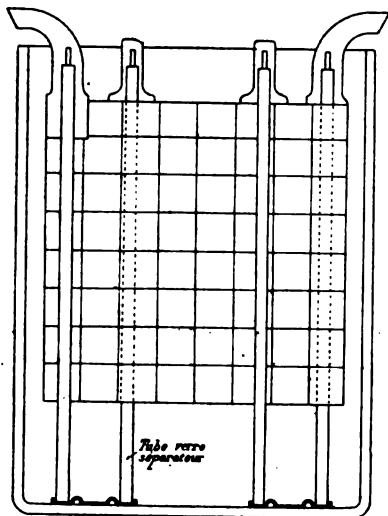


FIG. 253. — Élément Pollak.



FIG. 254. — Élément Pollak.

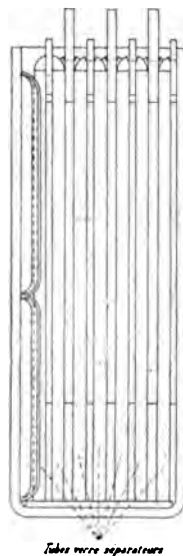


FIG. 255. — Élément Pollak.

petites semelles en plomb à la partie inférieure. L'ensemble des plaques est calé dans le bac à l'aide de ressorts en plomb dur (fig. 254 et 255) constitués par des lames à section demi-circulaire.

Pour les gros éléments dont les bacs sont en bois plombé, chaque électrode est composée de plusieurs plaques unitaires, deux ou quatre. Dans le cas d'électrodes à deux plaques, le montage se fait comme ci-dessus et les deux plaques sont reliées par une bande de plomb en forme de demi-cercle (Voir fig. 256). Lorsque les électrodes comportent quatre plaques, celles-ci sont disposées symétriquement des

deux côtés d'une bande prismatique de plomb servant à conduire le courant et avec laquelle elles sont reliées par un des angles supérieurs. Elles sont suspendues, d'autre part, par de forts appendices sur des tubes de verre qui reposent sur une rainure pratiquée dans

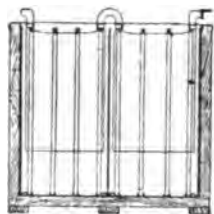


FIG. 256. — Élément Pollak.

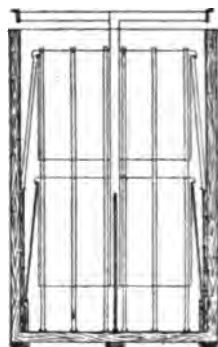


FIG. 257. — Élément Pollak.

une saillie de la paroi du récipient ; les plaques inférieures appuient sur des dalles de verre. La figure 257 représente schématiquement ce montage.

Pour relier les plaques entre elles et pour faire les connexions entre éléments, on fait usage de barrettes de plomb de profil convenable et on emploie une soudure spéciale inattaquable qui permet l'emploi d'un chalumeau quelconque ou d'une lampe de ferblantier.

Dans le tableau suivant, nous avons résumé les principales caractéristiques relatives à deux éléments à poste fixe.

Type de l'élément.....	Type de l'élément	
	Petit élément	Gros élément
Nature du bac	S ₇ verre	S ₂₉ bois doublé de plomb
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :		
Hauteur.....	380	385
Longueur	205	1.020
Largeur.....	280	340
Nombre de plaques	7 positives et 8 négatives	29 positives et 30 négatives
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	230	230
Largeur.....	230	230
Épaisseur.....	7 (+) et 5 (-)	7 (+) et 5 (-)
Poids de plaques positives, en kilogr..	21,7	89,9
— — négatives, — ..	16,8 env.	69,6 env.

	Type de l'élément	
	Petit élément	Gros élément
Poids total d'électrodes, en kilogr..	38,5	159,5
— d'eau acidulée à 19° B. — ..	17	90
— total de l'élément.....	56	324
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....	225	1.205
8 --	213	1.144
6 —	198	1.080
4 —	180	984
3 —	165	909
Intensité maxima de charge, en amp...	40	226

Pour les décharges rapides, seul le type de la positive diffère et on emploie la plaque genre Planté au lieu de la plaque mixte. Les éléments ont les mêmes constantes que les précédents. Pour le type R₂₉, comparable à S₂₉, on a :

Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
3 heures.....	909
2 --	788
1 —	621
Intensité maxima de charge, en ampères.....	405

b) ÉLÉMENTS TRANSPORTABLES. — Les plaques de ces éléments sont les mêmes que précédemment; on augmente leur capacité spécifique en diminuant leur épaisseur.

Les bacs sont en ébonite pour les éléments de traction et en celluloid pour les éléments d'allumage.

Les plaques reposent sur un tasseau en bois dur possédant trois nervures (Voir les *fig.* 258 et 259). Sur la nervure du milieu vient s'appliquer un cavalier en plomb antimonieux soudé à la partie inférieure des plaques. On évite ainsi les déplacements latéraux. Les plaques sont isolées entre elles par des séparateurs en ébonite perforée munis de nervures verticales.

A la partie supérieure de chacune des plaques est soudée une bande mince en plomb. Ces bandes sont repliées comme l'indique la figure 259 et assemblées extérieurement par un boulon en bronze sur lequel on vient serrer également les connexions en câble souple d'élément à élément.

Le bac possède deux couvercles en ébonite et l'écartement de ces deux couvercles est maintenu par une lame mince en ébonite disposée

sur champ et formant ressort sur les parois du bac. Ces deux couvercles, qui laissent passer les queues de connexions, portent au milieu une ouverture circulaire pour le dégagement gazeux. L'ouverture

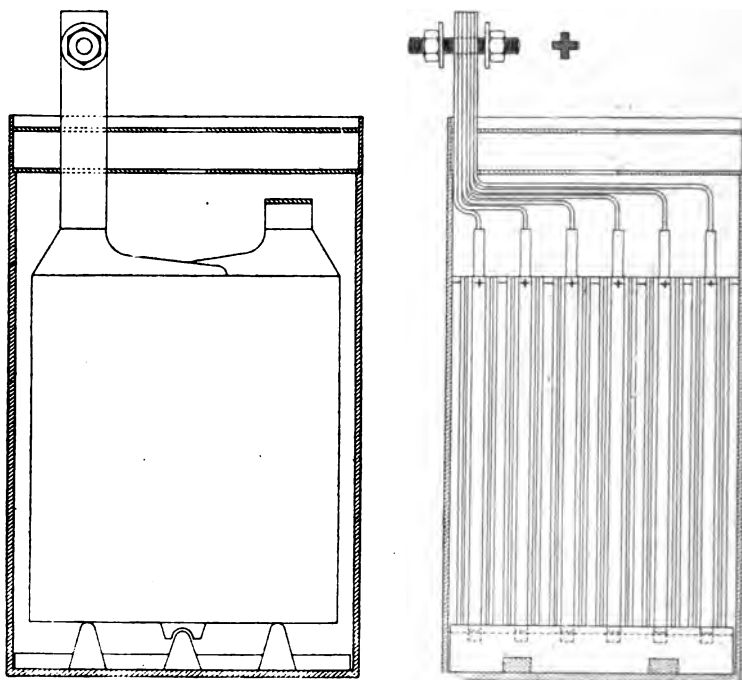


FIG. 258 et 259. — Élément transportable Pollak.

supérieure est munie d'un bouchon en caoutchouc percé d'un trou.

Nous donnons ci-dessous les constantes relatives à un élément de ce type utilisé pour la traction ou pour l'éclairage des trains.

	Type de l'élément T ₁
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Hauteur.....	280
Longueur.....	182
Largeur.....	96
Nombre de plaques.....	4 positives et 3 négatives
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	180
Largeur.....	180
Épaisseur.....	3 (+ et -)

	Type de l'élément T ₄
Poids d'une plaque positive, en kilogr. :	
Quadrillage.....	1,40
Matière active.....	0,42
Poids d'une plaque négative, en kilogr. :	
Quadrillage.....	1,00
Matière active.....	0,40
Poids de plaques positives, en kilogr.....	7,28
— — négatives, en kilogr.....	5,60 environ
— total d'électrodes, en kilogr.....	12,88
— d'eau acidulée à 23° B., en kilogr..	2,90
— total de l'élément, en kilogr.....	16
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
5 heures.....	80
4 —	75
3 —	68
2 —	60
1 —	48

Voici, d'autre part, quelques chiffres relatifs à un élément d inflammation monté dans un bac en celluloïd :

	Type de l'élément N ₄
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Longueur.....	80
Largeur.....	100
Hauteur.....	175
Poids de l'élément complet avec acide à 21° B., en kilogr....	2,5
Capacité, en ampères-heures, au régime de 5 heures.....	40
Intensité maxima du courant de charge, en ampères.....	12

Ces accumulateurs sont aussi fabriqués par l' « Accumulatoren-Werke system Pollak A. G. », en Allemagne, à Francfort-sur-Mein, et en Autriche, à Vienne.

Accumulateurs Fulmen (Société nouvelle de l'Accumulateur Fulmen).

— Les premiers accumulateurs Fulmen étaient du type Tommasi. Chaque plaque positive ou négative était constituée, comme le montre la figure 260, par une grille en plomb antimonieux placée dans une enveloppe en celluloïd perforé, l'espace intermédiaire étant rempli de matière active.

La gaine était obtenue en repliant sur un mandrin en fer une feuille de celluloïd ramollie par trempage dans l'eau chaude; on soudait ensuite les deux bords de la feuille à l'aide d'une dissolution de cel-

luloïd dans l'acétone ou dans l'acide acétique. Le fond de la gaine était en celluloïd plein et soudé de la même manière.

Le montage se faisait comme il est représenté en figure 261 ; le bac est en celluloïd ou en bois garni intérieurement de celluloïd. Entre les plaques sont placés des séparateurs en celluloïd.

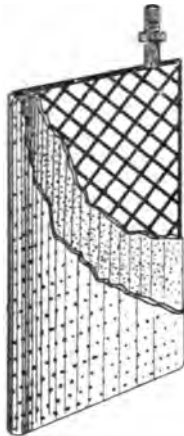


FIG. 260. — Plaque Tommasi.

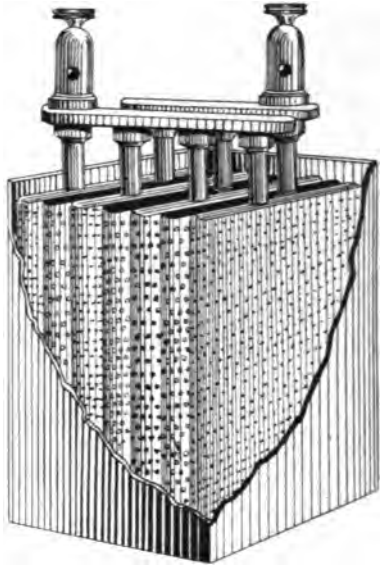


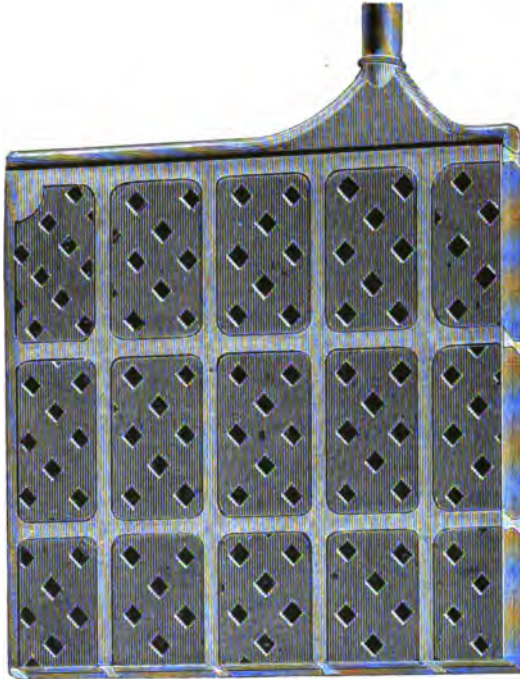
FIG. 261. — Élément Tommasi.

Actuellement, la Société Fulmen fabrique les plaques représentées en figures 262 et 263. Ces plaques sont spécialement destinées aux éléments transportables. La figure 262 représente la grille positive. Elle est formée par la superposition de deux grilles identiques dont les nervures ont une section en forme de trapèze. Dans l'assemblage, ce sont les petites bases des trapèzes qui sont accolées. La grande base du trapèze a environ 3 millimètres.

Dans une plaque ayant 180 millimètres de hauteur et 400 millimètres de largeur, il y a trente pastilles de matière active, perforées chacune de huit trous, et ayant comme dimensions $25^{\text{mm}},5$ de hauteur et $16^{\text{mm}},5$ de largeur.

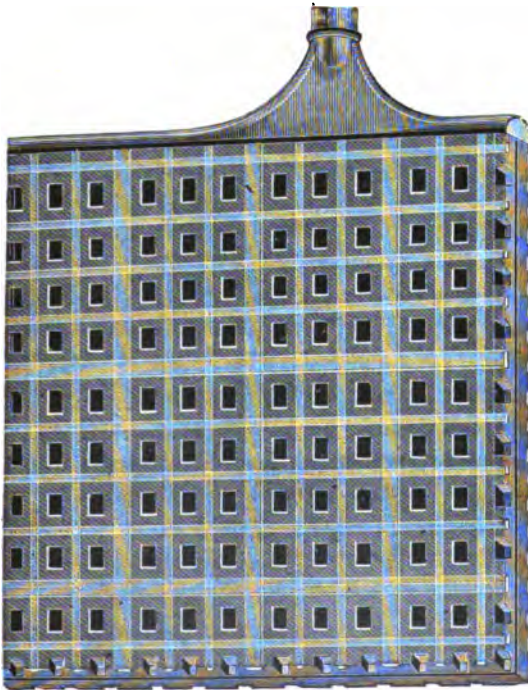
L'épaisseur de la plaque est de 4 millimètres. D'un poids total de 445 grammes, cette plaque positive renferme 160 grammes de grille et 285 grammes de matière active.

La plaque négative représentée en figure 263 a son quadrillage



ROYEJ

FIG. 262. — Positive Fulmen.



ROYEJ

FIG. 263. — Négative Fulmen.

constitué de la même façon que le quadrillage positif, avec cette différence qu'il n'y a pas de congé de renforcement aux points de croisement des nervures verticales et horizontales. En outre, chacun des trente alvéoles de la plaque porte à sa surface un quadrillage très léger, de 0^{mm},5 d'épaisseur, qui divise ainsi la surface de chaque pastille en douze parties égales. La matière active possède également des perforations, comme l'indique la figure. La plaque négative, de dimensions 180 millimètres de hauteur, 100 millimètres de largeur et 4 millimètres d'épaisseur, pèse 440 grammes, dont 180 grammes de quadrillage et 260 grammes de matière active.

Les éléments de traction (type B) sont montés avec bacs en ébonite unie. Les plaques reposent sur des tasseaux à section trapézoïdale dont la grande base est en caoutchouc dur et la petite base, celle qui supporte les plaques, en caoutchouc souple.

L'écartement des plaques est assuré par des séparateurs en ébonite ondulée et perforée. Le bac est fermé par un couvercle en ébonite percé de deux trous qui laissent passer les queues de prise de courant et d'un troisième trou central fermé par un bouchon et qui sert au remplissage et à l'évacuation des gaz.

Les éléments sont réunis entre eux par des lames de clinquant, en cuivre rouge, qui sont serrées sur les queues de prise de courant par des boulons en cuivre; ceux-ci sont enduits de vaseline pour les protéger des projections acides.

Le tableau suivant¹ donne les principales constantes d'un élément pour traction des automobiles.

	Type de l'élément B27
Nombre de plaques :	
Positives.....	13
Négatives.....	14
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Longueur.....	226
Largeur.....	113
Hauteur.....	250
Hauteur totale d'encombrement, en millimètres.....	285
Poids total de l'élément, en kilogrammes.....	16,7
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
8 heures.....	229
4 —.....	187
2 —.....	174

1. *Eclairage électrique*, t. XXV, p. 142; 27 octobre 1900.

Les éléments des séries A et T qui conviennent aux petites applications possèdent des plaques du même type que ci-dessus, mais de dimensions différentes.

Ajoutons que la Société nouvelle de l'accumulateur Fulmen a entrepris récemment la fabrication des plaques d'Arsonval-Vaugeois décrites à la page 579.

Accumulateurs Blot. — La Compagnie des accumulateurs Blot construit dans son usine de Boves des plaques à grande surface, la positive et la négative étant du même type.

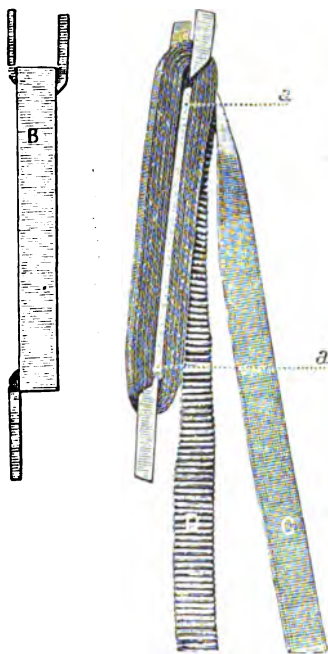


FIG. 264.
Constitution d'une navette Blot.

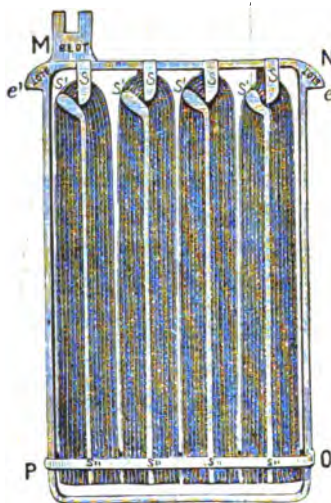


FIG. 265.
Plaque Blot.

1° Plaques. — Les plaques sont constituées par une série de navettes composées, comme le montre la figure 264, d'une âme *aa* autour de laquelle sont enroulés deux rubans de plomb pur ayant environ 0^{mm},5 d'épaisseur; l'un de ces rubans D est gaufré et ondulé, l'autre C est gaufré seulement. L'ondulation a pour but d'empêcher les surfaces actives de se masquer. Les âmes des navettes sont en plomb antimonieux et soudées, comme le montre la figure 265, à un cadre également en plomb antimonieux. La plaque représentée ici est du type demi-

unitaire, elle a comme dimensions : hauteur, 225 millimètres (queue non comprise ; largeur, 131 millimètres (crochets non compris ; épaisseur, 10 millimètres. La surface totale active de cette plaque est 50 décimètres carrés (le plomb ayant 0^{mm},5 d'épaisseur).

Son poids est de 1.500 grammes environ. La plaque comporte

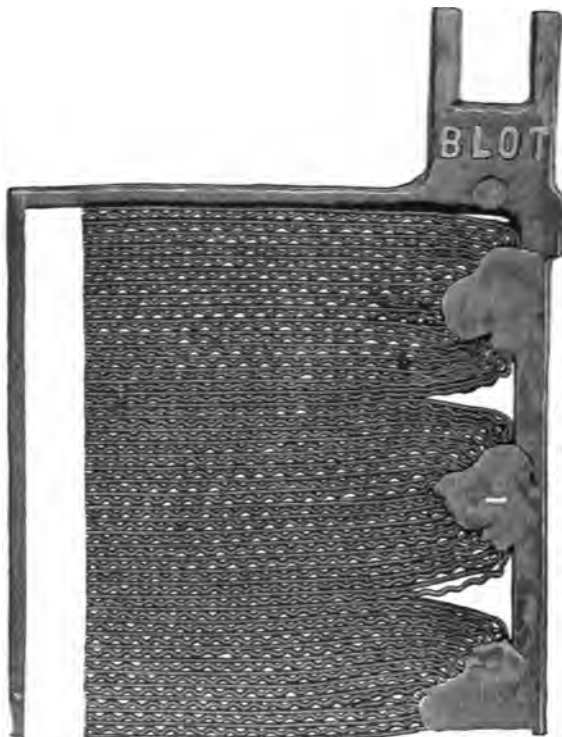


FIG. 266. — Plaque Blot à navettes horizontales.

quatre demi-navettes, les navettes étant sciées par leur milieu après l'enroulement des rubans. Les soudures S sont en plomb antimonieux, elles maintiennent les âmes des navettes sur le cadre MNOP ; les soudures S', également en plomb antimonieux, assurent la répartition du courant sur tous les rubans.

Afin de permettre la libre dilatation des navettes, on ménage un intervalle entre elles, ainsi qu'entre leur extrémité inférieure et le cadre ; une traverse S'' maintient les navettes dans le plan de la plaque.

Dans les plaques négatives, lorsque la navette est sciée, on enlève l'âme qui n'est pas nécessaire dans ce cas.

Pour les plaques positives de traction, afin de diminuer le poids, on enlève également l'âme de la navette et on dispose les navettes horizontalement dans le cadre. En outre, on supprime la traverse inférieure S" de la figure 265. La figure 266 montre la disposition employée, les navettes ayant ici 105 millimètres de longueur et une surface active de 5 décimètres carrés chacune.

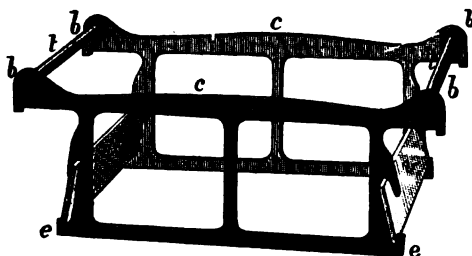


FIG. 267. — Cadre de montage.

2° *Éléments*. — Le montage des éléments à poste fixe se fait soit avec bacs en verre, soit avec bacs en bois plombé. Les plaques sont suspendues par leurs crochets supérieurs à l'aide d'un double cadre *cc* en plomb antimonieux (fig. 267) dont les deux parties sont maintenues à l'écartement désiré par deux tiges de plomb *t* filetées, fixées par les boutons *b*. A leurs extrémités inférieures, ces deux cadres portent des encoches *e* dans lesquelles on introduit des lames de verre *v*. C'est sur ces lames que viennent reposer les plaques par leurs crochets supérieurs. Le support ainsi constitué repose directement sur les bords du bac, ainsi qu'il est représenté en figure 268. L'écartement des plaques est assuré au moyen de tubes de verre qui sont maintenus en haut par deux petites lames de verre posées sur les cadres des plaques.



FIG. 268. — Élément Blot.

Les plaques de même polarité sont reliées entre elles par soudure autogène des queues de plaques à une barrette en plomb antimonieux.

Pour les gros éléments, le montage, avec bacs en bois plombé, est différent. Les plaques reposent ici directement par leurs crochets supérieurs sur des dalles de verre légèrement inclinées et qui sont maintenues à leur partie inférieure dans la rainure de semelles en plomb posées sur le fond du bac.

Le tableau suivant¹ donne quelques constantes relatives à ces éléments.

	Type de l'élément	
	B8	C18
Nombre et type de plaques.....	9 plaques type unitaire (U)	21 plaques type double unitaire (2U)
Nature du bac.....	verre	bois plombé
Dimensions d'encombrement de l'élément, en millimètres :		
Longueur.....	280	725
Largeur.....	350	570
Hauteur.....	420	530
Poids, en kilogrammes :		
Des plaques.....	30,6	128,1
De l'acide à 26° B.....	26,3	130
De l'élément complet.....	69,6	322,2
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....	224	1.120
8 —.....	218	1.090
5 —.....	200	1.000
3 —.....	168	840
1 —.....	90	450
0,5 —.....	56	280
Intensité de charge, en ampères.....	24,6	123,2

Dans les éléments de traction, les plaques reposent directement sur un cadre en ébonite, placé au fond du bac. Pour maintenir l'écartement entre les plaques, on fait usage de séparateurs en ébonite perforée et ondulée.

Le bac est en ébonite et porte extérieurement des nervures sur ses faces latérales. Un couvercle en ébonite entre à frottement dur dans le bac; ce couvercle est percé de trois trous, dont deux pour les connexions et un pour le dégagement des gaz. Les plaques de même polarité sont soudées à une barrette en plomb.

La Société de l'Accumulateur Blot et celle de l'Accumulateur

1. *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 142; 27 octobre 1900.

Fulmen ont construit, il y a quelques années, des éléments mixtes Blot-Fulmen dans lesquels les positives sont de la première Société et les négatives de la seconde (Voir p. 372). Dans ces éléments, proposés pour la traction, le montage est le même que celui des éléments Blot transportables. Les éléments sont réunis entre eux par des lames de clinquant serrées sur les queues de connexion par des boulons. Ces pièces sont vaselinées après montage afin de retarder leur attaque.

Nous avons réuni ci-dessous quelques caractéristiques d'un de ces éléments.

	Type C15
Nombre de plaques.....	15
Dimensions extérieures :	
Longueur.....	171
Largeur.....	137
Hauteur (connexions comprises).....	320
Hauteur.....	280
Poids total de l'élément, en kilogrammes.....	17,7
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
8 heures.....	168
4 —	134
2 —	126

Les figures 269, 270 et 271 représentent, d'après Forest et Noalhat, un élément Blot pour sous-marin. Les plaques, supportées par des tasseaux en ébonite, sont réunies par une barrette portant les prises de courant qui seules traversent le couvercle. Toutes les autres dispositions sont semblables à celles de l'élément T. E. M., décrit page 549.

La Compagnie des Accumulateurs Blot fabrique depuis 1901 des plaques à grande surface, d'après le procédé d'Arsonval et Vaugois¹.

Ce procédé consiste à employer du plomb convenablement chauffé, sans toutefois l'amener à son point de fusion, et, à l'aide d'une pression élevée (pouvant atteindre 2.000 kilogrammes par centimètre carré), à le forcer à passer dans des filières spéciales composées, en principe, de deux peignes dont les dents sont en regard. Chaque peigne est constitué soit par des lamelles minces enfilées sur une tige et espacées par interposition de lamelles plus petites, soit par

1. Brevet français 306638, du 29 mars 1901.

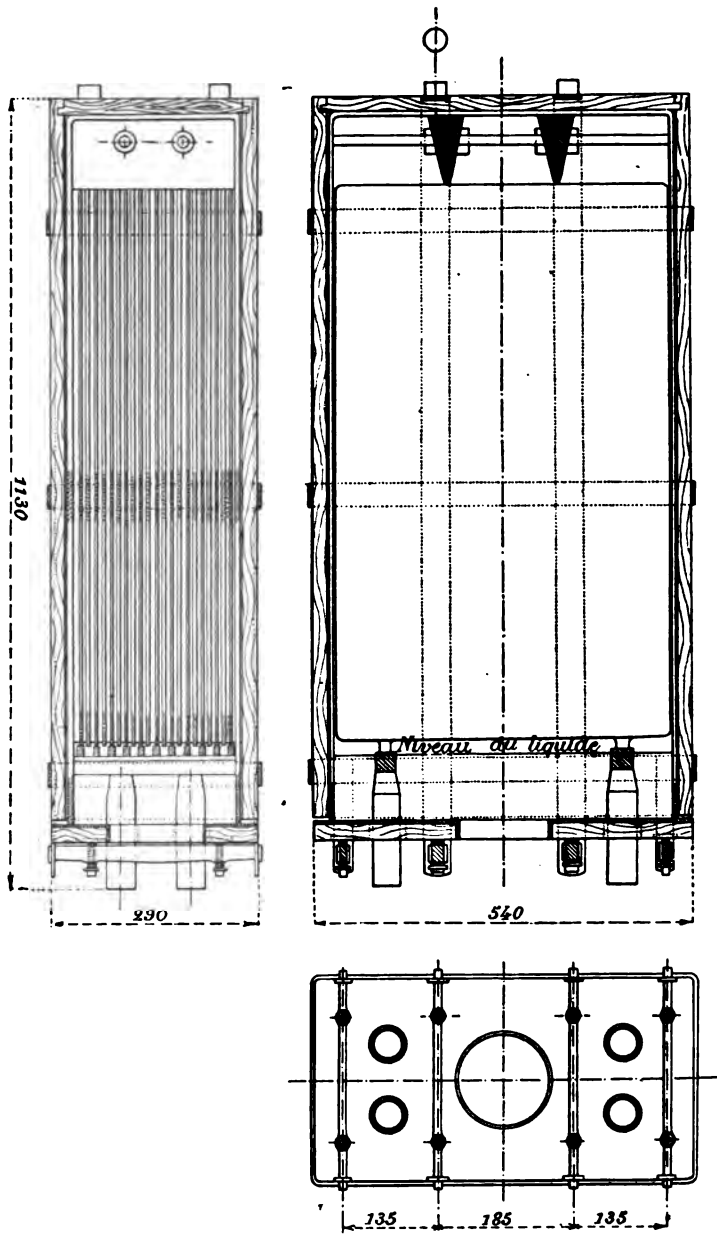


FIG. 269, 270 et 271. — Élément Blot pour sous-marin.

des vis à filet profond triangulaire ou carré. La figure 272 représente la disposition adoptée ; la figure 273 est une coupe par AB, *a* est le cadre ; *b* sont des lamelles minces en acier ou autre métal qu'on enfile sur les tiges *c*. Des lamelles plus petites *d* maintiennent l'écartement. Le serrage est obtenu à l'aide des joues *e* et *g*, de la cale *f* et de la vis de serrage *h*.

Avec ce dispositif, on obtient des plaques ayant le profil donné par la figure 274.

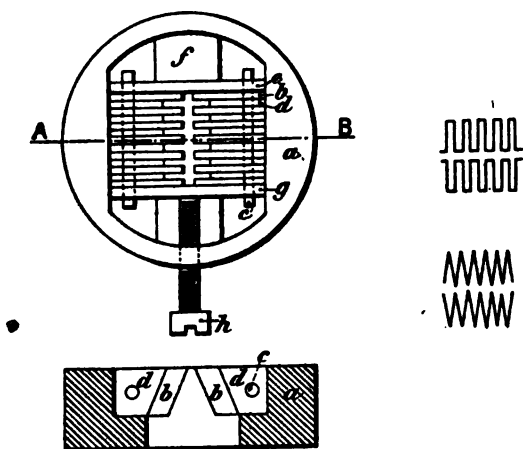


FIG. 272, 273, 274 et 275. — Filière et profils de plaques d'Arsonval et Vaugeois.

Un autre système de filière comprend deux pas de vis en regard. Avec le pas triangulaire, on obtient le profil représenté en figure 275.

La presse employée produit un long ruban sans fin ayant le profil désiré. Ce ruban est découpé en morceaux qui sont soudés ensuite dans les cadres de forme appropriée, par la soudure électrique. En général, les bandes sont disposées horizontalement et le côté opposé à la soudure est libre pour ne pas gêner l'allongement. Dans le même but, entre deux bandes, on ménage un intervalle, dans le sens vertical.

Accumulateurs Bøse. — Accumulateurs Dinin. — La plaque Bøse est une plaque à oxydes rapportés, du type à cadre. Elle est constituée, comme le montre la figure 276, d'une pastille de matière active entourée d'un cadre rectangulaire qui sert de conducteur.

Ce qui caractérise principalement la plaque, c'est le procédé de fabrication de la matière active. D'après le brevet Bøese, qui date de 1892, on part du minium pour les positives et d'un mélange de

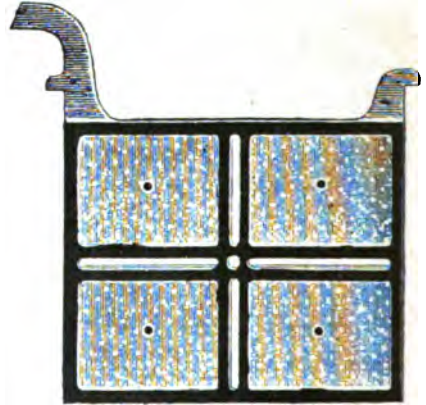


FIG. 276. — Plaque Bøese-Dinin. FIG. 277. — Plaque Bøese-Dinin à poste fixe.

minium et de litharge pour les négatives. On en fait une pâte avec de l'alcool contenant certains carbures d'hydrogène, notamment de l'antracène, carbures obtenus dans la distillation du goudron de houille. La pâte ainsi préparée est moulée dans les cadres, puis perforée d'une grande quantité de petits trous destinés à faciliter le dégagement des gaz. Les plaques sont séchées dans une étuve, puis plongées dans un bain d'acide sulfurique étendu.



FIG. 278. — Élément Dinin.

La figure 276 se rapporte à une plaque pour élément transportable; cette plaque a comme dimensions 100×140 millimètres et une épaisseur de 8 millimètres; elle pèse 700 grammes.

La figure 277 montre une plaque d'élément à poste fixe composée de quatre plaques unitaires 100×140 millimètres réunies dans un cadre commun.

Ces plaques sont fabriquées à Paris, Berlin, Alt-Damm, Munich et Vienne (Autriche).

A Paris, la fabrique d'accumulateurs A. Dinin construit trois types principaux, tous destinés aux applications transportables : 1° avec positives et négatives à grande pastille, système Bøese ; 2° avec positives Bøese et négatives à grille ; 3° avec positives et négatives à grille.

Le premier type présente la plus grande capacité aux régimes lents et offre le moins d'actions locales. Les pastilles des plaques sont de dimensions moindres que celles des premières plaques Bøese ci-dessus décrites. Elles ont, en général, 35 à 40 centimètres carré de surface.

Le tableau suivant indique d'ailleurs les principales constantes relatives à un élément de ce type employé pour l'éclairage des trains. Le bac est en celluloïd de 1^{mm},5 d'épaisseur. Les plaques sont suspendues et maintenues à l'écartement voulu par des crémaillères en celluloïd soudées aux parois du bac. La figure 278 représente un élément ainsi monté.

	Type de l'élément D ₃ système Bøese
Dimensions extérieures du bac en celluloïd, en millimètres :	
Hauteur.....	200
Longueur.....	113
Largeur.....	178
Nombre de plaques :	
Positives.....	5
Négatives.....	6
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	140
Largeur.....	100
Épaisseur des positives.....	8
Épaisseur des négatives.....	6
Poids, en kilogrammes :	
Bac et couvercle.....	0,352
Plaques positives.....	3,150
Plaques négatives.....	3,030
2 barrettes de connexion et bornes.....	0,510
Bouchons de caoutchouc.....	0,042
Acide sulfurique à 28° B. (2.000 centimètres cubes).....	2,482
Total.....	9,566
Capacité, en ampères-heures, aux différents régimes :	
25 heures.....	125
14 —	100
5 —	70

Dans le deuxième type, spécialement créé pour l'allumage des moteurs de voitures automobiles, on a conservé les positives Bøese, mais on a remplacé les négatives par des plaques à grille, les grandes pastilles des plaques Bøese ne résistant pas aux fortes trépidations.

Le tableau suivant indique les caractéristiques les plus importantes d'un élément d'inflammation type C₃ monté dans un bac en celluloïd de 1^{mm},5 d'épaisseur.

	Type de l'élément C ₃
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Hauteur.....	182
Longueur.....	113
Largeur.....	82
Nombre de plaques :	
Positives Bøese.....	3
Négatives à grille.....	4
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	140
Largeur.....	100
Épaisseur des positives.....	6
Épaisseur des négatives.....	4
Poids, en kilogrammes :	
Bac et couvercle.....	0,200
Plaques positives.....	1,500
Plaques négatives.....	1,400
2 barrettes de connexion et bornes.....	0,130
3 bouchons de caoutchouc.....	0,027
Acide à 24° B. (950 centimètres cubes).....	1,140
Total.....	4,397
Hauteur totale de l'élément (bornes comprises), en millimètres.	220
Capacité, en ampères-heures, au régime de 0,5 ampère.....	60

Dans le poids (500 grammes) des positives de ces éléments, le cadre entre pour 212 grammes. Les négatives, d'un poids total de 350 grammes, possèdent une grille pesant 180 grammes.

Le troisième type, plus spécialement destiné à la traction, renferme des plaques à grille comme positives et comme négatives. Ce sont les seuls éléments que l'on monte parfois avec bacs en ébonite et séparateurs à nervures et perforés.

Un élément de traction type B₇ a comme constantes principales les valeurs suivantes, le bac étant en ébonite de 3 millimètres d'épaisseur :

	Type de l'élément B ₇
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Hauteur.....	250
Longueur.....	129
Largeur.....	112
Nombre de plaques :	
Positives à grille.....	7
Négatives —	8
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	180
Largeur	100
Épaisseur (positives et négatives).....	4
Poids, en kilogrammes :	
Bac et couvercle.....	0,853
Plaques positives.....	3,150
— négatives.....	3,480
14 séparateurs en ébonite perforée.....	0,220
2 barrettes de connexion et bornes.....	0,300
3 bouchons de caoutchouc.....	0,027
Acide à 24° B. (1.600 centimètres cubes).....	<u>1,920</u>
Total.....	9,950
Hauteur de l'élément (bornes comprises), en millimètres.....	290
Capacité en ampères-heures, aux différents régimes :	
8 heures.....	80,5
4 —	73,5
2 —	59,5

La grille des plaques (la même pour les positives et les négatives) pèse 180 grammes, alors que le poids total de la plaque atteint 450 grammes pour la positive et 435 grammes pour la négative.

En Allemagne les plaques Bøse sont fabriquées par l'« Accumulatoren- und Electricitäts-Werke A.-G. » (ancienne maison Bøse et C°). Cette Société construit aussi des plaques à grande surface (Voir p. 496) et des plaques à grille. Ces dernières¹ se composent de petites pièces *a* dont la section montre d'un côté de la plaque un triangle isocèle et de l'autre côté un trapèze. Ces pièces sont rangées alternativement côté triangle et côté trapèze dans le sens horizontal aussi bien que dans le sens vertical. Comme la partie triangulaire est plus longue que la partie trapézoïdale, il en résulte que la plaque présente l'aspect d'une grille ajourée.

1. Brevet allemand 115006, du 7 mars 1900; — addition au brevet allemand 104243, du 16 février 1898.

C'est ce qu'indiquent nettement les figures ci-contre : 279 représente la plaque en élévation ; 280, une coupe d'après la ligne AB de la figure 279 ; 281 est une coupe suivant CD de la figure 279 ; 282, une coupe horizontale suivant GH de la figure 279. Enfin, la figure 284 offre une vue en perspective d'une partie de la plaque.

Cette plaque est obtenue par coulée, et la figure 283 montre une coupe verticale du moule en deux parties, employé ici.

Accumulateurs Phénix (Société française des Accumulateurs Phénix et Société nouvelle des Accumulateurs Phénix). — La Société française des Accumulateurs Phénix a construit successivement deux types d'éléments caractérisés par la disposition cylindrique des électrodes.

Dans le type primitif, une électrode élémentaire est formée, comme l'indique la figure 286, d'une tige en plomb antimonieux ayant 2 millimètres de diamètre et 70 millimètres de hauteur entre les deux épaulements qu'elle porte en haut et en bas. Cette tige est recouverte de matière active et le diamètre du cylindre empâté est de 6 millimètres. L'épaulement supérieur a exactement ce diamètre ; quant à l'épaulement inférieur, il est un peu plus large et il sert ainsi d'appui aux rondelles d'ébonite qui sont enfilées autour de la matière active de façon à recouvrir complètement toute la hauteur du cylindre d'empâtage. Ces rondelles ont environ 0^{mm},4 d'épaisseur ; elles sont découpées dans un tube d'ébonite ayant environ 0^{mm},3 de largeur d'anneau.

Les électrodes élémentaires négatives sont identiques aux positives.

Avec ces électrodes élémentaires, on constitue des chapelets de tiges soudées les unes à la suite des autres de façon à obtenir la hauteur désirée. Les différents chapelets d'un élément sont montés dans le bac en alternant les deux pôles successivement dans chaque sens. Tous les chapelets positifs sont ensuite réunis en quantité par soudure à une plaque en plomb antimonieux disposée horizontalement à la partie supérieure, pendant que les chapelets négatifs sont soudés à une plaque semblable placée un peu au-dessous de la première. Cette plaque négative est, en outre, percée de trous pour le passage des tiges positives.

L'ensemble des électrodes est d'ailleurs maintenu par deux plaquettes en ébonite percées de trous pour laisser passer les tiges, et dont l'une est placée à la partie supérieure, tandis que l'autre se

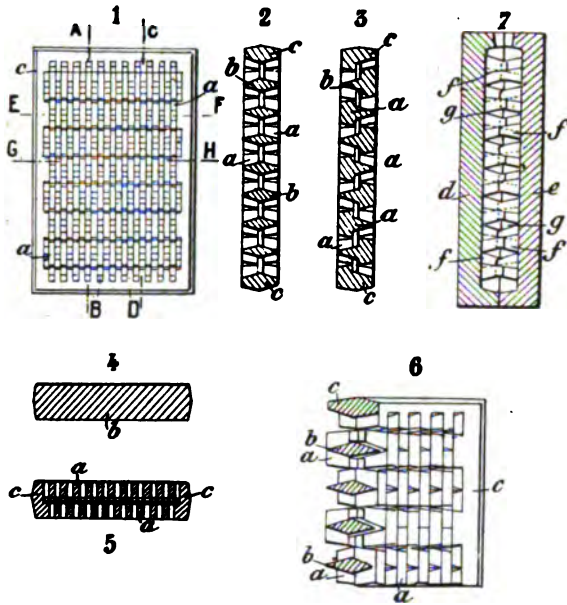


FIG. 279 à 285. — Plaque à grille Bøse.

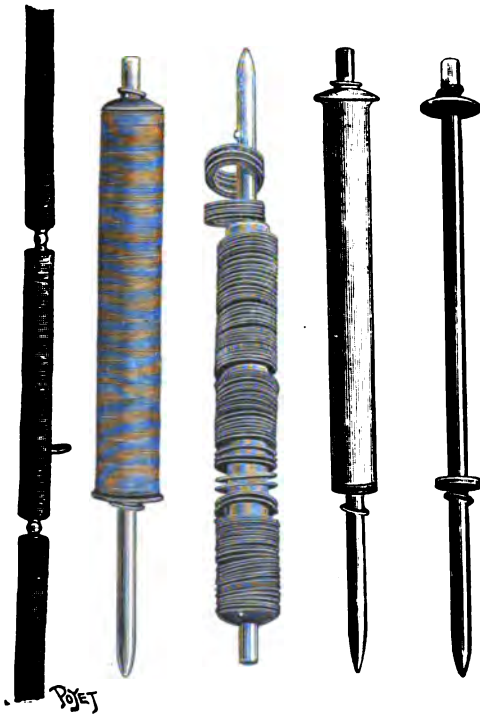


FIG. 286. — Électrode élémentaire Phénix.

trouve à la partie inférieure. Des grains de soudure à l'extrémité inférieure de chaque tige maintiennent les électrodes en place.

La figure 287 montre la disposition du montage. L'élément représenté ici est un élément pour automobiles, monté avec bac en ébonite. Les prises de courant sont constituées simplement par les plaques collectrices qui sont relevées. L'élément présenté au concours de l'Automobile-Club en 1898 avait, au point de vue des tiges élémentaires, les principales constantes suivantes¹ :

Nombre de tiges élémentaires, par chapelet.....		6
Nombre d'électrodes élémentaires :		
Positives.....	$6 \times 90 =$	540
Négatives.....	$6 \times 90 =$	540
Longueur de l'électrode élémentaire, en millimètres.....		70
Diamètre — — —		6
Poids d'une tige, en grammes.....		4
— de la matière empâtée, en grammes.....		8
— total de l'électrode élémentaire, en grammes.....		12

Voici, d'autre part, quelques constantes relatives à un élément pour automobiles :

Nature du bac.....	Ébonite
Nombre d'électrodes élémentaires.....	880
Disposition des électrodes :	
Nombre de tiges en hauteur.....	2
— — en longueur.....	21
— — en largeur.....	21
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Longueur.....	186,5
Largeur.....	186,5
Hauteur (contacts compris).....	205
Poids, en kilogrammes, des électrodes.....	12,32
— — total d'élément.....	17,25
Capacité, en amp.-heures, au régime de 5 heures.	200

la densité de l'acide employé étant 1,27.

Le deuxième type d'élément construit par la Société française des Accumulateurs Phénix a été étudié par G. Philippart².

Ce qui le caractérise, c'est que, au lieu d'être constitué, comme ordinairement, par des plaques séparées, les unes positives, les

1. *Éclairage électrique*, t. XXII, p. 175; 3 février 1900.

2. Brevet français 299303, août 1900.

autres négatives, il comprend seulement un certain nombre de blocs représentant chacun un petit élément complet, formé d'une positive et d'une négative.



FIG. 287. — Élément Phénix.

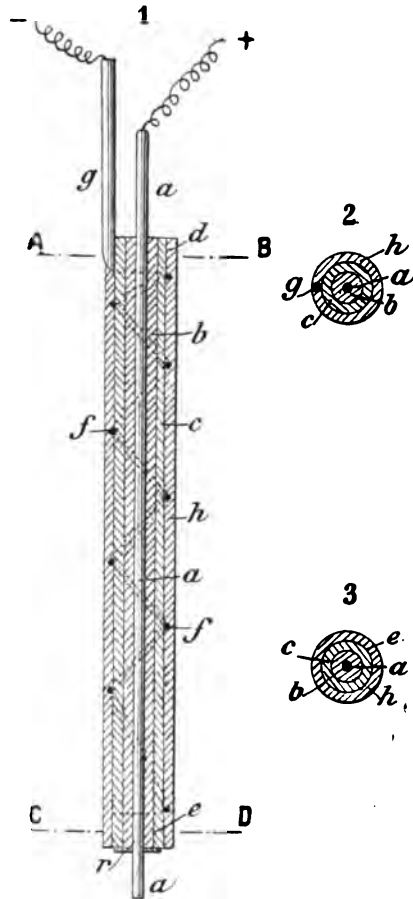


FIG. 288, 289 et 290. — Électrode élémentaire double, type Phénix.

Les figures 288, 289 et 290 montrent la constitution d'un bloc élémentaire ; la figure 288 est une coupe longitudinale suivant l'axe ; les figures 289 et 290, des coupes transversales suivant AB et CD.

Une tige centrale *a* en plomb antimonieux est entourée d'une enveloppe de peroxyde *b* qui repose en bas sur une rondelle *r* faisant corps avec la tige *a*. Autour de la matière positive *b* est serré un

tube *c* en terre poreuse, formant manchon de support et de retenue pour la matière active, et servant de véhicule à l'électrolyte.

Aux deux extrémités de ce tube sont disposées des collerettes de plomb *de* qui sont reliées par un fil de plomb *f* roulé en spirale autour du tube *c*. Cette armature *def* du tube *c* est recouverte d'un enduit formé par une couche de plomb réduit *h* s'appuyant sur *c* et l'englobant.

Le pôle positif est formé par la tige centrale *a*, et le pôle négatif, par une tige en plomb *g* fixée à la collerette *d* et noyée dans l'enduit en plomb spongieux *h*. Celui-ci peut être entouré à son tour d'une gaine perforée isolante ou conductrice qui conserve à l'ensemble son caractère de bloc.

Les blocs qui ont été construits par cette Société avaient une hauteur de 230 millimètres et un diamètre extérieur de 35 millimètres ; leur poids atteignait 650 grammes. Comme enveloppe extérieure de la matière active négative, on prenait de préférence une gaine en plomb mince, perforée d'un grand nombre de petits trous.

Un accumulateur de ce système se composait, suivant son importance, d'un nombre plus ou moins grand de ces blocs, et les pôles positifs et négatifs étaient reliés respectivement à deux plaques horizontales en plomb antimonié superposées, la plaque négative étant au-dessous et perforée de façon à laisser passer les tiges positives. C'est, en somme, le montage représenté en figure 287.

D'après le genre d'applications, ces accumulateurs étaient divisés en éléments légers et éléments à poste fixe qui ne différaient que par le mode de montage, l'électrode normale étant la même dans tous.

Le tableau suivant indique les caractéristiques les plus importantes d'un élément pour automobiles.

Nature du bac.....	Ébonite
Nombre d'électrodes doubles.....	20
Disposition des électrodes :	
Nombre d'électrodes en hauteur.....	1
— — en longueur.....	5
— — en largeur.....	4
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Longueur.....	188
Largeur.....	152
Hauteur (contacts compris).....	300
Poids, en kilogrammes, des électrodes.....	13
— total de l'élément.....	18

Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :

10 heures	285
8 —	275
6 —	260
5 —	250
4 —	237,5
2 —	195
1 —	147,5
0 ^h ,5	112,5

La Société nouvelle des Accumulateurs Phénix a abandonné les deux types précédemment décrits, et elle a réalisé un nouvel élément dans lequel on retrouve une partie des dispositions qui viennent d'être étudiées.

Les électrodes sont séparées; elles affectent toujours la forme cylindrique. Pour les négatives, on a conservé la disposition du premier type, avec rondelles en ébonite; mais le diamètre extérieur des cylindres est plus grand. Les positives, de même diamètre extérieur que les négatives, sont entourées du vase poreux employé dans le deuxième type. Dans le montage, on alterne dans chaque sens les électrodes positives et négatives et les tiges de même polarité sont soudées, comme dans les cas précédents, à deux plaques en plomb antimonié, la plaque inférieure formant le pôle négatif.

Un semblable élément pour automobiles, monté avec bac en ébonite et pesant 16^{kg},5, renferme 66 électrodes et donne une capacité de 200 ampères-heures au régime de cinq heures.

Accumulateurs Max. — Ces accumulateurs ont été construits au début par la maison Ruphy et C^{ie}. C'est la maison J. Holden et C^{ie} qui les fabrique actuellement.

1° Plaques. — Les électrodes appartiennent au type Faure, à oxydes rapportés. Elles se distinguent par leur fabrication originale et entièrement mécanique. Par leur forme, elles se rapprochent beaucoup des électrodes Phénix. Comme ces dernières, elles sont cylindriques, avec tige centrale; mais les rondelles ont été remplacées par une tresse en amiante.

La figure 291 montre la constitution très simple de ces électrodes; A est une âme en fil de plomb antimonié laminé; B représente cette âme empâtée de matière active; C est l'électrode terminée, recouverte de sa chemise d'amiante tressée.

Ces électrodes peuvent être construites sous les longueurs les plus variées : celles de gauche se rapportent à une électrode de 80 millimètres de long ; celles de droite, à une électrode plus longue, ayant 220 millimètres. Enfin, la plus grande électrode, fabriquée

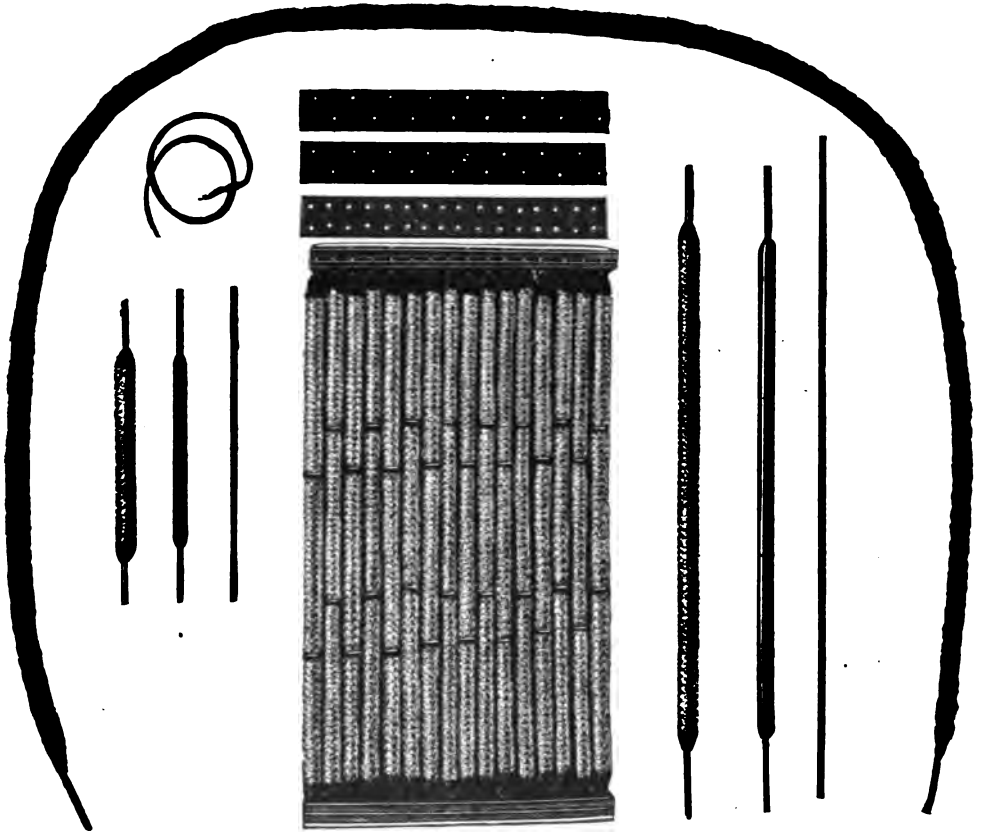


FIG. 291. — Électrodes Max.

simplement à titre de curiosité, a une longueur dépassant de beaucoup celle que nécessitent les applications courantes.

Une machine spéciale¹ effectue l'empâtage des tiges et leur découpage à la longueur voulue. Cette machine, représentée en figures 292 et 293, se compose d'un cylindre en acier ayant environ 10 centimètres de diamètre intérieur et 60 centimètres de longueur et rempli de la pâte préparée d'autre part dans un malaxeur mécanique. La pâte, à

1. Brevet français Heilmann 297625, du 27 février 1900.

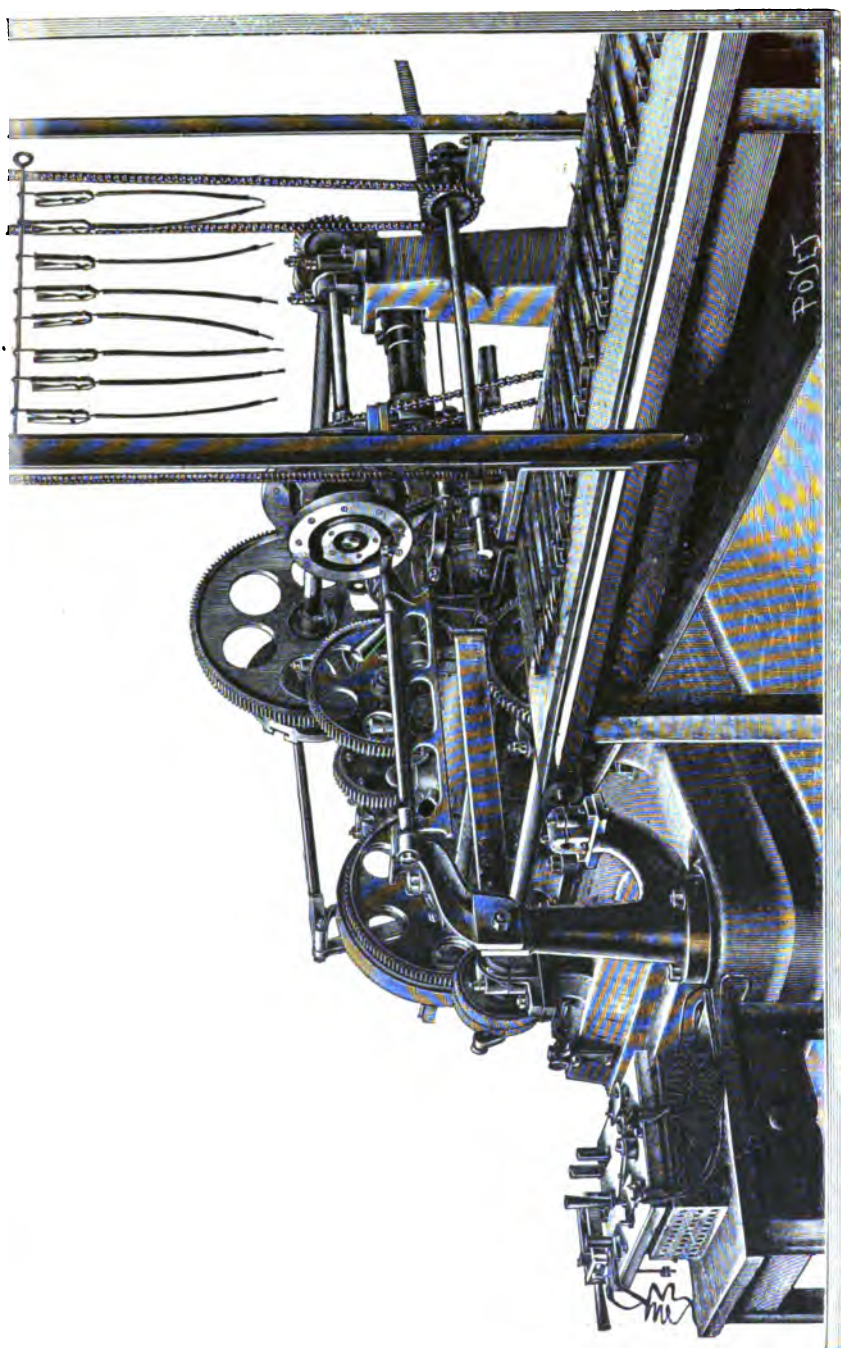


FIG. 292. — Machine à empâter et à couper les électrodes.

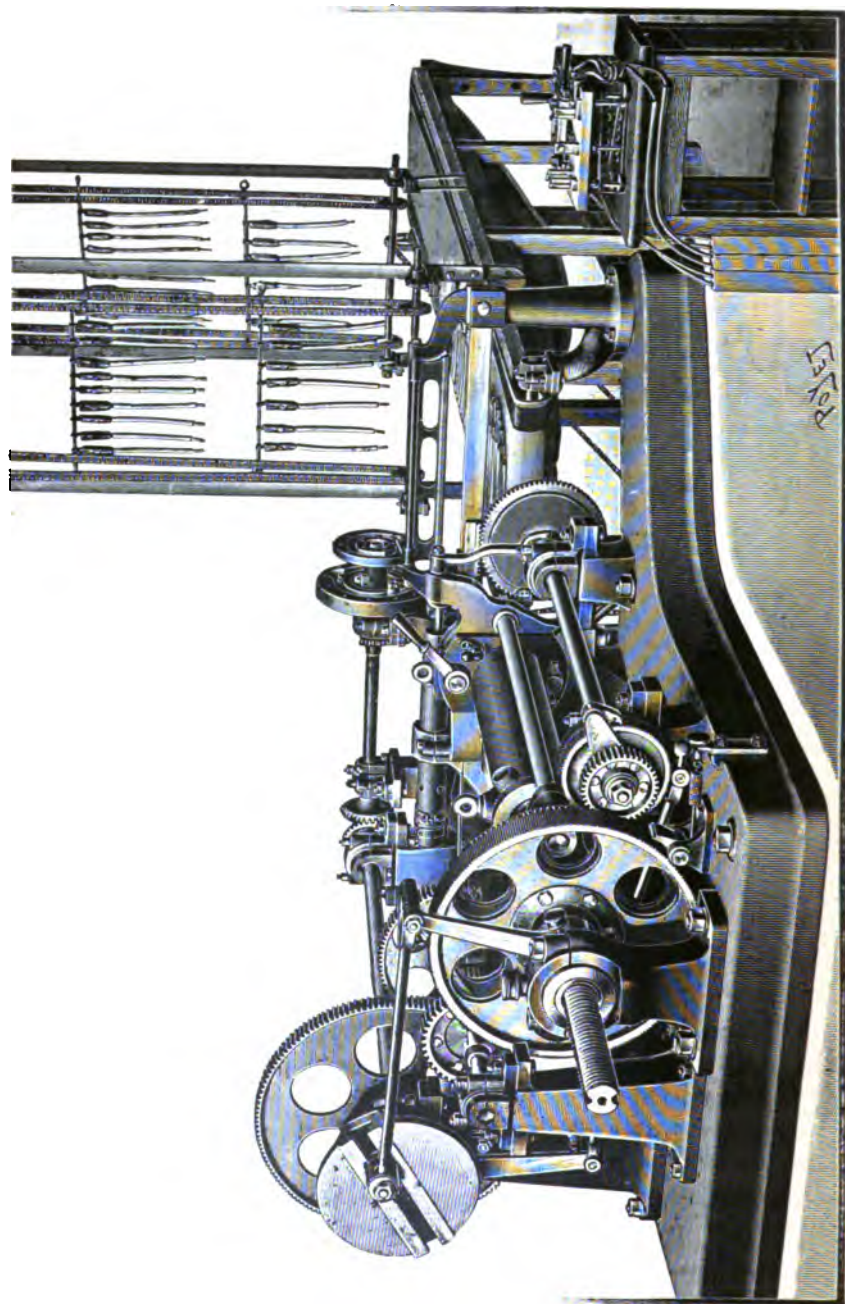


FIG. 293. — Machine à empâter et à couper les électrodes.

base de litharge et d'acide sulfurique, est la même pour les positives et pour les négatives.

Le cylindre est amovible et peut être remplacé assez rapidement par un nouveau cylindre rempli de matière quand le premier est épuisé. Dans ce cylindre se meut un piston et le déplacement de celui-ci est provoqué par une tige filetée dont l'écrou fixe est actionné périodiquement au moyen d'engrenages et d'un cliquet, ainsi qu'il est nettement représenté sur les figures 292 et 293. On règle la course du cliquet d'après la quantité de matière débitée, et la pression à l'intérieur du cylindre est indiquée par un manomètre.

Pour la sortie de la matière, le cylindre est muni à son autre extrémité d'un ajutage horizontal perpendiculaire à son axe et dans le milieu duquel pénètre le fil de plomb. Celui-ci, enroulé sur un tambour, est pris par une pince animée d'un mouvement rectiligne alternatif. L'ajutage est terminé par un obturateur qui, lorsqu'il est fermé, ne laisse passer que le fil de plomb. Enfin, en avant de l'obturateur se meut une pince coupante.

Le fonctionnement de l'ensemble est tel que, lorsque la pince saisit le fil de plomb, l'obturateur s'ouvre et le piston du cylindre avance. La pince tire alors le fil qui sort recouvert de matière jusqu'à ce que la longueur de l'électrode soit obtenue ; à ce moment le piston reste au repos et l'obturateur fermé ne laisse plus sortir que le fil seul, qui doit dépasser d'une certaine longueur la matière empâtée afin de permettre les connexions. Quand cette longueur est atteinte, le fil est coupé et la pince, lâchant l'électrode à cet instant, la laisse tomber sur une toile sans fin, pendant que le chariot de la pince, rappelé par un ressort avec amortisseur à air, recommence les mêmes opérations.

D'après les constructeurs, cette machine serait capable de produire, par minute, environ 40 électrodes de 220 millimètres de longueur empâtée et de 6 millimètres de diamètre, ou l'équivalent en autres dimensions ; et elle n'exigerait pour son fonctionnement qu'un homme et un aide.

Après séchage à l'air, l'électrode ainsi obtenue est recouverte, à l'aide d'un métier¹ représenté en figure 294, d'une chemise tressée en amiante bleu, inattaquable et isolant, en même temps que très solide.

2^e Éléments. — Pour l'assemblage de ces électrodes en un faisceau,

1. Brevet français Heilmann 297769, du 2 mars 1900.

on forme d'abord des tranches de deux rangées comme il est indiqué en figure 291. Toutes les tiges traversent d'abord une première plaque

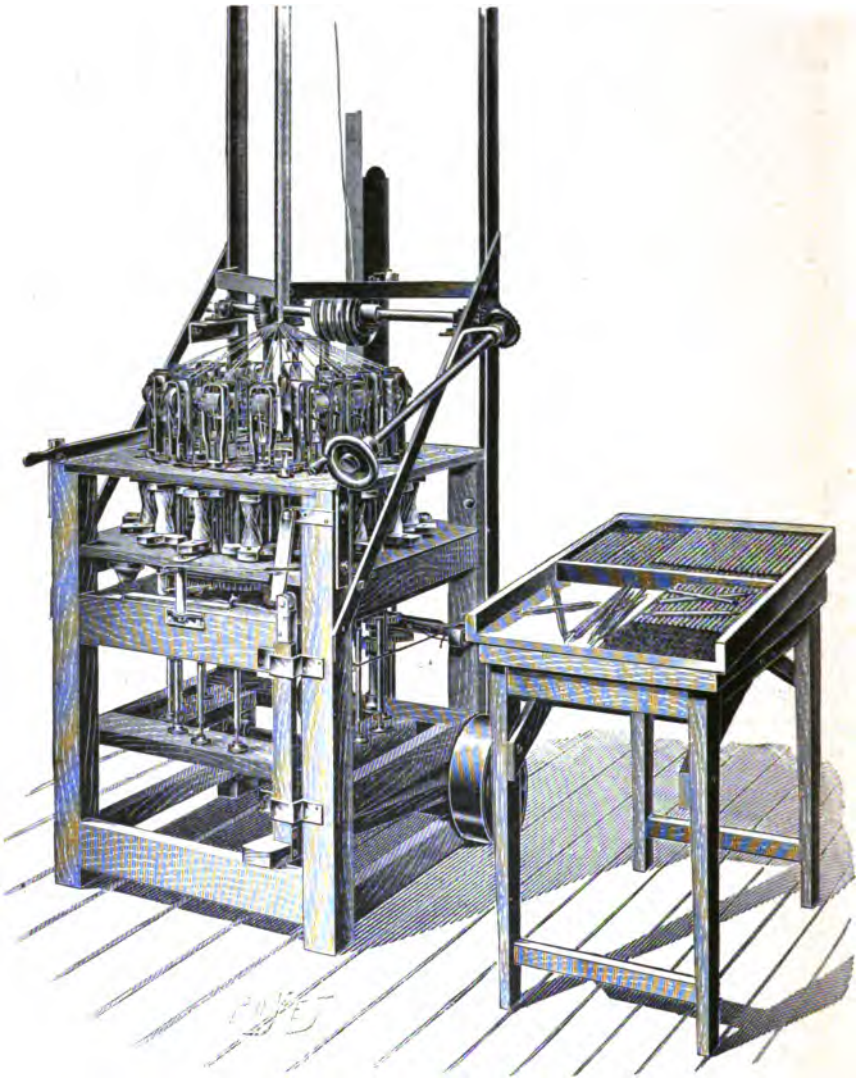


FIG. 291. — Métier à tisser l'amiante autour des électrodes.

en ébonite E. De deux en deux, toutes les tiges qui doivent être positives et connectées en bas sont repliées sur cette lame isolante, pendant que les tiges des électrodes négatives traversent une

deuxième plaque d'ébonite E', puis sont soudées à la bande en plomb antimonieux D. La même opération est effectuée dans le bas.

Les tranches ainsi constituées sont assemblées en un faisceau

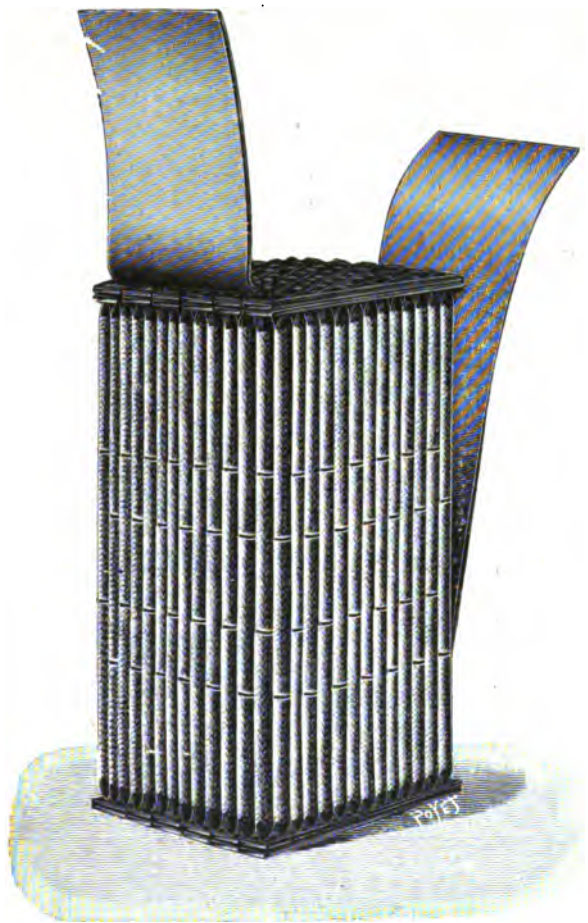


FIG. 295. — Faisceau d'électrodes.

(Voir *fig.* 293) de telle façon que, dans les deux sens, les pôles des électrodes voisines soient alternativement positif et négatif.

Toutes les bandes en plomb antimonieux D sont alors réunies entre elles par soudure en haut et en bas et reliées à des lames L et L' en plomb antimonieux également. La lame positive L' qui monte le long du faisceau est isolée de celui-ci par une lame en ébonite. Après montage du faisceau, il ne reste plus qu'à le rentrer dans son

bac en ébonite. Pour les connexions d'élément à élément, on peut souder entre elles la lame L d'un élément à la lame L' de l'élément suivant, ou bien encore fixer un boulon à chaque lame et relier ensuite par des connexions mobiles ordinaires.

Comme variante, on peut aussi disposer les électrodes sous forme



FIG. 296. — Élément Max à électrodes assemblées en plaques.

de plaques en assemblant, comme il a été décrit plus haut, une rangée unique d'électrodes de même polarité. C'est ce que montre la figure 296. Ici, les électrodes positives sont soudées en haut à une barrette de plomb en forme de serpent et fixées en bas sur une barrette d'ébonite de même forme.

Les électrodes négatives sont fixées en haut sur une barrette d'ébonite en forme de serpent et soudées en bas sur une barrette de plomb de même forme.

Ces serpentins portent à leur partie supérieure des petits anneaux de même matière plomb ou ébonite. L'assemblage se fait en enfilant dans ces trous des lames en ébonite que l'on fixe aux extrémités par des goupilles en ébonite.

Ces différents montages se rapportent aux éléments transportables. Voici quelques valeurs caractéristiques relatives à un élément pour accumobiles, d'après le constructeur :

	Type de l'élément H ébonite
Nature du bac.....	
Dimensions extérieures du bac, en millim. :	
Longueur.....	212
Largeur.....	131
Hauteur.....	250
Hauteur totale de l'élément (connexions comprises), en millimètres.....	265
Poids approximatif, en kilogrammes :	
Du faisceau d'électrodes.....	11
D'un élément complet.....	16,5
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
10 heures.....	250
5 —	225
3 —	180

Pour les éléments à poste fixe, les bacs sont en verre. Le tableau suivant indique quelques constantes d'un de ces éléments.

	Type de l'élément B 11
Nature du bac.....	verre
Dimensions d'encombrement, en millimètres :	
Longueur.....	235
Largeur.....	208
Hauteur.....	350
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
10 heures.....	260
5 —	200
3 —	159
Intensité maxima de charge, en ampères.....	40

Accumulateurs Heinz. — La fabrique d'accumulateurs Heinz et C^{ie} construisait, en 1930, deux catégories d'éléments : les premiers, à grande capacité spécifique, étaient utilisés pour la traction des voitures automobiles, l'allumage des moteurs de voitures à pétrole, l'éclairage des véhicules, etc. La deuxième catégorie d'éléments, à faible capacité spécifique, était employée pour l'éclairage à poste fixe, stations centrales tramways, etc.

1° *Plaques.* — Les plaques positives utilisées dans ces deux catégories d'éléments sont des deux types Faure à oxydes rapportés, et mixte. Les premières, à capacité spécifique élevée, sont constituées par un grillage en plomb antimonieux à 80/0 fondu d'une seule pièce. Ce grillage comporte, ainsi que l'indique la figure 297, qui représente une plaque 210 × 98 millimètres, des alvéoles rectangulaires ayant environ 2 centimètres de largeur sur 3 centimètres de hauteur. L'épaisseur de la plaque est de 4^{mm},3.

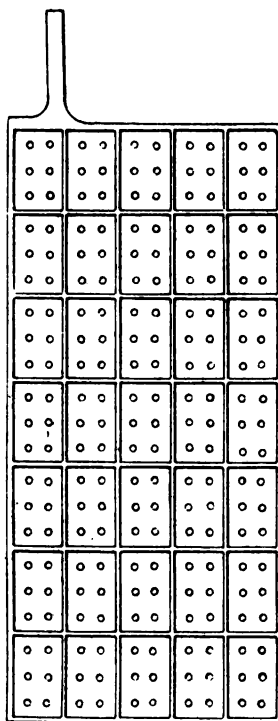


FIG. 297.
Plaque positive légère Heinz.

La matière active est composée de minium et litharge en parties égales; le mélange, traité par un procédé spécial, est humecté d'eau distillée, puis comprimé fortement dans les alvéoles du support. Au moment

de la compression, la matière active reçoit un certain nombre de perforations destinées à augmenter la surface active de la masse et à faciliter la circulation de l'électrolyte.

Les poids relatifs de support et de matière active sont pour une plaque de dimensions 210×100 :

Poids du support.....	185 grammes
Poids de la matière active.....	345 —
Total.....	530 grammes

soit une proportion de matière active de 65 0/0 environ.

Après formation de ces plaques positives, celles-ci sont enroulées d'un fil d'amiante et de caoutchouc. Ce dispositif a été employé en

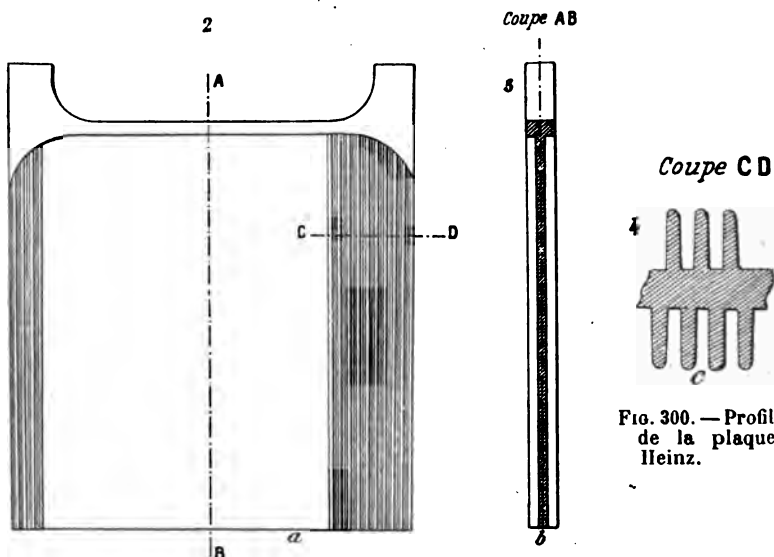


FIG. 289 et 299. — Plaque Heinz à poste fixe.

vue de créer sur toute la surface de la plaque une pression uniforme et de retenir ainsi plus longtemps la matière active sans entraver la circulation de l'électrolyte ni le dégagement gazeux¹.

Les plaques positives de la deuxième catégorie, à faible capacité spécifique, sont du type mixte Faure-Planté. Elles se composent d'une âme en plomb doux de 3 millimètres d'épaisseur portant sur

1. Brevet français 300273.

chaque face des nervures verticales (*fig.* 298, 299, 300) de 0^{mm},9 d'épaisseur à la base et 0^{mm},7 d'épaisseur à la surface, et espacées de 0^{mm},8 à la base et de 1 millimètre à la surface. Ces nervures ont 3 millimètres environ de profondeur. Dans les figures, *a* représente une vue en élévation; *b*, une coupe suivant AB, et *c*, une coupe suivant CD.

La coulée de la plaque

se fait sous pression.

Les plaques ainsi cou-

lées sont placées dans

une solution chaude aci-

dulée de façon à pro-

duire à la surface du

plomb une attaque lé-

gère qui forme des creux

et des rugosités destinés

à augmenter la surface

et à mieux retenir l'em-

pâtage, qui est fait au

minium. Les plaques em-

pâtées sont ensuite for-

mées par le procédé or-

dinaire. Elles travaillent

au début comme des

plaques Faure et le qua-

drillage se forme dans la

suite en Planté.

Les plaques négatives des deux catégories d'éléments sont du même type et ne diffèrent que par leur épaisseur, celle-ci étant 6 millimètres dans les éléments légers et 8 millimètres dans les éléments à poste fixe.

Le support de matière active de ces électrodes est fondu en deux parties qui sont soudées et rivées ensemble après empâtage; à cet effet, l'une des moitiés porte un certain nombre d'œils dans lesquels s'engagent les têtes en plomb de l'autre moitié.

Ce support présente comme caractéristique une forme de grille à barreaux très rapprochés (Voir *fig.* 301 et 302) et de section triangulaire dont la base se trouve à la surface de la plaque. Dans la figure 301, *a* est une vue en élévation de la moitié du quadrillage qui

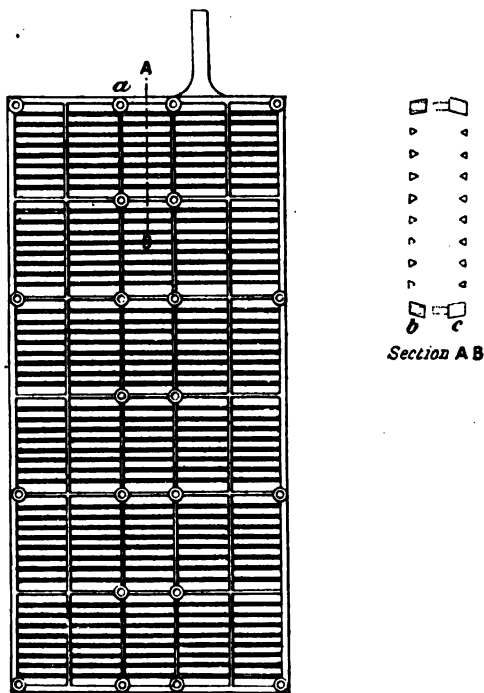


FIG. 301 et 302. — Négative Heinz.

porte les œils; *b* figure la coupe AB et *c* une coupe correspondante de l'autre moitié qui porte les têtes (Voir *fig.* 302).

La pâte que l'on introduit dans ce support négatif est constituée par de la litharge pure malaxée avec une dissolution de sulfate de magnésie.

Les poids relatifs de support et de matière active sont :

Poids du support.....	300 grammes
Poids de la matière active.....	500 —
Poids total.....	<u>800 grammes</u>

ce qui donne pour la proportion de matière active 62,5 0/0.

2° *Éléments.* — *a)* ÉLÉMENTS A GRANDE CAPACITÉ SPÉCIFIQUE. — Ces éléments sont composés, comme on l'a vu plus haut, de plaques

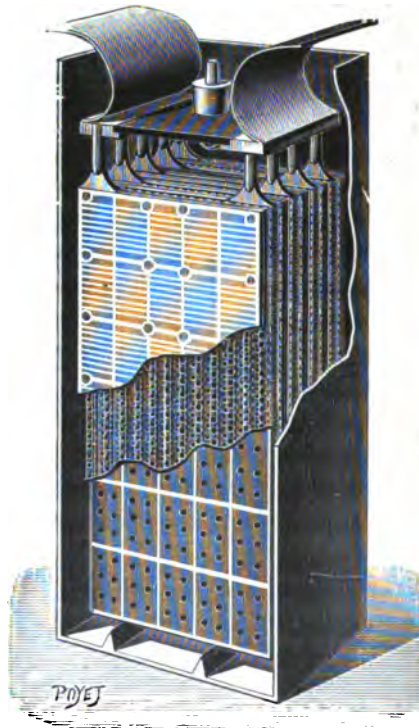


FIG. 303. — Élément Heinz.

positives genre Faure de 4^{mm},3 d'épaisseur et de plaques négatives de 6 millimètres d'épaisseur. Le montage s'effectue dans des bacs en

ébonite. Les plaques supportées par des tasseaux au fond du bac sont reliées entre elles, pour les plaques de même polarité, par une large bande en plomb qui, repliée, forme la connexion entre deux éléments voisins. La figure 303 représente un élément monté avec séparateurs en ébonite perforée et ondulée.

Le tableau suivant donne les principales constantes d'un de ces éléments :

Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Hauteur.....	270 (connexions comprises)
Longueur.....	186
Largeur.....	110
Nombre de plaques..	19
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	210
Largeur.....	100
Épaisseur.....	4 (+) et 6 (—)
	(les extrêmes n'ont que 3 mm.)
Poids des plaques positives, en kilogrammes.....	4,77
Poids des plaques négatives, en kilogrammes.....	7,20
Poids total d'électrodes, en kilogr.....	11,97
Poids total de l'élément, en kilogr.....	15,90
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
8 heures.....	210
6 —	200
4 —	172
2 —	158

b) ÉLÉMENTS A FAIBLE CAPACITÉ SPÉCIFIQUE. — Ces éléments sont montés avec les plaques positives type Faure-Planté et les négatives de 8 millimètres décrites plus haut.

Le montage s'effectue dans des bacs en verre, les plaques étant suspendues sur les bords du bac par une queue en plomb qu'elles portent de chaque côté. Une de ces queues possède un petit prolongement vertical, lequel pénètre dans une fente de la barrette de plomb qui relie les plaques de même polarité; une soudure en assure le contact. L'écartement entre les plaques est maintenu par des tubes de verre qui sont retenus dans des saillies que portent de légères entretroises en plomb posées à cheval sur les deux queues d'une même

plaque. Pour les gros éléments, le montage est effectué dans des bacs en bois imprégné, doublé de plomb.

Nous résumons dans le tableau suivant les principales constantes de ces éléments :

Nature du bac.....	verre	bois doublé de plomb
Dimensions extérieures du bac. en millimètres :		
Hauteur.....	360	570
Longueur.....	360	510
Largeur.....	200	350
Nombre de plaques.....	9	17
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	210	400
Largeur.....	310	400
Épaisseur.....	10 (+) 6 (-) 3 (- extrêmes)	10 (+) 7 (-) 3,5 (- extrêmes)
Poids des plaques positives, en kilogrammes.....	20	120
Poids des plaques négatives, en kilogrammes.....	10	70
Poids total d'électrodes, en kilo- grammes.....	30	190
Poids total de l'élément, en kilogrammes.....	48	272
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....	260	1.300
6 —	216	1.080
3 —	174	600
1 —	120	900

Accumulateurs Oméga. — L'accumulateur Oméga que construit la maison Geoffroy et Delore a été spécialement étudié pour les batteries-tampon, les batteries d'éclairage et les batteries de tramways.

1° *Plaques.* — a) **PLAQUE POSITIVE.** — La plaque positive Oméga, étudiée par le Dr Lehmann, est du type Planté. Entièrement en plomb doux, elle est constituée par une âme en zigzag de 3 millimètres d'épaisseur environ. Cette âme est entièrement recouverte par une série de petites lamelles très fines, ayant moins de 1 millimètre de largeur à la surface, et très rapprochées, l'écartement n'ayant pas beaucoup plus de 1 millimètre. La figure 304 donne une vue perspective, et la figure 303 une coupe de la disposition adoptée.

Les lamelles, qui sont disposées verticalement et perpendiculairement au plan de la plaque, ont environ 20 millimètres de hauteur et se terminent aux parties rentrantes de l'âme. Il en résulte qu'elles affectent la forme d'un trapèze rectangle double, la petite base étant commune.

Entre chaque série horizontale de lamelles, on a ménagé un intervalle ayant 1 millimètre environ qui permet la libre dilatation des lamelles qui constituent la partie active de la plaque.

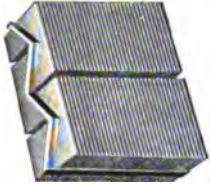


FIG. 304. — Fragment de plaque Oméga.

Par suite de cette construction et de la forme de l'âme, les deux côtés de la

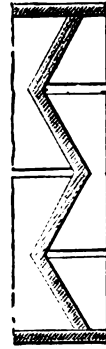


FIG. 305. — Coupe de plaque Oméga.

plaque ne sont pas symétriques; aux rainures d'un côté corres-

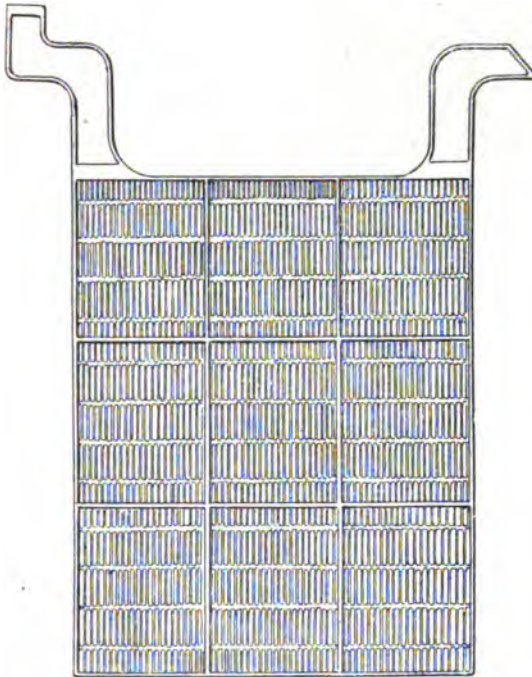


FIG. 306. — Positive Oméga.

pondent les milieux des lamelles de l'autre. La forme en zigzag

de l'âme permet une extension de la plaque dans le sens de la hauteur.

La plaque ordinaire, représentée en figure 306, a environ 260 millimètres de hauteur, 210 millimètres de largeur et 13 millimètres

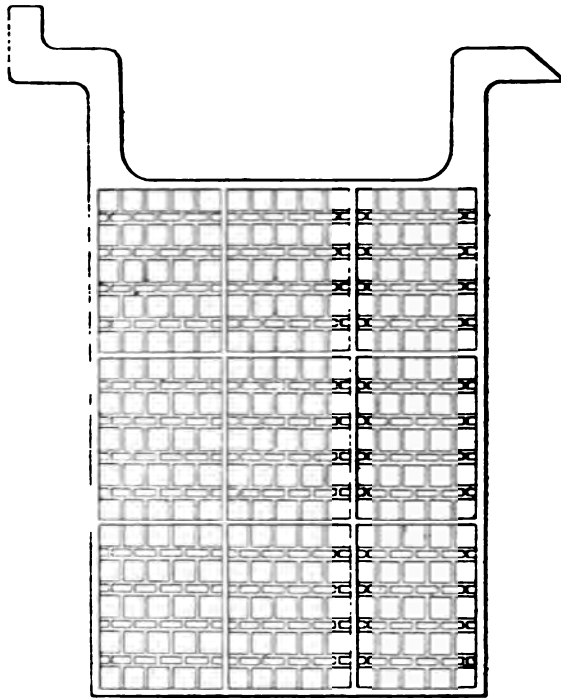


FIG. 307. — Négative Oméga.

d'épaisseur. Elle est partagée dans les deux sens en trois parties égales par deux nervures verticales et deux nervures horizontales d'environ 2 millimètres de largeur qui donnent de la rigidité à la plaque. La formation est effectuée par le procédé Planté.

Etant donné le très grand nombre de ces fines lamelles la surface totale active est assez élevée. Ainsi, pour la plaque citée plus haut, elle peut être évaluée à environ 111 décimètres carrés, alors que la surface apparente de la plaque n'est que 11^{dm^2} , 1, soit le dixième seulement. Cette plaque est obtenue par coulée.

b) PLAQUE NÉGATIVE.— La plaque négative est constituée par un grillage en plomb doux affectant la forme indiquée par la figure 307 qui

se rapporte à la plaque ordinaire de 270 millimètres environ de hauteur, 210 millimètres de largeur et 8 millimètres environ d'épaisseur.

Les lamelles de plomb du grillage laissent entre elles des alvéoles successivement carrés de 10 millimètres de côté environ, et rec-



FIG. 308. — Élément Oméga.

tangles de 10 millimètres de largeur sur environ 3 millimètres de hauteur.

Après la coulée de cette grille, les alvéoles sont empâtés de matière active qu'on réduit ensuite en plomb spongieux par le courant.

2° Éléments. — Tous les éléments sont montés avec les deux plaques, positive et négative, décrites ci-dessus. Le nombre seul des plaques varie quand on passe des petits éléments aux gros.

Pour les petits éléments, les bacs sont en verre et les plaques sont

suspendues (Voir *fig.* 308) sur les bords du bac par des queues qu'elles portent à chaque extrémité, ainsi que le montrent les figures 306 et 307. Une des queues porte de plus un prolongement vertical destiné à être soudé à la barrette de connexion qui relie les plaques de même polarité. L'écartement des plaques est assuré par des tubes de verre.

Pour les éléments plus gros, le montage est fait dans des bacs en bois doublé de plomb et les plaques sont suspendues sur des dalles en verre.

Nous donnons ci-dessous les principales constantes pour un élément de ces deux catégories¹ :

	Petit élément verre	Gros élément bois doublé de plomb
Nature du bac.....		
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :		
Hauteur.....	400	400
Longueur.....	315	1.195
Largeur.....	290	320
Nombre de plaques.....	4 + et 5 —	19 + et 20 —.
Dimensions des plaques :		
Hauteur en millimètres....	262 (+) 275 (—)	262 (+) 275 (—)
Largeur —	212 (+ et —)	212 (+ et —)
Épaisseur —	13 (+) 8 (—)	13 (+) 8 (—)
Poids des plaques positives, en kilogrammes.....	21,6 environ	102,6 environ
Poids des plaques négatives, en kilogrammes.....	15,5 —	62 —
Poids total d'électrodes, en kilogrammes.....	37,1 —	164,6 —
Poids total d'élément, en kilo- grammes.....	74,2 —	313 —
Capacités en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....	268	1.273
7 —	244	1.159
6 —	234	1.111
5 —	224	1.064
3 —	188	893
2 —	162	760
1 —	132	627
Intensité maxima de charge, en ampères.....	80	380

1. D'après *l'Éclairage électrique*, t. XXIV, p. 166; 4 août 1900.

Lorsque l'élément est de plus grande capacité encore et que le nombre de plaques doit dépasser 39, les plaques sont montées par groupe de deux en dérivation dans le même bac. On évite ainsi de construire de trop grandes plaques dont la déformation est difficile à éviter.

Accumulateur l'Étampé, de la Société anonyme d'Éclairage et d'Applications électriques d'Arras. — 1^o Plaques. — Les plaques de cet

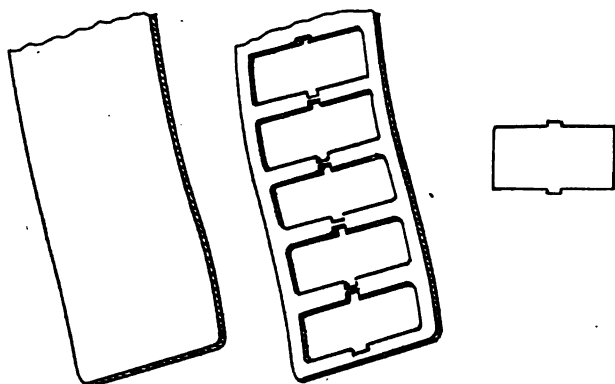


FIG. 309. — Découpage des flans.

accumulateur sont toutes du type Faure, à oxydes rapportés. Elles sont constituées par un assemblage de grilles unitaires. Chaque grille unitaire a comme dimensions : hauteur, 118 millimètres ; largeur, 68 millimètres, et est fabriquée d'après le procédé spécial suivant :

Des lingots d'alliage de plomb et d'antimoine, à très faible teneur en antimoine, sont passés plusieurs fois sous un laminoir qui les transforme en plaques de 2^{mm},5 d'épaisseur. Ces plaques sont découpées en bandes de 120 millimètres de largeur qui, à leur tour, sont débitées en flans (*fig. 309*) à l'aide d'une première presse Bliss.

Les flans sont ensuite gaufrés, comme l'indique la figure 310, en passant sous un puissant balancier à friction qui exerce un choc de 20 tonnes. Une plaque ainsi gaufrée possède à ce moment 32 compartiments, et les nervures ont 7 millimètres d'épaisseur. On la place alors sous une poinçonneuse munie de 128 poinçons et qui évide ainsi chaque compartiment en quatre parties séparées par deux fines nervures en croix ayant 1 millimètre d'épaisseur. La grille unitaire terminée a alors l'aspect représenté en figure 311.

D'après les constructeurs, ce procédé de fabrication donnerait un métal très homogène, élastique et mécaniquement résistant sans être cassant.

La conductibilité serait, en outre, assurée par les nervures en croix noyées dans la matière active même lorsque, après un certain temps, l'adhérence entre les pastilles et le quadrillage a diminué.

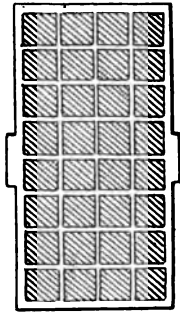


FIG. 310. — Gaufrage des flans.

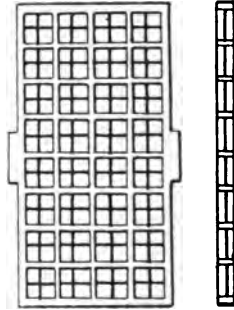


FIG. 311. — Grille unitaire.

Les grilles peuvent être construites suffisamment légères pour recevoir un poids de matière active double de leur poids propre.

L'empâtage se fait à l'aide de plomb chimiquement pur qui est comprimé à une pression convenable dans les alvéoles.

La peroxydation de ce plomb spongieux aux positives se fait par la méthode Planté en effectuant une série de charges et de décharges successives. Cette formation se fait d'ailleurs très rapidement, grâce à la porosité du plomb.

Pendant la peroxydation, il se produit une dilatation de la matière ; mais la grille est suffisamment élastique pour supporter cette dilatation.

Après formation, la grille unitaire a un poids de 310 grammes et peut donner 7,5 ampères-heures à la décharge en une heure, et 15 ampères-heures à la décharge en treize heures.

En admettant un poids de négatives égal à celui des positives, ces chiffres correspondent aux capacités massiques de 12 et 24 ampères-heures par kilogramme d'électrodes.

Les petites plaques comprennent une seule grille unitaire et les grandes sont constituées d'un nombre plus ou moins grand de grilles assemblées dans un châssis-support en plomb antimonifié coulé et présentant la forme de la figure 312. Les grilles unitaires

sont soudées autogènement en deux points au milieu de leur hauteur. Elles sont ainsi parfaitement libres de se dilater et la répartition du

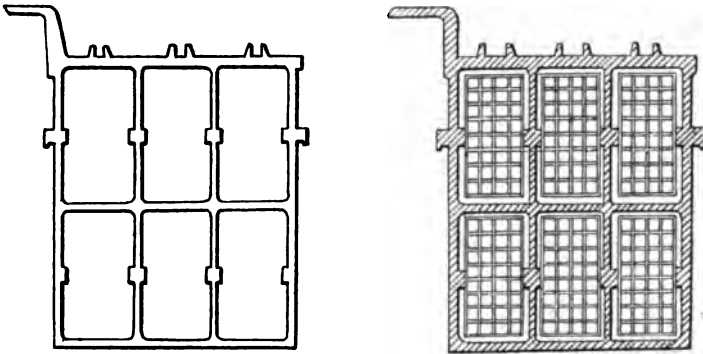


FIG. 312 et 313. — Châssis-support et plaque l'Étampé.

courant se fait uniformément dans toute la plaque. Celle-ci terminée présente l'aspect indiqué en figure 313.

2° *Éléments*. — Le montage des éléments à poste fixe se fait comme il est représenté en figure 314; les plaques qui portent à la partie supérieure des crochets

venus de fonte avec le cadre sont supportées par ces crochets au moyen de dalles en glace *b*, inclinées. L'écartement entre les plaques est maintenu par des tubes de verre *c* verticaux, passant au milieu des grilles unitaires. Ces tubes reposent au fond du bac *a*, en verre moulé, par l'intermédiaire de pièces en plomb *e* en forme d'U; ils sont guidés à la partie supérieure par des lames de verre longitudinales *d*, maintenues elles-mêmes par des saillies venues de fonte avec le cadre. Entre l'extrémité inférieure des plaques et le fond du bac est laissé un espace assez considérable.

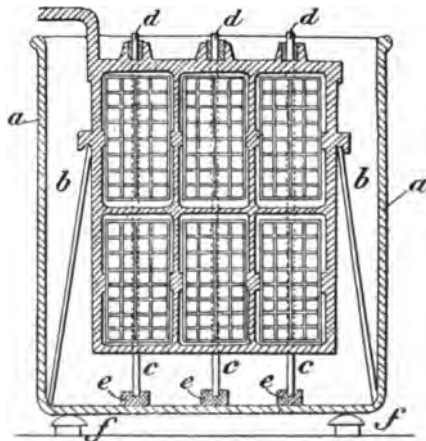


FIG. 314. — Élément l'Étampé.

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous les constantes relatives à deux éléments à poste fixe, l'un monté dans un bac en verre et l'autre dans un bac en bois imprégné, doublé de plomb.

Nature du bac	Type numéro	
	B8 verre	C25 bois doublé de plomb
Nombre de plaques	5 (+) et 6 (-)	17 (+) et 18 (-)
Nombre de grilles unitaires positives.	20	102
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :		
Longueur.....	350	730
Largeur	235	400
Hauteur	370	390
Poids total des électrodes, en kilogr.	21,80	90,2
— — de l'élément, sans acide, en kilogrammes.....	49	200
Poids d'acide (en supposant la con- centration 25° B.), en kilogr.....	21,8	87,1
Poids total de l'élément, acide com- pris, en kilogrammes.....	70,8	287,1
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
3 heures.....	160	816
5 —	200	1.020
10 —	260	1.326
Intensité maxima du courant de charge, en ampères.....	30	153

Pour l'allumage des moteurs de voitures automobiles, le montage des plaques s'effectue dans des bacs en celluloïd. Voici quelles sont les constantes d'un élément de ce type :

Nature du bac	Type numéro
	AA4 celluloïd
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Hauteur (bornes comprises).....	205
Longueur	97
Largeur.....	80
Poids de l'élément (acide non compris), en kilogrammes...	3,42
Capacité, en ampères-heures	60
Intensité maxima du courant de charge, en ampères.....	6

Accumulateurs Tribelhorn. — Ces accumulateurs, qui peuvent être construits genre Planté ou genre Faure, sont à électrodes bipo-

lares. Ainsi que nous l'avons vu, alors que les accumulateurs ordinaires se composent de différentes parties bien distinctes : bac, électrodes positives, électrodes négatives, connexions, que l'on doit assembler d'une certaine façon pour obtenir un élément, les accumulateurs Tribelhorn sont constitués d'une pièce unique obtenue de coulée, et qui est tout à la fois électrode positive, électrode négative, bac et connexion.

Ces éléments ont fait leur apparition à l'Exposition universelle de 1900. Cependant nous avons vu que l'idée n'en était pas nouvelle.

La Société suisse des Accumulateurs Tribelhorn, de Zurich, présentait à l'Exposition de 1900¹ deux types différents de batteries de ce système. Ces deux types diffèrent par la façon de rapporter la matière active : dans l'un, elle est empâtée directement sur chacun des côtés de la cuvette qui forme électrode double ; dans l'autre, on utilise des électrodes en forme de bandes que l'on fixe intérieurement et extérieurement à la cuvette².

1° *Accumulateurs type B.* — Dans ce dernier cas, on peut employer tous les systèmes connus d'électrodes. Chaque électrode double affecte la forme d'une cuvette carrée évasée *b* (fig. 315 et 316), dont le fond *a* n'est pas uni, mais présente des sinuosités ; des petites plaquettes *q*, *r*, en forme de bandes, sont fixées aux parties saillantes de la cuvette. Intérieurement, on place les positives *q*, et extérieurement en dessous, les négatives *r*. D'après cette disposition, il se forme sous chaque plaquette positive un espace *m* où vient se recueillir la matière qui se détache des plaques ; en outre, au-dessus

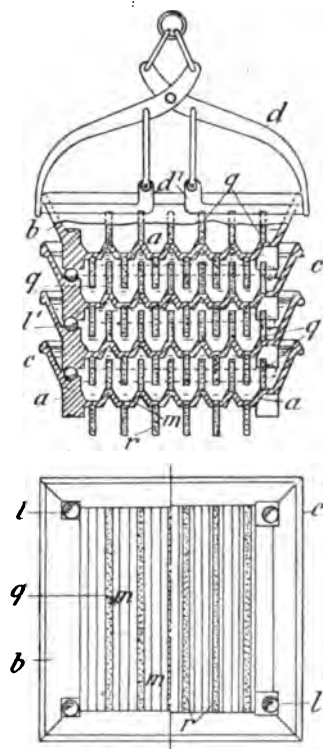


FIG. 315 et 316. — Accumulateur Tribelhorn, type B.

1. *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 110.

2. Brevet allemand 100776.

de chaque plaquette négative se trouve un espace pour le dégagement des gaz.

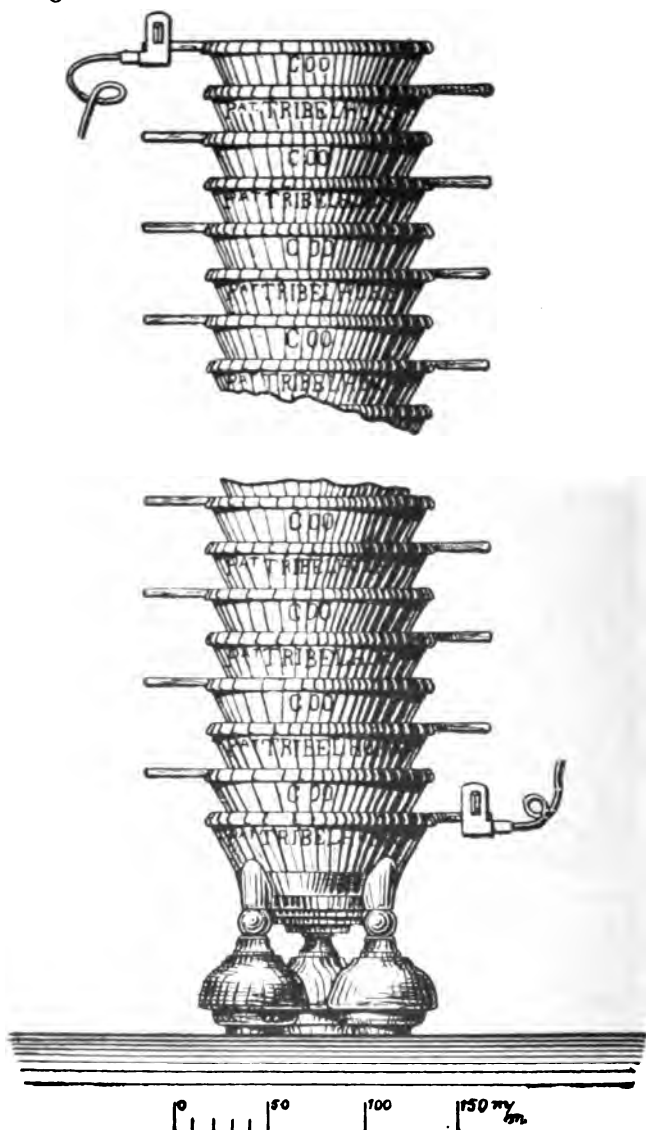


FIG. 317. — Batterie Tribelhorn.

Les cuvettes sont emboîtées les unes dans les autres, et isolées entre elles par des billes de verre *l'* qui reposent dans des cavités spéciales et assurent à chaque cuvette une position fixe et telle que

les plaquettes de l'une sont bien parallèles aux plaquettes de polarité contraire de la suivante.

Le montage des grosses pièces est effectué mécaniquement à l'aide de pinces élévatrices spéciales *d*. Le nombre de cuvettes à

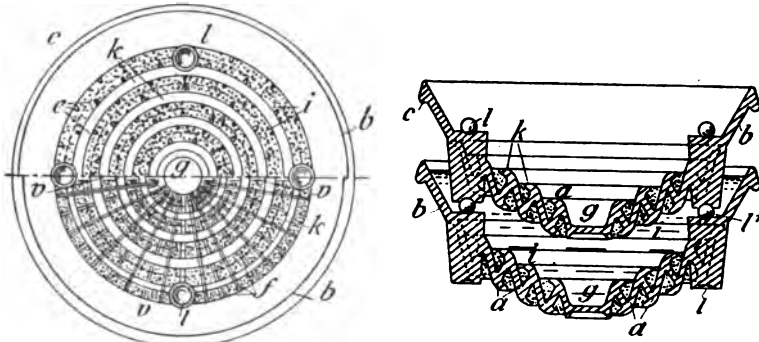


Fig. 318 et 319. — Accumulateur Tribelhorn, type G.

superposer dépend de la tension à obtenir. Dans une colonne, on devra évidemment compter autant d'éléments en tension qu'il y a de cuvettes moins une.

Généralement, le montage d'une batterie de 110 volts se fait en

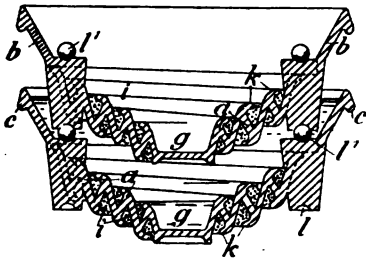


Fig. 320.
Accumulateur Tribelhorn, type D.

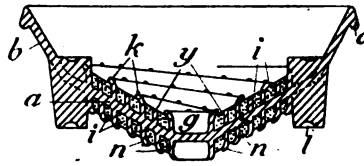


Fig. 321.
Accumulateur Tribelhorn, type A.

deux colonnes réunies en tension. Les prises de courant se font aux cuvettes supérieure et inférieure. La figure 317 montre l'aspect d'une batterie montée.

2° *Accumulateurs types A, C, D, E.* — Dans ces différents types, les parois mêmes des cuvettes sont garnies de matière active. La forme est tronconique, et on a ménagé au fond un espace *g* où se rassemblent les boues de peroxyde.

Différentes constructions sont employées pour retenir la matière

active. La plus usitée est celle des types C (Voir *fig. 318* et *319*, élévation et plan) et D (*fig. 320*). Ici les parois de la cuvette ont une section en forme de zigzag, de telle sorte que, vues en plan, elles présentent une série de canaux concentriques (*fig. 318*) ou en spirale, dans lesquels on introduit la matière active. Les arêtes intérieures et extérieures de ces canaux sont recourbées de façon à mieux enchâsser la

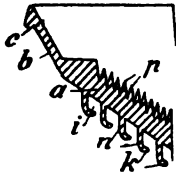


FIG. 322.
Élément à décharge rapide.

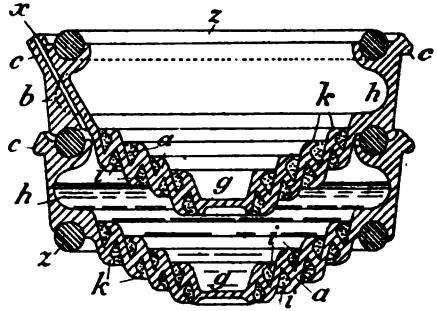


FIG. 323.
Accumulateur Tribelhorn, type transportable.

matière; du côté des positives, on fait la courbure moins prononcée, pour permettre la libre dilatation du peroxyde et éviter les déformations.

Le type A (*fig. 321*) est identique aux précédents; seulement la paroi possède une âme unie *a*, qui est munie de nervures concentriques formant les canaux qu'on empâte.

Pour les décharges rapides, enfin, le type représenté en figure 322 a été construit: le côté négatif est semblable à celui du type précédent; quant au côté positif, il est formé d'un grand nombre de petites nervures fines présentant une grande surface et qu'on peut peroxyder par formation Planté.

Pour les batteries transportables, on a imaginé des types spéciaux. La figure 323 représente de tels éléments. Elle montre les précautions spéciales qu'on a prises pour assurer l'étanchéité, chaque cuvette possédant dans ses parois un canal *x* pour le remplissage et le dégagement des gaz.

Toutes ces différentes formes de cuvettes sont obtenues par coulée ou par compression¹.

Les accumulateurs de ce type ont sur les accumulateurs ordinaires l'avantage de ne pas nécessiter de bacs (bois plombé, verre, ébonite, etc.), ni de connexions, ce qui diminue évidemment d'autant

1. Brevet allemand 105568.

le prix d'achat et les frais d'entretien dus au bris des récipients.

Le montage est simple et rapide. La disposition en colonne entraîne, d'autre part, une économie d'encombrement. L'isolement de la batterie avec la terre peut être facilement assuré.

D'après le constructeur, l'économie d'encombrement pourrait atteindre 50 et même 75 0/0 dans certains cas, et il suffirait de deux à trois heures pour effectuer le démontage et le montage d'une batterie de 100 volts et 120 ampères-heures, y compris le remplissage et la jonction des câbles.

En revanche, ces accumulateurs ont les inconvénients suivants : Le poids total est plus élevé par suite de la construction massive des cuvettes en plomb¹. Au point de vue de l'entretien, il est plus difficile de surveiller ici chaque élément ainsi que d'examiner et de renouveler l'électrolyte. Pour visiter une cuvette, il faut démonter toute la série de la colonne qui se trouve au-dessus de cette cuvette et immobiliser la batterie. Enfin les difficultés de construction, lorsqu'il s'agit de faire de grandes cuvettes, limitent aux petites et aux moyennes batteries l'emploi des éléments de ce système.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni les principales constantes relatives au plus petit type et à un des plus gros types de la Société française des Accumulateurs Tribelhorn, de Marseille.

	Type	
	Micro	A-6
Diamètre d'une colonne, en millimètres.....	100	650
Encombrement d'une batterie de 110 volts, en millimètres (y compris les intervalles entre les trois colonnes pour le gros type) :		
Longueur.....	600	3.500
Largeur.....	200	1.000
Hauteur.....	600	1.600
Poids approximatif d'un élément, en kilogr.....		
Sans acide, avec emballage.....	1	65
Acide par élément, à 22° B.....	0,059	12,39
Total.....	1,059	77,39
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....	2,6	250
7 —.....	2,3	225
5 —.....	2,0	200
3 —.....	1,5	159
Intensité maxima de charge, en ampères.....	0,4	40

1. D'après le constructeur, cet excédent ne dépasserait pas 10 à 20 0/0, même pour les grandes batteries.

Ces accumulateurs sont également fabriqués en Suisse, à Zurich et Olten, par l' « Accumulatorenwerke Tribelhorn A. G. ».

Accumulateurs Valls. — Accumulateurs Chalmeton. — La maison Valls, puis la maison Chalmeton ont construit successivement les

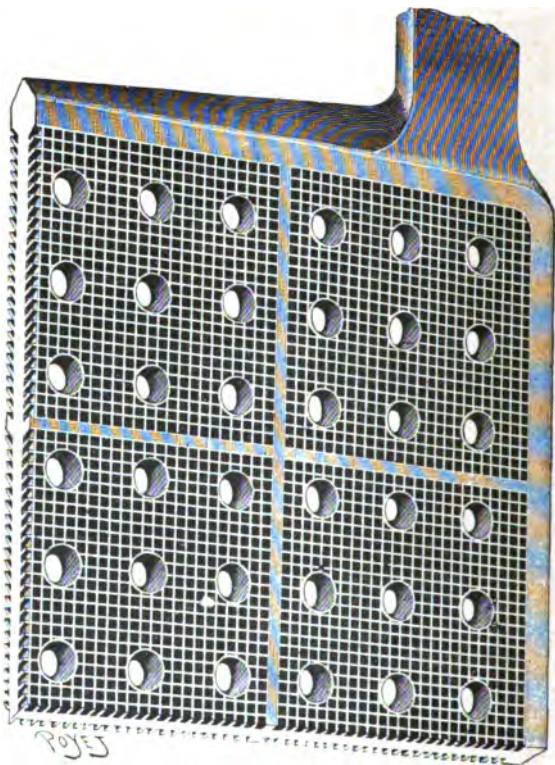


FIG. 324. — Positive Valls.

mêmes plaques du type mixte à augets pour les positives et du type à grille empâtée pour les négatives.

La plaque positive, représentée en figure 324, est coulée en plomb doux, puis empâtée. Le support est constitué par une plaque de plomb assez épaisse portant, sur ses deux faces et dans les deux sens, une série de rainures très rapprochées ; les rainures horizontales sont inclinées en forme d'augets ; les rainures verticales sont perpendiculaires à l'âme de la plaque. Ces rainures viennent se rencontrer en

quinconce sur les faces opposées de l'électrode. Des nervures assez épaisses et disposées dans les deux sens viennent, en outre, consolider la plaque. Celle-ci porte un certain nombre de perforations destinées à éviter en partie la déformation de l'électrode quand le plomb se peroxyde.

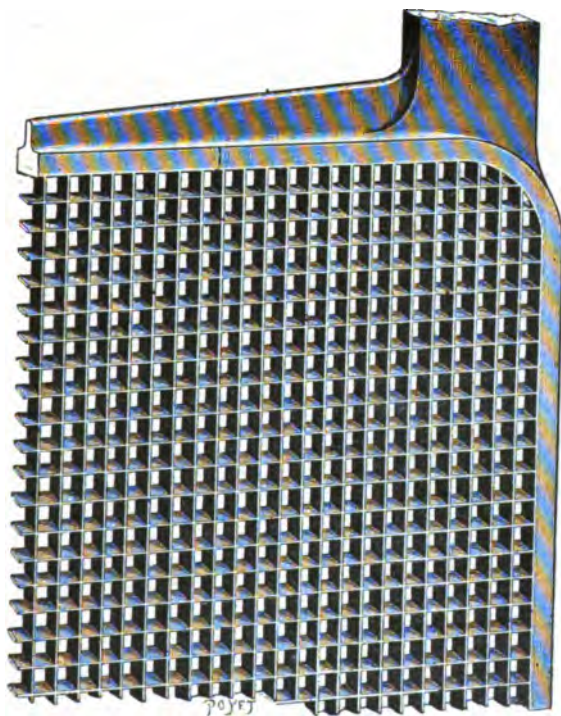


FIG. 325. — Négative Valls.

L'empâtage est comprimé dans toutes les cavités ainsi que dans les perforations de la plaque.

L'électrode négative, représentée en figure 325, est une grille en plomb antimonieux dans laquelle les nervures très nombreuses dans les deux sens ne possèdent presque pas de dépouille, de sorte que les pastilles de matière remplissant les alvéoles ont sensiblement la forme de petits cubes.

Ces plaques, surtout employées dans les applications à poste fixe, sont montées d'une façon un peu spéciale. La figure 326 représente le montage avec bac en verre : les électrodes positives et négatives

sont munies de queues de suspension venant reposer sur des pièces en plomb antimonieux appelées collecteurs-pôle.

Ces pièces portent une série d'encoches étroites, dans lesquelles les queues des électrodes de même polarité sont soudées, et une

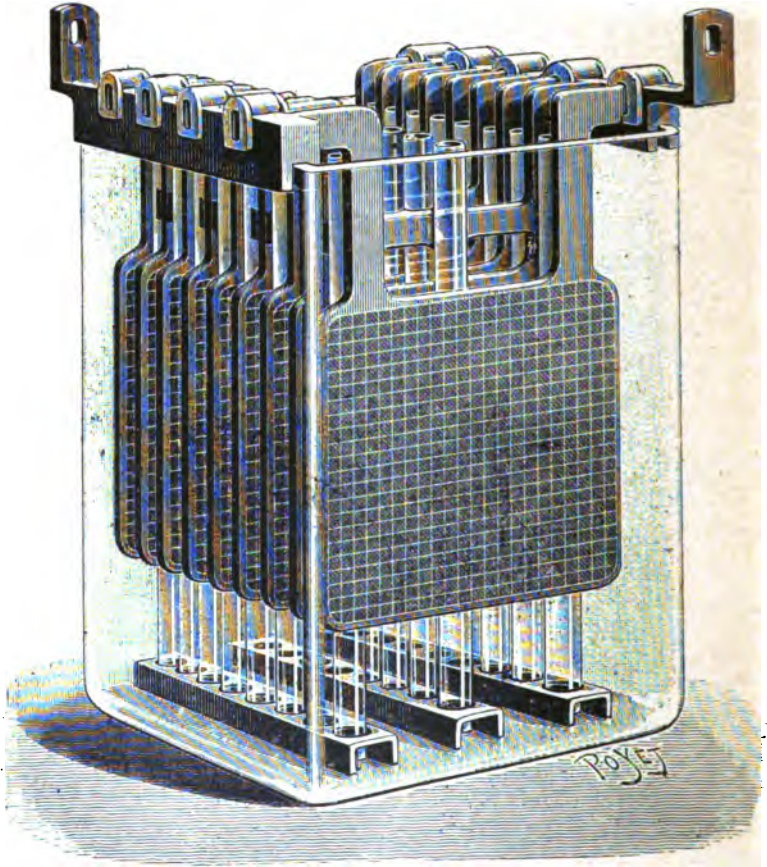


FIG. 325. — Élément Valls.

série d'encoches plus larges qui reçoivent des isolateurs en porcelaine ayant la forme indiquée par la figure.

Ces isolateurs supportent les queues des électrodes de polarité contraire à celles qui sont soudées dans les encoches étroites.

Les collecteurs-pôle sont munis à leur base d'une rainure que vient emboîter le bord supérieur du bac en verre.

Les électrodes négatives portent des queues de suspension simple.

Les électrodes positives sont, comme le représente la figure 326, sou-
dées en plusieurs points (trois dans ce cas) à une barrette horizon-
tale en plomb antimonieux. C'est cette barre qui porte les deux
queues de suspension de l'électrode. Cette barre est munie, en outre,
de projections formant des rainures dans lesquelles on place les
tubes de verre qui maintiennent l'écartement des plaques et qui
viennent reposer dans les trous de supports spéciaux disposés au
fond du bac.

Pour les gros éléments, lorsqu'on fait usage de bacs en bois
imprégné doublé de plomb, le montage est le même; mais les collec-
teurs-pôle, au lieu de reposer directement sur les bords du bac, y
reposent par l'intermédiaire d'une lame de verre placée sur le bord
du bac.

Dans le tableau suivant nous avons résumé les principales cons-
tantes de deux éléments à poste fixe.

	Type de l'élément	
	A 8 verre	A 15 bois plombé
Nature du bac.....		
Dimensions extérieures de l'élé- ment, en millimètres :		
Hauteur.....	350	570
Largeur.....	260	530
Longueur.....	360	520
Poids, en kilogrammes :		
Des électrodes.....	39	215
De l'acide à 20° B.....	19,7	104,4
Total de l'élément.....	69,7	384,4
Capacité, en ampères-heures, aux différents régimes :		
9 heures.....	261	1.305
6 —	210	1.140
3 —	174	900
Intensité normale de charge, en ampères.....	29	145

Pour les éléments d'automobiles (types légers et très légers), les
positives sont du même type que les négatives à poste fixe. Afin de
retarder la chute de matière, on place une lame mince d'ébonite per-
forée sur chaque plaque. On met en outre, entre les plaques, des
séparateurs en ébonite perforée et ondulée pour maintenir l'écarte-
ment.

Les bacs et leurs couvercles sont en ébonite. Le tableau suivant

donne les caractéristiques principales d'un élément du type très léger.

Nombre de plaques	13
Dimensions des plaques en millim. :	
Largeur	145
Hauteur	145
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Longueur	160
Largeur	75
Hauteur	220
Poids, en kilogrammes :	
Des électrodes	5,2
Du liquide et du récipient	2,3
Total de l'élément	8,0
Capacité, en ampères-heures, au régime de 5 ^h 30	85

Accumulateurs de Khotinsky. — Accumulateurs Pulvis : Compagnie française pour la Pulvérisation des métaux, Compagnie générale d'Électricité. — Ces Sociétés ont successivement construit une plaque du type mixte, en plomb doux empâté. Le quadrillage en plomb doux est obtenu par le procédé de Khotinsky¹, qui consiste à forcer du plomb rendu mou par l'action de la chaleur à passer au travers d'une matrice ayant la forme que l'on désire. C'est un procédé analogue à celui qui est employé dans la fabrication des tuyaux en plomb.

A cet effet, on emploie une presse hydraulique qui comprime le plomb à environ 2.400 kilogrammes par centimètre carré.

Une électrode est constituée d'un certain nombre de rubans indépendants placés dans le sens horizontal et réunis à leurs deux extrémités par des barrettes coulées directement dans un moule sur ces extrémités. Entre chaque ruban, on laisse, dans le sens vertical, un jeu de quelques millimètres pour permettre la dilatation dans ce sens.

Chaque ruban est composé d'une âme pourvue sur ses deux faces de nervures longitudinales par rapport au ruban et qui, par conséquent, sont disposées dans le sens de la largeur de la plaque. Les nervures ont une forme différente suivant les applications. En général la forme de nervures en queue d'aronde représentée en figure 328 est réservée pour les négatives ; pour les positives, on emploie de

1. Brevet français 170514, du 6 août 1885.

préférence la forme représentée en figure 327, avec nervures à section trapézoïdale.

L'empâtage employé ici est un peu spécial. On se sert à cet effet d'un mélange de poudre de plomb et de pierre ponce. La poudre de plomb excessivement fine est obtenue par le procédé suivant : le



FIG. 327 et 328. — Profils de plaques Pulvis.

plomb amené à l'état de fusion est conduit dans un ajutage métallique au travers duquel il s'écoule en un jet extrêmement fin. Il est

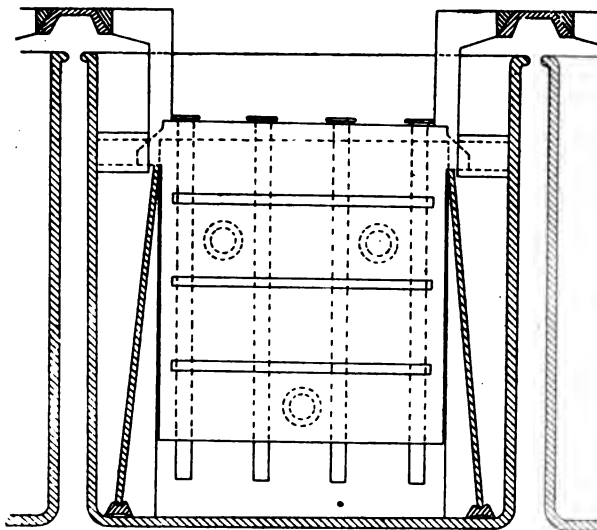


FIG. 329. — Élément Pulvis en élévation.

violemment brisé à sa sortie par un jet d'air chaud et comprimé qui le réduit à l'état de poussière. Ces poussières se déposent dans une série de chambres, puis sont enfin reprises et conservées dans des caisses hermétiquement closes, de façon à éviter toute oxydation jusqu'au moment du mélange avec la pierre ponce. C'est ce mélange qui, malaxé à sec, puis imbibé d'eau, sert à garnir les plaques.

Le montage des éléments à poste fixe se fait comme l'indiquent les figures 329 et 330, qui se rapportent, la première à une coupe en élévation et la seconde à une coupe en plan. Les plaques sont sus-

pendues par des crochets qu'elles portent à la partie supérieure ¹ sur des dalles en verre qui sont inclinées et reposent dans les rainures de deux châssis en plomb. L'écartement des plaques est assuré par des tubes de verre portant à la partie supérieure un épaulement qui les soutient sur deux plaques voisines. Les petits éléments sont mon-

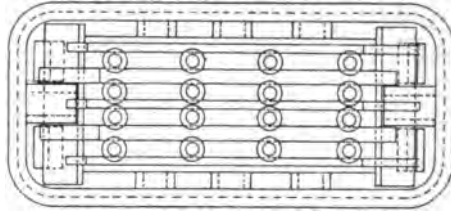


FIG. 330. — Coupe en plan d'un élément Pulvis.

tés avec bacs en verre ; pour les plus gros, on se sert de bacs en bois doublé de plomb.

Les principales constantes relatives à deux éléments à poste fixe de la Compagnie générale d'Électricité sont les suivantes :

	Type de l'élément	
	L 9 verre	P 19 bois plombé
Nature du bac.....		
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :		
Longueur.....	259	545
Largeur.....	370	560
Hauteur.....	390	510
Poids, en kilogrammes :		
De l'élément emballé.....	63	280
De l'acide à 24° B.....	26,4	120
Total.....	89,4	400
Capacités en ampères-heures aux différents régimes :		
10 heures.....	300	1.350
8 —	275	1.236
6 —	245	1.102
4 —	210	944
3 —	185	832
2 —	160	720
1 —	130	584
Intensité normale de charge, en ampères.....	46	206

1. La Compagnie Française pour la Pulvérisation des métaux plaçait ces crochets à peu près aux deux tiers de la hauteur des plaques, tandis que la Compagnie générale d'Électricité les dispose à la partie supérieure.

Accumulateurs B. G. S. (Société des Voitures électriques et Accumulateurs, système B. G. S.). — Ces éléments sont spécialement destinés aux automobiles électriques. Les plaques sont du type à oxydes rapportés. Les positives et les négatives sont semblables; elles ne diffèrent que par l'épaisseur. Elles sont constituées par une grille en plomb antimonieux et en deux parties rapportées, la section des barreaux assemblés formant deux triangles réunis au sommet. Les alvéoles sont en forme de grands losanges (20 millimètres sur 20 millimètres environ); on les empâte de matière active, puis on perce chacun d'eux de neuf trous de 1 millimètre de diamètre.

La figure 331, qui représente un élément monté, avec partie du bac enlevée, montre l'aspect de ces plaques.

Les positives ont ordinairement 4 millimètres d'épaisseur, et les négatives, 3 millimètres.

Le montage est effectué dans un bac en ébonite; les plaques reposent sur deux tasseaux en même matière ayant 15 millimètres de hauteur. Les séparateurs sont des feuilles d'ébonite perforée munies de chaque côté de quatre nervures verticales. Le bac est fermé par un couvercle en deux pièces se montant et se démontant facilement. Les plaques de même polarité sont réunies par soudure à une barrette de plomb qui porte le téton de prise de courant; celui-ci, entouré d'une bague de caoutchouc, traverse le couvercle. Les connexions d'élément à élément sont soudées ou bien réunies par un serre-file afin de faciliter le démontage.

D'après des indications fournies en 1900¹, les principales cons-

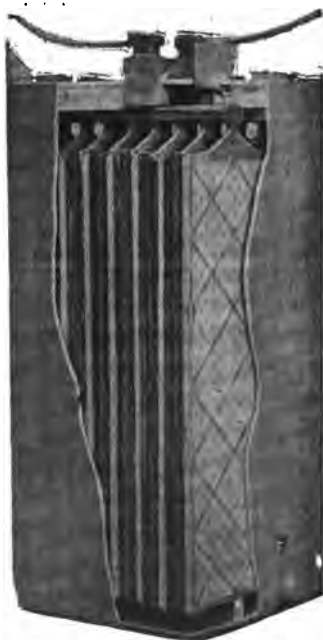


FIG. 331. — Élément B. G. S.

1. *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 423; 15 décembre 1900.

tantes relatives à un élément pour automobiles seraient les suivantes :

	Type d'élément V 29
Nombre de plaques.	29
Dimensions d'encombrement, en millimètres con- nexions comprises) :	
Longueur.	207
Largeur.	112
Hauteur.	290
Poids de plaques, en kilogrammes.	11,31
— total de l'élément en kilogrammes.	16,90
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes:	
10 heures.	260
5 —	230
3 —	202

Un élément pour inflammation des moteurs a comme caractéristiques :

	Type d'élément A 11
Nombre de plaques.	11
Dimensions d'encombrement en millimètres (con- nexions comprises) :	
Longueur.	110
Largeur.	78
Hauteur.	170
Poids total de l'élément, en kilogrammes.	3,275
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes:	
166 heures.	83
10 —	47
5 —	41
3 —	36

**Accumulateurs Julien (Société Puissance et Lumière, Société l'Élec-
trique de Bruxelles).** — Les premières plaques Julien étaient du type à oxydes rapportés. Le support en plomb inoxydable (alliage contenant 93 0/0 de plomb, 3,5 0/0 d'antimoine et 1,5 0/0 de mercure) était constitué par une grille à barreaux triangulaires. On donnait aux nervures horizontales une petite concavité, de sorte que les alvéoles avaient la forme d'augets, dans lesquels on logeait la matière active; chaque pastille de matière active était perforée d'un trou au centre.

Pour les applications à la traction, les deux sociétés ci-dessus construisent le système dénommé « monobloc »¹.

Dans ce système, l'électrode positive est du type à grande surface et constituée par la superposition des feuilles de plomb ondulées (Voir *fig.* 332 et 333), dont les ondulations se croisent de manière à ménager entre elles l'intervalle nécessaire à la circulation de l'électrolyte.

Ces feuilles ont 0^{mm},5 à 0^{mm},75 d'épaisseur ; la hauteur des ondu-

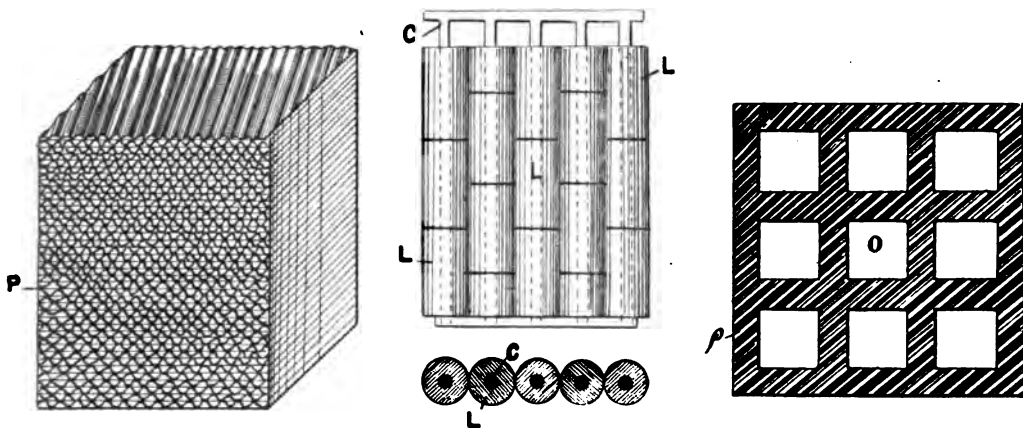


FIG. 332, 333, 334 et 335. — Électrodes de l'accumulateur Monobloc.

lations est de 2 millimètres et leur distance de 4 millimètres. Elles sont découpées comme l'indique la figure 335, puis soudées par leurs bords de façon à former un bloc. La formation de cette électrode peut être accélérée en trempant préalablement les feuilles dans une pâte fluide de peroxyde provenant de vieilles plaques.

Les plaques négatives sont constituées par les cylindres creux L (*fig.* 333 et 334) en litharge coulée, dans lesquels les conducteurs C sont entrés à frottement. Chacun des cylindres négatifs vient se loger dans un des compartiments O du bloc positif. Des séparateurs cylindriques en ébonite ondulée et perforée sont placés dans les intervalles.

La surface active positive peut atteindre environ 43 décimètres carrés par kilogramme de bloc positif. La surface négative est environ le 1/16 de celle-ci.

1. Brevet anglais 21956, du 3 octobre 1896 ; — Accumulateur Julien.

Voici quelques constantes relatives à un élément de ce système ¹ :

Dimensions extérieures du bloc positif, en mm :		
Hauteur.		240
Longueur.		176
Largeur.		142
Nombre de feuilles superposées.		120
Nombre de cylindres négatifs.	$4 \times 5 =$	20
Poids en kilogrammes du bloc positif.		11,2
— — des cylindres négatifs.		6,185
— — du bac en ébonite.		1,20
— — total de l'élément.		25
Capacité, en ampères-heures, au régime de 75 amp.		206,9

Pour le montage, le bloc positif repose directement sur le fond du bac en ébonite; les cylindres négatifs, réunis par soudure à une barrette en plomb qui porte la prise de courant, reposent sur le fond par l'intermédiaire de pieds isolants.

Accumulateurs Aigle (Compagnie française de l'Accumulateur Aigle). — Les plaques de ces éléments sont du type à grille empâtée. La plaque J, de 198 millimètres de hauteur, 85 millimètres de largeur et 3 millimètres d'épaisseur, possède un quadrillage à douze alvéoles rectangulaires, chaque alvéole étant lui-même divisé en trois parties par de petites barrettes destinées à maintenir la matière active. Les poids respectifs de quadrillage et de matière active sont donnés par les valeurs suivantes :

	Plaque positive	Plaque négative
Poids de la grille.	170 grammes	170 grammes
Poids de matière active empâtée.	160 —	185 —
Poids total de la plaque.	330 —	355 —

La matière active est introduite à l'état de poudre sèche.

On comprime hydrauliquement, ce qui a pour effet d'appliquer en même temps sur la matière active un certain nombre de saillies qui forment ainsi des crochets retenant cette matière.

Les plaques du type Ca sont d'une construction semblable, mais les alvéoles sont plus petits. La plaque, de 194 millimètres de hauteur, 108 millimètres de largeur et 3^{mm,5} d'épaisseur, possède vingt-huit alvéoles.

1. D'après Zacharias, *Die Akkumulatoren*, p. 55.

Les poids respectifs de grille et de matière active sont les suivants :

	Plaque positive	Plaque négative
Poids de la grille.	238 grammes	238 grammes
Poids de matière empâtée.	263 —	292 —
Poids total de la plaque.	501 —	530 —

Ces deux types de plaques sont employés dans les applications de traction.

Pour les éléments à poste fixe, on fait usage¹ de plaques positives possédant une âme striée ayant sur ses faces des saillies convenablement espacées. Les intervalles sont remplis de matière et on comprime de façon à rabattre ces saillies sur la matière. Les plaques négatives, de dimensions 220 millimètres de hauteur, 180 millimètres de largeur et 6 millimètres d'épaisseur, pèsent 1.735 grammes.

Elles sont constituées, comme les plaques de traction, à l'aide de grilles remplies de matière active à la presse hydraulique. Les positives, de mêmes dimensions que les négatives, mais d'épaisseur 10 millimètres, ont les poids suivants :

Quadrillage à âme en plomb doux.	2.500 grammes
Matière active.	600 —
Poids total.	3.100 —

Les éléments pour automobiles sont montés avec bacs en ébonite ; les plaques, reposant sur des tasseaux, sont reliées entre elles par soudure à des barrettes en plomb. Les séparateurs sont en ébonite perforée ; ils sont munis de nervures verticales sur les deux faces. Les valeurs suivantes montrent les principales caractéristiques des éléments les plus employés pour les automobiles.

	Type de l'élément
	J 14
Dimensions extérieures de l'élément, en mm :	—
Longueur.	218
Largeur.	97
Hauteur (connexions comprises).	320
Poids total de l'élément, en kilogrammes.	15,0
Capacité, en ampères-heures, au régime de 5 heures.	180

Accumulateurs Mouterde. — Ces accumulateurs, dont les plaques sont du type à oxydes rapportés, se distinguent principalement par

1. Brevet français 307573, du 29 janvier 1901.

la disposition concentrique des électrodes et par le montage de celles-ci.

Chaque électrode est constituée par un cylindre armé de nervures sur une face seulement. Pour les plaques positives, ces nervures occupent la surface interne du cylindre, tandis qu'elles occupent la surface externe dans le cylindre négatif. La forme des nervures est également différente dans les deux cas : les nervures de l'électrode négative ont une section en forme de T, de façon à retenir la matière active dans des alvéoles en queue d'aronde ; les nervures du cylindre positif ont, au contraire, une section trapézoïdale avec la petite base à la surface. La matière active est empâtée dans les alvéoles ainsi établis et forme une série de bagues ou d'anneaux superposés verticalement.

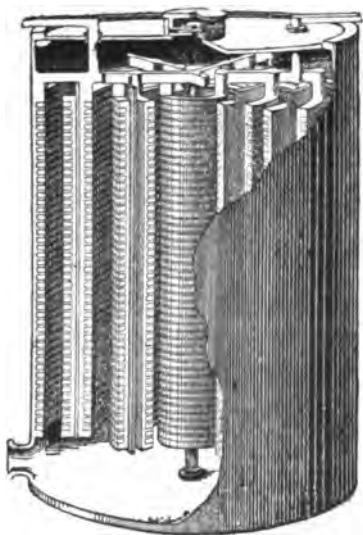


FIG. 336. — Accumulateur Moutierde.

d'adhérence de la matière par l'effet du foisonnement.

Le montage d'un élément est effectué comme le représente la figure 336. C'est le plus grand cylindre positif qui sert en même temps de bac. Dans le montage concentrique des électrodes, on dispose un cylindre positif à l'intérieur du cylindre négatif suivant, en intercalant entre eux un manchon ou fourreau en matière isolante et inattaquable à l'acide. Les différents cylindres de même polarité étant reliés entre eux par des barrettes de connexion en plomb, on obtient ainsi un ensemble rigide.

On remarque sur l'élément de la figure 336 un trou de vidange à la partie inférieure ; cet orifice permet de vider l'appareil pour le laver et enlever le dépôt de matière sans démonter les plaques. Un couvercle en matière transparente empêche les projections d'acide, tout en laissant passer les gaz.

Les principales constantes de deux éléments à poste fixe sont données par le tableau suivant :

	Type de l'élément.	
	n° 10	n° 20
Diamètre extérieur, en millimètres.....	260	458
Hauteur des cylindres, en millimètres...	300	560
Poids des électrodes, en kilogrammes ...	36,7	19½
— de l'acide à 25° B., en kilogrammes.	13,3	77,4
— total, en kilogrammes	50	271,4
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....	250	1.250
5 —	213	1.063
4 —	197	988
Intensité de charge, en ampères	41,7	208

Accumulateurs de la Société Gramme. — Depuis trois ans cette Société possède un atelier spécial de fabrication des accumulateurs.

1° *Plaques.* — Les plaques à poste fixe sont construites de dimensions 100×100 à 400×400.

Les plaques positives, à partir de 150 millimètres, sont du type mixte. Elles sont constituées par un quadrillage coulé en plomb pur et muni de nervures horizontales profondes; chaque rainure a comme profondeur $\frac{1}{3}$ de l'épaisseur de la plaque, soit 3 à 5 millimètres suivant les plaques, et 0^{mm},8 de largeur. Ces plaques sont empâtées de matière active.

Les plaques positives de dimensions 100×100 sont du type Faure. Comme les négatives de toutes dimensions, elles sont constituées par une grille en plomb antimonieux possédant de petits alvéoles garnis de matière active.

Les plaques pour éléments de traction sont également du type Faure. Ce sont des grilles en plomb antimonieux, de 3^{mm},5 d'épais-

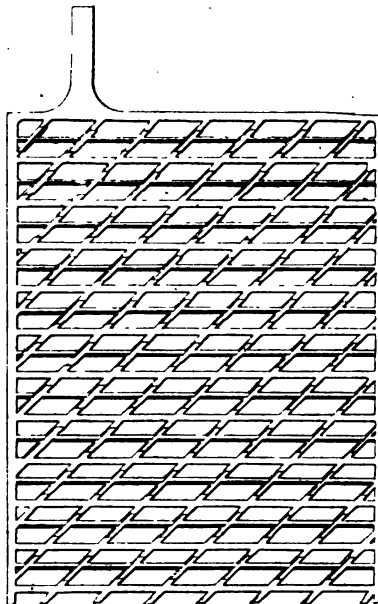


FIG. 337. — Plaque à grille Gramme.

seur, ayant la forme donnée par la figure 337. Les barreaux de cette grille sont triangulaires, la base du triangle étant située à la surface de la plaque. Cette grille est empâtée.

2° *Éléments*. — Dans les éléments à poste fixe, les plaques sont jumellées, et l'ensemble est posé sans aucun autre support sur les bords des bacs. Les plaques des éléments d'extrémités ou de réductions sont munies de longues queues en plomb que l'on réunit en faisceaux et sur lesquelles on soude à l'étain le câble de prise de courant.

Les plaques sont maintenues à leur écartement par des crochets en verre posés sur des baguettes en verre appuyées sur les bacs.

Avec ces éléments, on peut obtenir une capacité massique de 3,9 ampères-heures par kilogramme d'électrodes au régime de six heures, ou 2,2 ampères-heures au régime d'une heure.

Pour les éléments de traction, les bacs sont en ébonite et à fermeture étanche. On obtient comme capacité massique avec ces éléments 16,2 ampères-heures par kilogramme d'électrodes au régime de six heures.

Les plaques sont séparées entre elles par des plaques en ébonite perforée, munies de nervures.

Les éléments d'allumage sont montés avec les plaques 100 × 100, d'épaisseur 3 et 4 millimètres. Les bacs sont en ébonite ou en celluloïd ; les séparateurs sont en ébonite ondulée et perforée.

Accumulateurs Peyrusson. — L'élément se compose d'une seule positive et d'une seule négative, qui affectent la forme cylindrique et sont concentriques.

L'électrode positive est constituée par une tige centrale A (*fig.* 338 et 339), qui sert de connexion et autour de laquelle sont soudés de nombreux feuillets rayonnants, de 0^{mm},3 d'épaisseur. Ces feuillets sont encastrés dans des culots de plomb B et C en haut et en bas, de façon à former un bloc rigide.

Pour construire la négative, on prend une feuille en plomb de 0^{mm},3 d'épaisseur, qu'on plisse en éventail et qu'on roule ensuite en forme de cylindre. Les plis internes D, E, F, etc., possèdent des fentes afin de permettre la circulation du liquide. Deux couronnes massives, l'une à la partie supérieure, l'autre à la partie inférieure, donnent à la négative la rigidité nécessaire ; la couronne supérieure porte la prise de courant I.

Le vase cylindrique est en grès ou en verre. L'écartement des deux électrodes est maintenu par deux petites coupelles en porcelaine J, K, l'une placée à la partie supérieure, et l'autre, à la partie inférieure. Les deux électrodes reposent en outre sur des rondelles de caoutchouc, de manière à éviter les chocs. Le bac est fermé par un couvercle qui laisse passer les prises de courant.

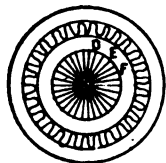
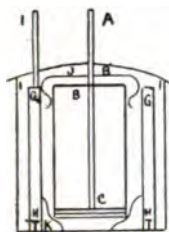


Fig. 338 et 339.
Accumulateur Peyrusson.

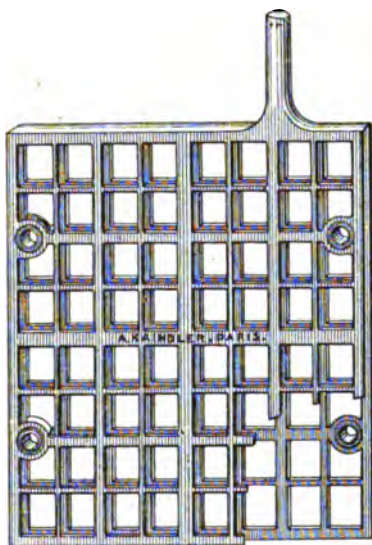


Fig. 340. — Plaque Phœbus.

Accumulateurs Phœbus (A. Kaindler, constructeur). — Ces accumulateurs ont leurs plaques à oxydes rapportés. Le support en plomb antimoné est représenté en figure 340. Il est composé de deux grilles parallèles dont l'écartement est maintenu constant au moyen d'entretoises passées dans des trous en nombre variable, suivant les dimensions des plaques. La matière active rapportée remplit ainsi les alvéoles des grilles et l'espace intermédiaire.

La figure 341 montre le mode de montage adopté pour les éléments à poste fixe. Le bac est en bois plombé; les plaques reposent sur des tasseaux isolants placés sur le fond du bac et qui sont munis d'un certain nombre de cannelures pour le logement des plaques. A la partie supérieure sont disposées deux traverses isolantes qui portent des rainures et guident les plaques en assurant leur écartement. Les tasseaux et les traverses supérieures sont reliés par des

cadres et des écrous en plomb antimoné. Les plaques de même polarité sont reliées entre elles par des boulons¹.

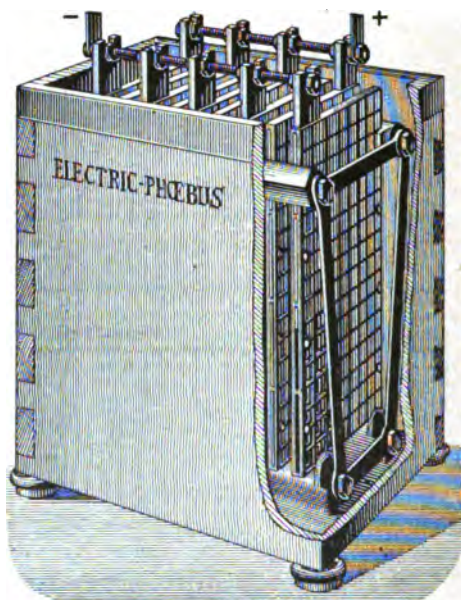


FIG. 341. — Accumulateur Phœbus.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni quelques constantes relatives à un élément pour automobiles.

	Type de l'élément B
Nombre de plaques.....	13
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Largeur.....	100
Hauteur.....	190
Dimensions des alvéoles, en millimètres.....	23 × 23
Poids, en kilogrammes, des électrodes	9,49
— — — — — total de l'élément	13,21
Capacité, en ampères-heures, au régime de 5 heures :	
Avec acide à 33° B. fin charge	131,1
— — — — — à 26° B. —	102,6

1. Dans une nouvelle fabrication, les plaques sont coulées d'une seule pièce et les deux grilles sont entretoisées par des traverses pleines venues de fonte qui divisent la hauteur de la plaque en sections égales. Quant aux connexions des plaques entre elles, elles se font actuellement par soudure à une barrette de plomb, pour les éléments à poste fixe.

Accumulateurs Peigne (Société électrique du Nord). — Les plaques positives appartiennent au type mixte. Elles sont constituées par la juxtaposition d'une série de lamelles en plomb doux coulé dont les deux faces sont creusées, comme le montre la figure 342, de cavités



FIG. 342. — Lamelle-Peigne.

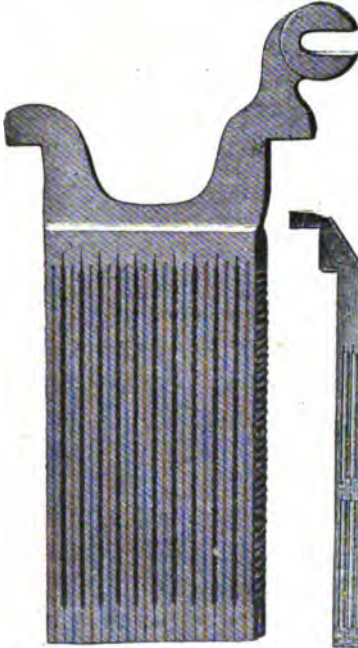


FIG. 343. — Positive Peigne, type A.

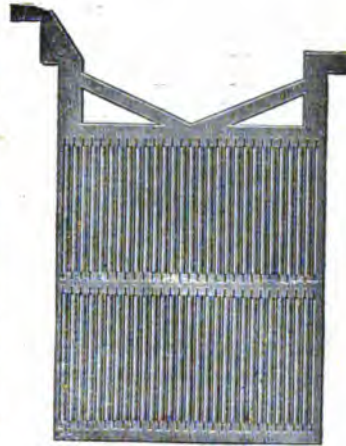


FIG. 344. — Positive Peigne, type B.

rectangulaires qui donnent à chaque lamelle l'aspect d'un double peigne. Ces lamelles sont empâtées, juxtaposées, puis assemblées à la partie supérieure, de façon que leur plus petite épaisseur se trouve dans le sens de la largeur de la plaque. La figure 343 montre l'aspect d'une positive du type A terminée.

Les plaques négatives sont de construction identique; seule la forme des cavités des lamelles est un peu modifiée.

Pour les plaques de plus grandes dimensions (type B), chaque plaque est formée par la superposition de deux rangées de lamelles soutenues par des entretoises, comme l'indique la figure 344.

Pour le montage des éléments, on emploie comme négatives extrêmes des plaques plus minces que les autres. Dans les bacs en

verre les plaques reposent, par les talons qu'elles portent à la partie supérieure, directement sur les bords de ces bacs. Les plaques de même polarité sont reliées entre elles par boulonnage.

Le tableau suivant résume quelques constantes¹ relatives à deux éléments de cette Société.

	Type de l'élément	
	A ₆	B ₆
Nombre de plaques.....	11	17
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Largeur.....	120	420
Hauteur.....	200	400
Épaisseur.....	20	15
Poids, en kilogrammes :		
D'une positive.....	2,90	13,60
— négative intermédiaire.....	2,84	13,60
— — extrême.....	1,50	8,70
De plaques dans l'élément.....	28,86	221,40
Surface totale active d'une positive, en dm ²	10	52
Capacité de l'élément, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....	150	1.200
5 —.....	125	1.000
3 —.....	99	780
Concentration de l'acide fin charge, en degrés B.....	26	26

Accumulateurs Barbier. — Les plaques de ces éléments, construits par la maison Gourd et Dubois, sont du type Faure.

Le support, en plomb antimonié, est formé par la réunion de deux cuvettes à arêtes très arrondies et dont les grandes faces sont garnies de pointes coniques venues de fonte avec elles. Ces cuvettes sont, en outre, percées de trous de 3^{mm},5 de diamètre environ, symétriquement disposés entre les pointes. Les cuvettes sont remplies de poudre de plomb très finement divisé, puis elles sont assemblées de telle sorte que les pointes d'un côté se présentent en face des trous du côté opposé. Cette disposition est nettement représentée par la figure 345, qui montre un élément à trois plaques en perspective et en coupe.

Les pointes pénètrent dans la masse de matière active et répartissent le courant. Après assemblage, les cuvettes sont soudées sur tout leur pourtour et on les munit d'une queue de prise de courant. La figure 346 représente une plaque terminée.

1. *Éclairage électrique*, t. XXIX, p. 219 ; 9 novembre 1901.

Dans le montage d'un élément (*fig. 345*), on fait reposer les plaques directement sur des tasseaux triangulaires placés au fond du bac et présentant des rainures dans lesquelles s'engagent les plaques. La réunion des plaques de même polarité se fait par soudure à une barrette en plomb.

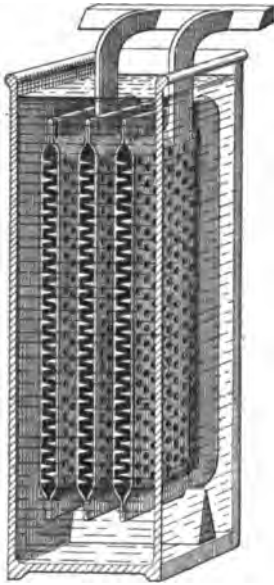


FIG. 345. — Élément Barbier.



FIG. 346. — Plaque Barbier.

Accumulateurs Fédot. — Ces éléments, présentés à l'exposition de la Société française de Physique, en 1902, sont du type Faure, à oxydes rapportés. Les plaques sont enveloppées soit d'une toile de plomb¹, soit d'un cloisonnement poreux².

1° *Accumulateurs avec enveloppe en toile de plomb ou d'alliage de plomb.* — Les électrodes de cet accumulateur sont enveloppées d'une chemise en toile de plomb ou d'alliage de plomb. Cette chemise est fixée aux deux faces de l'électrode à l'aide de rivets venus de fonte aux points de croisement des nervures de l'électrode.

Les figures 347 et 348 montrent la disposition employée: *a* est la grille munie sur ses deux faces de nervures *b*; les alvéoles *c* sont remplis de matière active *d*; *e* est la queue de prise de courant; la toile de plomb enveloppe *f* est fixée par des rivets *g* venus de

1. Brevet français 319528, du 12 mars 1902.

2. Brevet français 319529, du 12 mars 1902.

fonte et aussi sur les côtés, par des baguettes de serrage *k* assemblées par les rivets *g'*.

Les mailles de cette toile-enveloppe sont suffisamment faibles, en vue d'empêcher la désagrégation de la matière active.

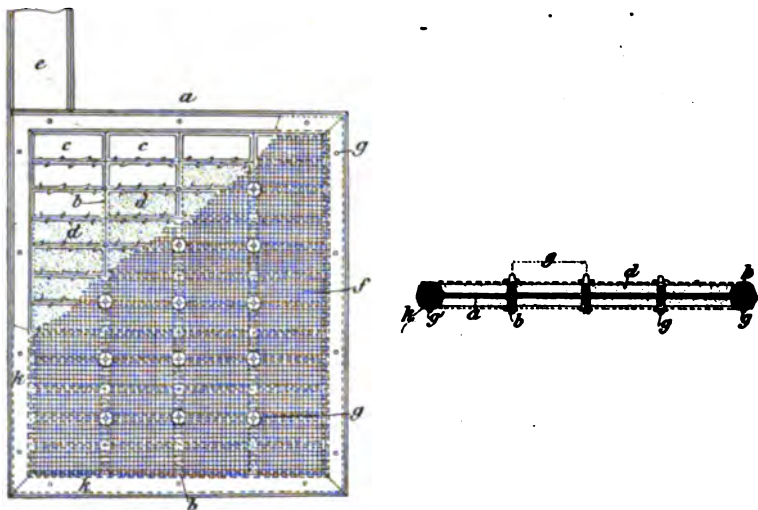


FIG. 347 et 348. — Plaque Fredet à enveloppe en toile de plomb.

D'une brochure publiée par l'auteur à l'occasion de l'exposition de la Société Française, nous extrayons les passages suivants relatifs à ces éléments :

TYPE DE L'ÉLÉMENT	POIDS TOTAL d'électrodes en kg	DURÉE de la DÉCHARGE en heures	INTENSITÉ en ampères	CAPACITÉ en ampères-heures	INTENSITÉ MASSIQUE en ampères par kg d'électrodes	CAPACITÉ MASSIQUE en amp.-heures par kg d'électrodes
7 plaques 180 × 140 mm.	8,5	16,5	10	166	1,17	19,5
		3	32	96	3,76	11,29
		1	66	66	7,76	7,76
		0,5	100	50	11,7	5,85
13 plaques 180 × 140 mm.	17	8	35	280	2,05	16,47
		5,5	43	237	2,52	13,91
		3,75	60	225	3,52	13,23
13 plaques 185 × 160 mm.	25	8	49	392	1,96	15,68
		4	85	340	3,4	13,6

2° *Accumulateurs à cloisons poreuses.* — Dans cet accumulateur, les électrodes sont séparées les unes des autres par des cloisons poreuses, très perméables aux liquides. Ces cloisons peuvent être en porcelaine des filtres, porcelaine d'amiante, toile d'amiante, etc. L'auteur emploie de préférence la porcelaine d'amiante.

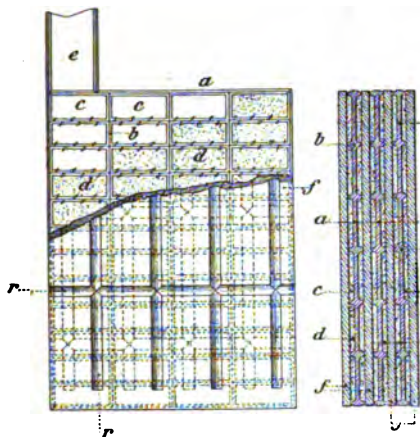


FIG. 349 et 350.
Plaque Fredet avec cloison poreuse.

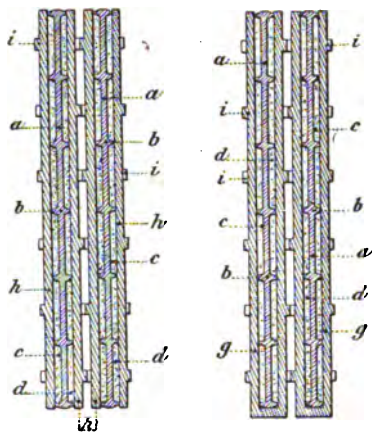


FIG. 351. — Mon-
tage avec pla-
ques poreuses.

FIG. 352. — Mon-
tage avec vases
poreux.

Les figures 349 et 350 se rapportent à une des dispositions employées : les plaques poreuses *f*, indépendantes les unes des autres, sont munies sur leurs deux faces de rainures verticales et horizontales *r*, de manière à faciliter la circulation du liquide ; elles sont appliquées exactement contre les faces des électrodes *a* garnies de matière active *d*.

On peut aussi monter chaque électrode *a* entre deux plaques poreuses indépendantes *h*, munies de nervures extérieures *i* (fig. 351), permettant d'obtenir une libre circulation entre deux parois poreuses voisines.

Dans une troisième disposition (fig. 352), chaque électrode *a* est insérée dans un vase poreux *g* à section rectangulaire, ouvert seulement à sa partie supérieure et perforé au besoin sur ses petites faces.

Les cloisons en porcelaine d'amiante, employées ici, absorbent environ 40 0/0 de leur poids d'électrolyte ; elles n'augmentent que très peu la résistance intérieure.

La brochure mentionnée ci-dessus donne les valeurs suivantes relatives à un élément de ce type.

TYPE DE L'ÉLÉMENT	POIDS TOTAL d'électrodes en kg	DURÉE de la DÉCHARGE en heures	INTENSITÉ en ampères	CAPACITÉ en ampères-heures	INTENSITÉ MASSIQUE en ampères par kg d'électrodes	CAPACITÉ MASSIQUE en amp.-heures par kg d'électrodes
13 plaques 180×140 mm.	18,5	24	12	288	0,64	15,56
		13	21	273	1,13	14,75
		4,75	47	223	2,54	12,06
		2,75	57	156,7	3,08	8,47

Accumulateurs L.-F. Lacroix¹. — L'âme des électrodes est constituée par un alliage non formable pendant que la surface est en plomb doux.

Les électrodes sont composées de fils bimétalliques de faible dia-

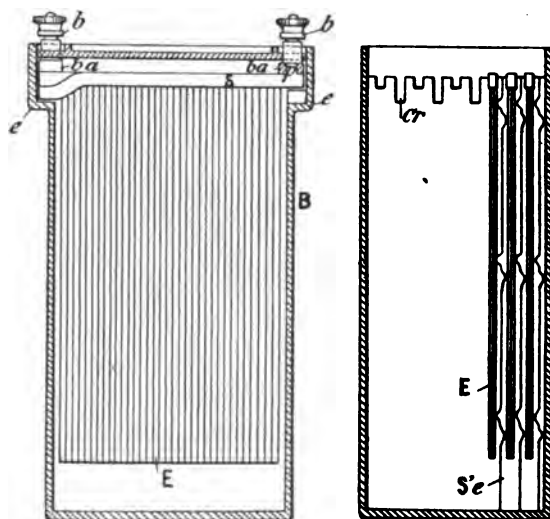


FIG. 353 et 354. — Accumulateur Lacroix.

mètre. Pour cela, on passe à la filière un alliage de plomb et d'antimoine. Quand le fil est de grosseur voulue, on le décape et on le plonge dans un bain d'alliage fusible à basse température (100

¹ Brevet français 299834, du 2 mai 1900.

à 120° C.). On le passe ensuite dans un tube de plomb pur à la presse à plomb. Pendant cette opération, l'alliage fusible entre en fusion et soude ainsi l'un à l'autre les deux métaux. Il n'y a plus ensuite qu'à étirer au diamètre demandé.

Pour les éléments de traction, l'âme non formable a un diamètre de 0^{mm},05 à 0^{mm},6; la couche de plomb doux extérieur a 0^{mm},2 d'épaisseur. L'élément de 120 ampères-heures possède neuf plaques (positives et négatives semblables), renfermant chacune 300 de ces fils ayant 200 millimètres de longueur, disposés sur trois rangs de cent et soudés à la soudure autogène à une barrette supérieure (*fig.* 353) en plomb antimonié. A l'extrémité inférieure, les fils sont soudés soit entre eux, soit à une barrette en plomb antimonié. Il n'y a pas de cadre.

Les figures 353 et 354 montrent le montage employé : le bac en ébonite porte à sa partie supérieure deux épaulements *e, é*, possédant des créneaux *cr*. Les encoches qui reçoivent les barrettes des électrodes sont placées en quinconce sur les épaulements et ont alternativement, comme profondeur, soit la hauteur de la barrette, soit deux fois cette hauteur. Les encoches de plus grande profondeur reçoivent la partie surbaissée de la barrette; les autres reçoivent la partie droite. De cette façon, on peut placer sur deux plans différents les extrémités des barrettes positives et négatives, ce qui permet de faire facilement la connexion des plaques de même polarité entre elles. A cet effet, les barrettes possèdent à leur partie supérieure une projection cylindrique *p* qui vient se loger dans les trous pratiqués sur les barres de connexion; il suffit de faire une petite soudure au chalumeau sur la partie supérieure de la projection.

Les barres de connexion *ba, b'a'*, portent au milieu une projection épaulée, filetée, sur laquelle est vissé le bouton molleté qui sert de prise de courant.

Entre la partie surbaissée des supports et la barre collectrice, on a logé dans la partie vide de l'encoche une petite lame en ébonite afin d'éviter les déplacements qui pourraient créer des courts-circuits. Entre les électrodes existent des séparateurs en ébonite perforée, munis de renflements de distance en distance.

Le couvercle est en ébonite. Il porte trois ouvertures : deux pour le passage des tiges et une au milieu pour l'évacuation des gaz. Il est muni, en outre, comme le montre la figure 353, d'une nervure de 4 à 5 millimètres de hauteur formant ainsi autour du trou central une sorte de cuvette qui empêche l'acide entraîné d'être projeté en dehors du bac. Cette disposition permet, en outre, d'assurer l'étan-

chéité en coulant de la paraffine dans la cavité comprise entre cette nervure et les bords du bac.

Accumulateur Louis Renaud. — Cet accumulateur est du type Faure, à oxydes rapportés. Il est caractérisé par ce fait qu'une des électrodes forme bloc avec le bac pendant que l'autre forme une série de chandelles qu'on introduit dans le bloc.

Louis Renaud prend comme récipient une des électrodes et

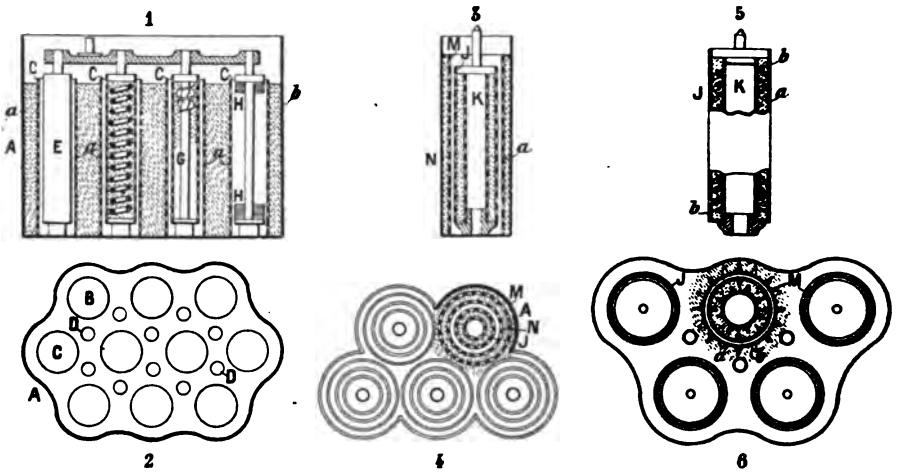


FIG. 355, 356, 357, 358, 359 et 360. — Accumulateurs Renaud.

enferme la matière active entre deux séparations rigides, de façon à avoir un contact parfait.

Les figures 355, 356, 358 et 360 montrent un accumulateur complet en coupes verticale et horizontale. L'électrode négative se compose d'une auge en plomb A, que l'on recouvre extérieurement de gutta-percha, paraffine, etc., et qui renferme la matière active. Dans des cavités cylindriques ou autres de celle-ci sont introduits des tubes en plomb C, qui reposent simplement sur le fond ou sont fixés à lui (par soudure par exemple) et possèdent des trous a' suffisamment nombreux et gros pour permettre le passage des gaz et de l'électrolyte. Les tubes peuvent aussi consister en matière inerte ou résistant à l'acide et non conductrice, de nature très poreuse, ou perforée. Pour que l'électrolyte puisse encore mieux pénétrer dans la matière

1. Brevet français du 6 décembre 1899; — *l'Éclairage électrique*, t. XXVII, p. 374.

active, on a ménagé dans celle-ci de très petites ouvertures D.

La prise de courant peut se faire soit sur la cuve A, soit sur les tubes métalliques C.

La positive (*fig. 353*) est disposée dans un tube E ou autour d'un conducteur métallique F. Le tube E peut être uni ou muni comme K (*fig. 359 et 360*) de bosses ou pointes *b*. On peut prendre, comme dans la figure 355, une spirale G ou des disques en plomb H empilés les uns sur les autres. On peut aussi placer (*fig. 357*) dans un tube I muni de petits trous *a'* un conducteur métallique ou un tube K perforé, et remplir de matière active l'espace compris entre les deux tubes inoxydables.

Le tube I est fixé sur un bloc isolant et la « chandelle » ainsi obtenue est introduite dans le tube négatif C qu'elle ne touche nulle part. Elle peut aussi être introduite dans un tube M entouré de matière active et d'un autre tube extérieur.

L'ensemble est ensuite glissé dans un des compartiments de la cuve A, remplie de la matière active négative, de sorte que celle-ci est en contact avec une grande surface de conducteur.

La disposition de la figure 357 peut également être utilisée comme accumulateur indépendant.

Des pointes, comme celles *b* qui existent à l'intérieur du tube I et à l'extérieur du tube K (*fig. 359 et 360*), peuvent également être disposées à l'intérieur de la cuve A et à l'extérieur du tube C pour augmenter les surfaces de contact.

Lorsque les tubes C sont en métal, on les recouvre de matière isolante; ou bien encore on place celle-ci sur les tubes I aux extrémités ou sur toute la longueur.

La cuve A peut aussi constituer le pôle positif de l'accumulateur.

Accumulateur W. B. Bary ¹. — Les positives de cet élément sont du type Planté, et les négatives, du type Faure.

Les électrodes sont constituées par une série d'anneaux en plomb de 0^m,5 d'épaisseur, obtenus par estampage et ayant la forme de gouttières munies de quelques saillies à la partie inférieure. Ces anneaux sont superposés en laissant entre eux un intervalle d'environ 1 millimètre et sont ensuite soudés par des nervures longitudinales à deux anneaux plus épais, un à la partie supérieure et un autre à la partie inférieure.

1. *Éclairage électrique*, t. XXVIII, p. 404.

On obtient ainsi des électrodes cylindriques que l'on dispose concentriquement, comme le représentent les figures 361, 362 et 363. La figure 361 montre une coupe des anneaux; les figures 362 et 363, une vue en élévation avec coupe et une vue en plan d'un élément composé de 5 électrodes cylindriques, 2 positives dont l'anneau de connexion est à la partie supérieure, et 3 négatives dont l'anneau de connexion

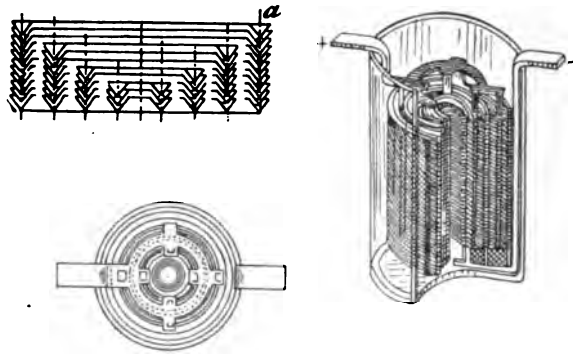


FIG. 361, 362 et 363. — Accumulateur Bary.

se trouve à la partie inférieure. Les négatives sont fabriquées exactement comme les positives, avec cette différence qu'elles sont empâtées à base de litharge, tandis que les positives sont à formation Planté.

Un élément à trois électrodes de 193 millimètres de hauteur aurait une surface totale positive de $63^{\text{m}^2},32$; l'électrode positive, de 85 et 71 millimètres de diamètre extérieur et intérieur, aurait un poids total de $2^{\text{kg}},066$ avant formation Planté. Les deux négatives, séparées de 8 millimètres de la positive, pèseraient $1^{\text{kg}},467$ pour celle intérieure et $3^{\text{kg}},053$ pour l'extérieure, après empâtage et formation.

Accumulateur Saturne. — La plaque Jeanty¹ (accumulateur Saturne) est constituée par la superposition de petites plaquettes élémentaires de deux types différents. La figure 364 montre un de ces types en élévation, et la figure 365, une coupe suivant 2-2 de la figure 364. C'est une grille en plomb doux A, munie sur ses deux faces de rebords *a* en saillie sur son plan, et d'une nervure centrale *a*, ayant la section des rebords *a*.

1. Brevet français 300302.

Le deuxième type de plaquette, représenté par les figures 366 et 367, est constitué par une sorte de peigne comprenant un ou plusieurs barreaux longitudinaux B et des dents transversales b.

Pour réaliser une plaque, on superpose alternativement des plaquettes de ces deux genres, et on les maintient dans un cadre C en plomb. A cet effet, les grilles élémentaires sont munies à leurs extré-

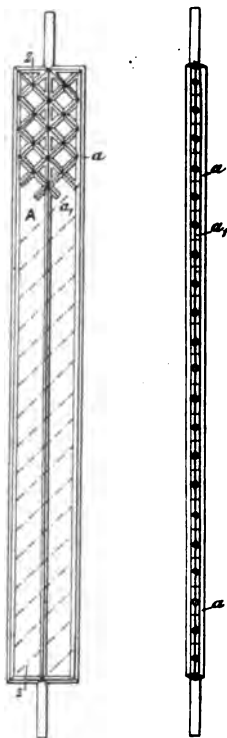


FIG. 364 et 365. — Plaquette élémentaire Saturne.

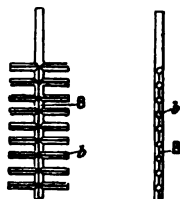


FIG. 366 et 367. — Plaquette élémentaire Saturne.

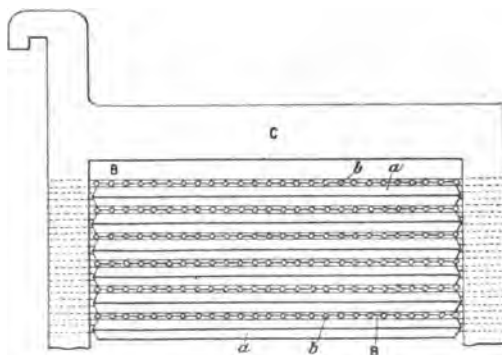


FIG. 368. — Plaque Saturne.

mités, et suivant leur grand axe, de deux petites tiges, et le cadre C possède des rainures correspondantes. Le contact est ensuite assuré par soudure.

La figure 368 se rapporte au cas de plaquettes superposées horizontalement. Un des deux types de plaquettes élémentaires étant muni d'un rebord saillant, les différentes plaquettes ne se touchent que sur des arêtes vives, et on ne masque ainsi qu'une faible partie de la surface active.

Accumulateur de Dion, Bouton et C^o. — Les plaques de cet accu-

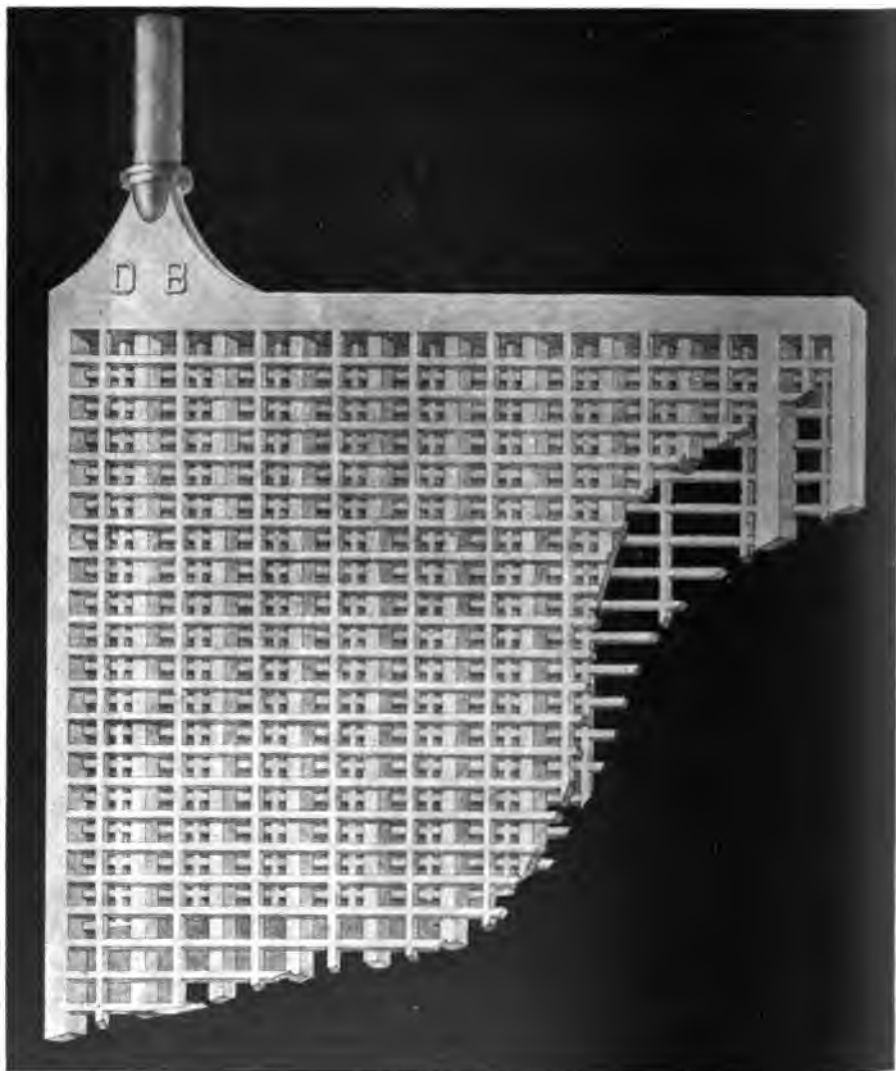


FIG. 369. — Plaque de Dion, Bouton.

mulateur, destiné principalement à l'automobilisme, sont du type à oxydes rapportés.

Le support est une grille affectant la forme de la figure 369. Elle

se compose, comme on le voit, de deux grilles à alvéoles rectangu-

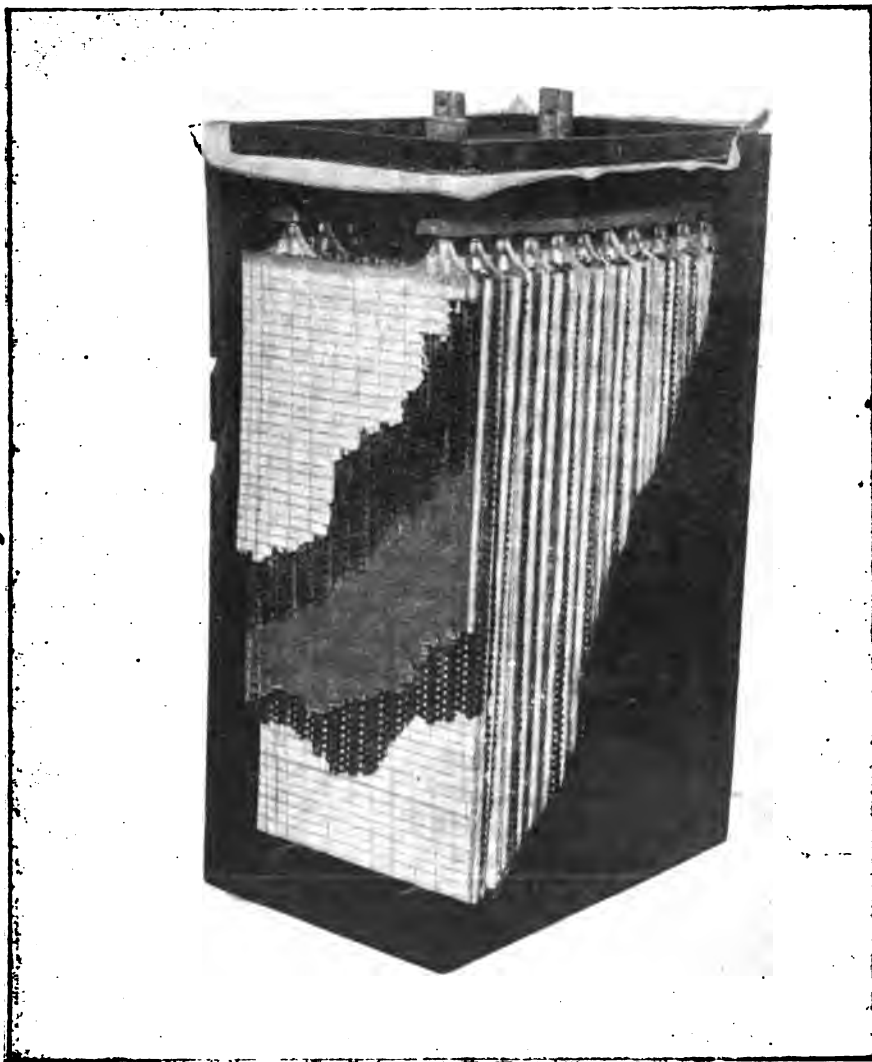


FIG. 370. — Élément de Dion, Bouton.

lares, qui sont réunies par un cadre ainsi que par des nervures verticales au milieu de la plaque. Les barreaux des grilles opposées sont exactement en regard les uns des autres.

Cette plaque est obtenue par coulée et d'une seule pièce dans un moule dont la partie centrale est occupée par un peigne. L'intervalle compris entre deux dents consécutives de ce peigne permet au plomb liquide de passer pour former les nervures verticales qui servent à réunir les deux grilles parallèles venues de fonte simultanément.

Les alvéoles des grilles ont, dans les éléments pour automobiles, environ 3 millimètres de hauteur et 9 millimètres de largeur.

Le montage des éléments est représenté en figure 370. Le bac en ébonite porte à la partie inférieure deux tasseaux sur lesquels reposent les plaques. Des séparateurs en ébonite perforée et ondulée maintiennent l'écartement. Les plaques de même polarité sont soudées à une barrette en plomb qui porte la tige de prise de courant. Le bac est fermé par un couvercle en ébonite qui porte un rebord en forme de cuvette et qui s'applique sur le bac par l'intermédiaire d'une feuille de caoutchouc souple formant joint. Deux trous dans ce couvercle laissent passer les deux tiges en plomb de prise de courant.

D'après *l'Électricien*¹, un élément renfermant 7 kilogrammes de plaques donnerait une capacité de 172 ampères-heures à 15 ampères, soit au régime de 11,5 heures.

Accumulateur Cheval-Lindemann². — L'électrode négative, de forme parallélépipédique, est percée d'ouvertures dans lesquelles viennent se loger les bougies ou crayons positifs. La figure 371 montre la constitution d'une bougie positive. Le peroxyde de plomb x est maintenu à l'intérieur d'une gaine x , qui peut être en matière isolante, perforée de petits trous et fermée hermétiquement en bas. Le conducteur central en plomb y est pourvu d'un bourrelet w . La figure 372 montre une bougie creuse, la matière active z étant maintenue entre deux gaines concentriques x, x' , et les conducteurs en plomb y étant noyés dans la masse. Ces conducteurs sont soudés aux connexions u (fig. 373); et les bougies sont fixées à leur partie supérieure par la plaque isolante I.

La négative est constituée par les parois verticales A, B, C, D, soudées à deux plaques horizontales E, F, percées des ouvertures a, b, c, d (fig. 374), qui doivent recevoir les bougies. A l'intérieur de ces ouvertures, des gaines perforées, pouvant être en matière isolante, limitent la matière active négative z , à l'intérieur de laquelle

1. *Électricien* du 14 décembre 1901, p. 371.

2. Brevet belge 143332, du 19 juin 1899; — brevet allemand 128670, du 5 août 1899.

sont noyés les conducteurs *t, t*, réunis à la lame de connexion *s*. Les parois *A, B, C, D* peuvent former le récipient étanche en soudant un fond *G* à une certaine distance de la plaque horizontale *F*.

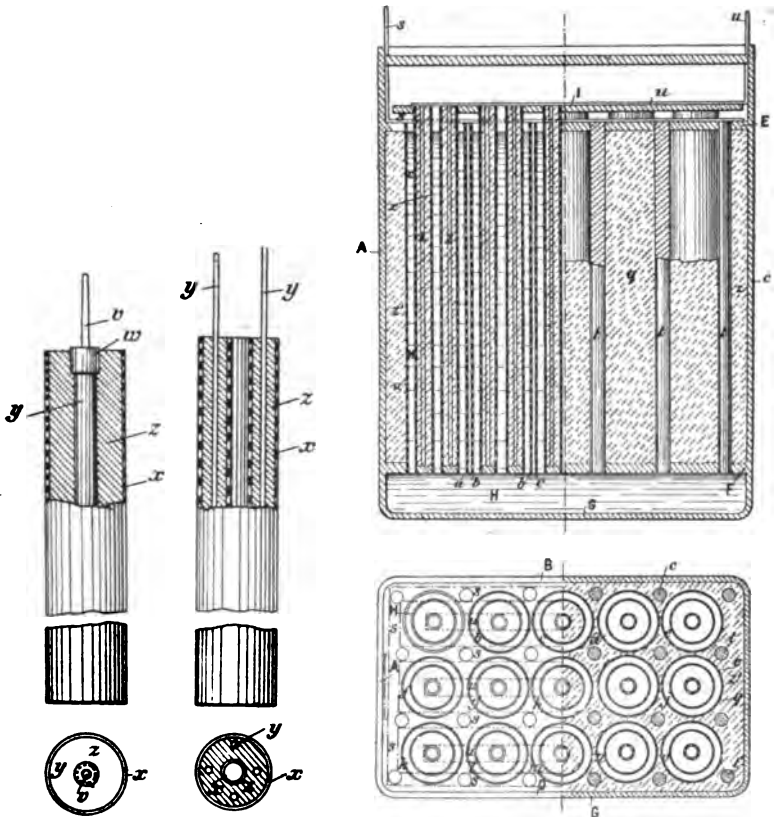


FIG. 371 et 372. — Électrodes positives Cheval-Lindemann.

FIG. 373 et 374. — Accumulateur Cheval-Lindemann.

Un élément de 15 kilogrammes de ce type pour automobiles a les constantes suivantes, d'après Émile Piérard :

Dimensions extérieures de l'élément,	
en millimètres :	
Longueur.....	200
Largeur.....	123
Hauteur.....	270
Nombre de bougies.....	5 × 3 = 15

1. *Éclairage électrique*, t. XXVII, p. 65.

Poids, en kilogrammes :	
De matière active positive.....	2,2
— négative.....	3,1
Total d'électrodes	9
Du bac	2,2
De l'acide à 28° B.....	3,8
Total de l'élément.....	15,0
Capacité, en amp.-heures, à 45 amp.	250
Intensité de charge, en ampères.....	15

Accumulateur Bainville ¹. — Les électrodes, positive et négative, sont toutes deux du type à grande surface. Elles sont en plomb doux laminé, et de construction identique.

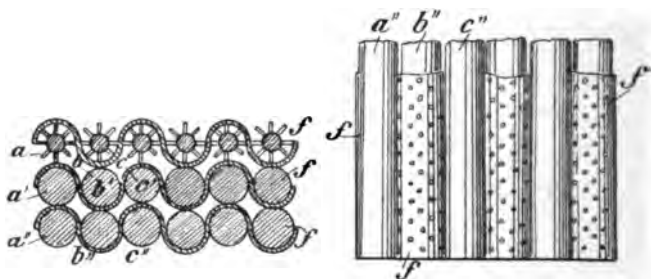


FIG. 375 et 376. — Électrodes Bainville.

Chaque électrode est obtenue par l'assemblage de tiges élémentaires cylindriques disposées verticalement, et soudées, de façon à constituer une plaque plane, à une barrette horizontale en plomb qui porte la queue de prise de courant et deux prolongements pour la suspension.

Une tige élémentaire est formée d'une âme cylindrique autour de laquelle rayonnent des ailettes longitudinales, ainsi qu'il est représenté en coupe, sur les figures 375 et 376.

Ces tiges sont obtenues par filage sous pression, à la presse hydraulique, du plomb au travers de filières de profil déterminé. Les tiges, coupées à la longueur convenable, sont pincées en même temps par une de leurs extrémités, de façon à rabattre les ailettes contre l'âme sur une longueur de 10 à 15 millimètres; elles sont ensuite réunies en nombre convenable dans un support spécial, qui porte à sa partie inférieure un moule dans lequel pénètrent les extrémités aplaties des tiges. Ce moule est trempé dans un bain de plomb fondu,

1. Brevet français 302494, du 25 juillet 1900.

puis sorti rapidement. Toutes les queues de tiges se trouvent ainsi réunies à une barrette qui porte la prise de courant de la plaque.

On opère de même pour réunir les électrodes de même polarité d'un élément.

Les ailettes des tiges ayant même épaisseur à la surface et à l'âme, le diamètre de cette âme est évidemment déterminé par le nombre et l'épaisseur des ailettes. Le nombre de celles-ci varie de 6 à 30, et leur épaisseur, de 0^{mm},2 à 0^{mm},5. On adopte en général 12 comme développement de surface; c'est ce qu'on obtient avec 16 ailettes de 3 millimètres de largeur.

Pour le montage, on intercale une feuille d'ébonite perforée entre les tiges d'une même électrode, de façon que cette feuille passe alternativement (Voir *fig.* 376) sur l'une, puis sur l'autre face de la plaque, en contournant successivement les différentes tiges.

Les plaques de polarité différente sont placées directement l'une contre l'autre. Dans cette opération, on s'arrange pour que la paroi isolante perforée touche à la fois le côté antérieur de la tige d'une plaque et le côté postérieur de la tige correspondante de la plaque de polarité contraire. Cette disposition a pour but de donner au système une solidité suffisante et de réduire les écartements entre les plaques.

Les capacités données correspondent à 0,6 ampère-heure par décimètre carré de surface active au régime de quatre heures.

Accumulateur Lagarde. — Les plaques de cet accumulateur, présenté au Concours de l'Automobile-Club, en 1898, sont du type à oxydes rapportés.

La grille, représentée en figure 378, est la même pour les positives et pour les négatives. Les nervures ont une section en forme de losange, et chaque alvéole carré a 8 millimètres de côté. Après empâtage, le cadre seul de la plaque reste apparent.

Les plaques négatives sont montées nues; quant aux positives, elles sont d'abord enveloppées dans une feuille de papier parcheminé, puis on les recouvre d'un sac en fil de caoutchouc, comme on le voit en figure 377. Cette enveloppe a été établie en vue de retenir la matière active; elle sert en outre de séparateur, les plaques positives et négatives étant directement appliquées les unes contre les autres.

Les plaques, soudées à deux barrettes en plomb, sont montées dans un bac en ébonite fermé par un couvercle qui vient reposer sur

un épaulement intérieur des parois de ce bac. Sur tout son pourtour, ce couvercle est muni d'une encoche dans laquelle on loge une bande de caoutchouc, qui est comprimée entre le couvercle et la paroi du bac par un cadre maintenu par des chevilles isolantes.

Les prises de courant traversent le couvercle dans des trous taraudés sur lesquels on visse une pièce en ébonite dont la partie inférieure est garnie de caoutchouc, qui fait joint autour de la base de la prise de courant.

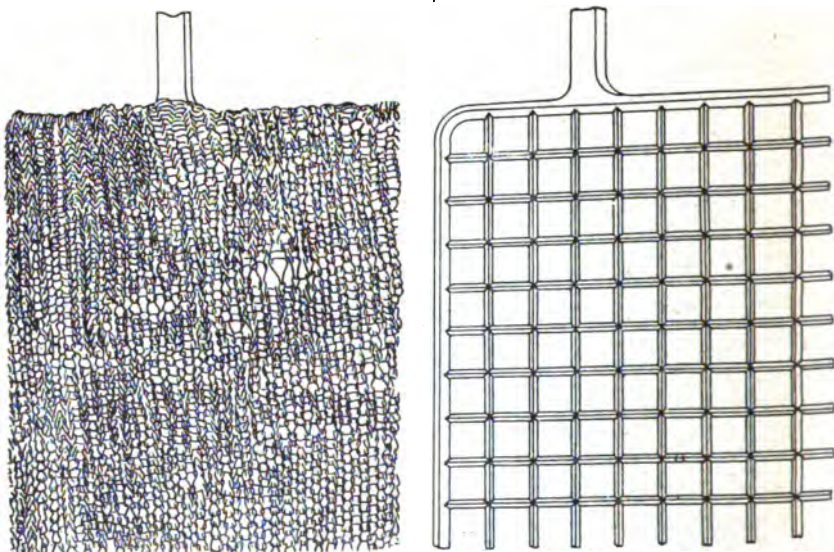


FIG. 377 et 378. — Plaque Lagarde.

Pour une capacité de 120 am pères-heures en cinq heures, l'élément présenté au Concours de 1898 avait comme caractéristiques les valeurs suivantes :

Nombre de plaques.....	13
Dimensions des plaques, en millim.:	
Hauteur.....	200
Largeur.....	135
Épaisseur.....	6 (+) et 5 (-)
Dimensions extérieures du bac, en mm.:	
Hauteur.....	280
Longueur.....	160
Largeur.....	110

Poids, en kilogrammes :

Du support positif.....	0,22
De la matière active positive.....	0,86
De la plaque positive.....	1,08
Du support négatif.....	0,185
De la matière active négative.....	0,765
De la plaque négative.....	0,950
Du bac.....	1,400
De l'électrolyte ($d = 1,274$).....	1,400
Total de l'élément.....	16,000

Accumulateur de la Société des Soudières électrolytiques. — Les plaques sont du type à oxydes rapportés. Les positives et les négatives ont la même constitution : ce sont des grilles à petits alvéoles carrés, représentées en figure 379. Le point particulier est l'empâtement. On sait que cette Société exploite le procédé Hulin pour l'obtention de la soude caustique par électrolyse. L'alliage de plomb et de sodium obtenu par voie électrolytique est traité par l'eau, et il se produit de la soude caustique avec du plomb spongieux comme sous-produit.

C'est à l'aide de ce plomb spongieux laissé à l'air afin de l'oxyder qu'on empâte les quadrillages.

On peut aussi couler directement, dans la grille en plomb antimonieux placée dans un moule, l'alliage alcalin plomb-sodium en fusion¹. Après refroidissement, la plaque obtenue est plongée dans l'eau, qui dissout à l'état de soude les 18 à 20 0/0 de sodium. Cependant, avec l'eau, le dégagement d'hydrogène est trop vif, et il en résulte que le plomb se boursoufle et s'écaille. On évite cet inconvénient en employant des dissolutions de composés oxygénés capables d'absorber l'hydrogène naissant ; on prend par exemple

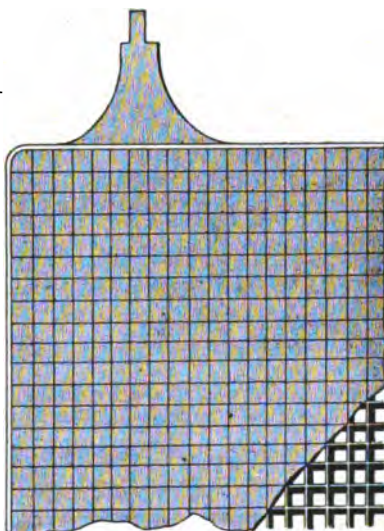


FIG. 379. — Plaque de la Société des Soudières électrolytiques.

1. *L'Industrie électrochimique*, p. 21.

une solution d'azotate de sodium à 20° B., ou encore une solution d'un bisulfite alcalin.

Le montage des éléments pour automobiles n'offre rien de particulier ; les plaques, disposées dans un bac en ébonite, reposent sur des tasseaux ; les séparateurs sont des peignes en ébonite ; les plaques de même polarité sont réunies entre elles par soudure à une barrette de plomb. L'élément est fermé, à la façon ordinaire, par un couvercle également en ébonite.

Un élément présenté pour une capacité de 120 ampères-heures en cinq heures, au Concours d'Accumulateurs de 1898, avait comme principales caractéristiques les valeurs suivantes :

Nombre de plaques.....	15
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	150
Largeur.....	150
Épaisseur.....	4,5
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Hauteur.....	215
Longueur.....	150
Largeur.....	160
Poids, en kilogrammes :	
Des électrodes.....	8,23
Du bac.....	0,83
De l'acide (densité 1,22).....	2,62
Total de l'élément.....	13,80

Accumulateurs de l' « Accumulatoren-Fabrik Aktien-Gesellschaft ». —

1° *Plaques.* — Primitivement, cette Société fabriquait pour ses plaques positives des quadrillages coulés en plomb doux et constitués d'une âme épaisse munie d'un assez grand nombre de nervures horizontales. La plaque ainsi coulée était formée suivant le procédé Tudor : Pour cela elle était peroxydée superficiellement, d'après la méthode Planté, jusqu'à obtention du quart ou du tiers de la capacité normale. Puis les intervalles des nervures étaient empâtés à l'aide d'un mélange de minium et d'acide sulfurique. Il ne restait plus ensuite qu'à soumettre la plaque à une deuxième formation pour peroxyder l'empâtage.

Comme les premières plaques de la Société Tudor, ces plaques appartenaient au type mixte.

Dans la suite, les nervures furent coulées plus fines et plus larges,

ce qui augmentait la surface active de la plaque, après la chute de la matière active. Puis les plaques furent en outre munies d'un certain nombre de nervures verticales qui contribuèrent à en augmenter la rigidité.



FIG. 380. — Positive de l'Accumulatoren-Fabrik A. G.

A partir de ce moment, l'empâtage fut supprimé, et les plaques, qui offraient une grande surface, furent seulement formées par le procédé Planté.

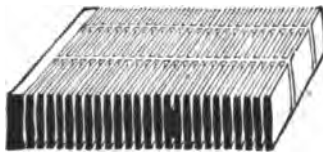


FIG. 381. — Fragment de plaque positive de l'Accumulatoren-Fabrik A. G.

Enfin, par un perfectionnement plus récent dans la coulée, on put supprimer complètement l'âme des plaques, malgré l'extrême finesse des nervures, et par suite diminuer le poids; la rigidité étant suffisamment assurée par les nervures transversales.

La plaque positive actuelle, du type Planté, représentée en figure 380 (plaque entière) et en figure 381 (morceau de plaque en vraie grandeur), se compose donc d'un quadrillage coulé en plomb doux et possédant sur ses deux faces un nombre considérable de fines nervures verticales très rapprochées et de section triangulaire, le sommet étant à la surface et la base au milieu de la plaque, qui ne possède pas d'âme. Des nervures horizontales bien plus espacées donnent

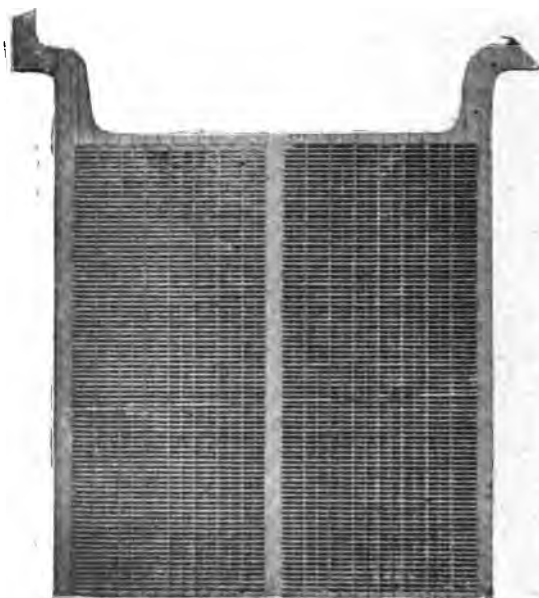


FIG. 382. — Négative de l'Accumulatoren-Fabrik A. G.

de la rigidité à la plaque, qui est munie d'un cadre et de deux queues de suspension. La figure 380 se rapporte à une plaque positive ayant environ 30 centimètres de hauteur et 28 centimètres de largeur. Pour le profil donné par la figure 381, le développement de surface est de 6. Il atteint 8 pour des plaques plus épaisses. Les nervures verticales sont au nombre de 11 par centimètre ; quant aux nervures horizontales, elles sont espacées de 5 millimètres environ.

La plaque négative, représentée en figure 382, est du type Faure à oxydes rapportés. C'est une grille dont les barreaux verticaux et horizontaux forment des alvéoles rectangulaires dont le plus grand côté est dans le sens horizontal. Ces alvéoles sont remplis d'un empâtage spécial à base de litharge.

La plaque négative, représentée en figure 382, a les mêmes dimensions extérieures que la plaque positive de la figure 380.

2° *Éléments*.— Le montage des éléments à poste fixe s'effectue dans des bacs en verre pour les petits éléments et en bois doublé de plomb pour les gros. Dans le premier cas, les plaques reposent par les talons qu'elles portent à la partie supérieure sur les bords du bac ; dans le deuxième cas, ces mêmes talons reposent sur des dalles en verre, qui s'élèvent au-dessus du niveau de l'acide de façon à empêcher que la matière active en suspension dans l'électrolyte ne vienne se déposer sur les bords de ces dalles et créer ainsi des courts-circuits.

Les plaques de même polarité sont réunies entre elles par soudure à une barrette de connexion en plomb.

Le tableau suivant donne quelques valeurs caractéristiques de ces éléments.

	Type de l'élément	
	G10 verre	G44 bois doublé de plomb
Nature du bac.....		
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :		
Hauteur.....	505	600
Longueur.....	215	465
Largeur.....	245	525
Nombre de plaques.....	10 positives et 11 négatives	44 positives et 45 négatives
Poids total de l'élément, en kilogr. :		
Sans acide.....	41	210
Avec acide.....	63	298
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
Éléments G à décharge lente :		
10 heures.....	242	1.197
7,5 —.....	222	1.100
5 —.....	202	1.003
3 —.....	180	891
Éléments GS à décharge rapide :		
3 heures.....	171	849
2 —.....	147	729
1 —.....	123	610
Intensité maxima de charge, en ampères :		
Éléments G à décharge lente....	60	297
— GS à décharge rapide..	75	374

La densité de l'acide employé est 1,18 (22° B.). Pour les décharges lentes, la différence de potentiel finale doit être 1,83 volt. A la décharge en une heure, on peut descendre à 1,73 volt.

Les éléments transportables employés pour l'éclairage des trains, la propulsion des bateaux, les laboratoires, etc., ont sensiblement les mêmes capacités spécifiques; ils ne diffèrent que par les dimensions des plaques. La plaque négative utilisée ici a une forme différente de celle donnée par la figure 382. C'est une grille dont les barreaux sont inclinés, ce qui donne aux alvéoles la forme de losanges, que des nervures horizontales viennent couper en deux. On trouvera dans le tableau suivant les principales constantes d'un élément type G.O. 50 n° III pour éclairage des trains, et dont le bac est en ébonite.

Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Hauteur	275
Longueur	120
Largeur	190
Nombre de plaques.....	3 positives et 4 négatives
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur	190
Largeur	160
Épaisseur.....	11 (+) et 6 (—)
Poids des plaques positives, en kilogrammes.	7,95
— — négatives, —	4,40
— total d'électrodes, en kilogrammes ...	12,35
— d'acide sulfurique ($d = 1,18$), en kilogr.	3,54
— total de l'élément, en kilogrammes...	20,00
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
10 heures.....	111
7,5 —	100
5 —	91
3 —	78
Intensité maxima de charge, en ampères....	30

Pour les voitures automobiles, les éléments montés avec bacs en ébonite sont calculés de plus grande capacité spécifique que les précédents, ainsi qu'on peut le constater par les valeurs suivantes, qui se rapportent à l'élément O. 72 n° III.

Encombrement total de l'élément, en milli- mètres (connexions comprises) :	
Hauteur.....	377
Longueur.....	109
Largeur.....	186
Nombre de plaques.....	3 positives et 4 négatives
Poids de l'élément, en kilogrammes :	
Sans acide.....	17,3
Avec acide.....	20,5
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
5 heures.....	130
4 —.....	120
3 —.....	108
2 —.....	86
1 —.....	65

Accumulateurs Gottfried Hagen (Kölnner Accumulatoren-Werke Gottfried Hagen). — Les plaques construites par cette fabrique, à Kalk, près de Cologne, sont principalement des plaques à grille.

La figure 383 montre une partie de plaque en élévation et deux coupes, une verticale et une horizontale¹. Ces plaques, dont les nervures ont une section plus grande à la surface qu'au milieu, étaient construites au début à l'aide de noyaux en sable.

Ce procédé, trop coûteux, a été depuis remplacé par la coulée avec un moule spécial², dont les deux moitiés s'écartent sous un angle de 45° par rapport au plan de la plaque.

Dans ces plaques à grille, les positives ont le même quadrillage que les négatives.

La fabrique Hagen construit également des électrodes à grande surface. Celles-ci sont à âme et comportent, comme le montrent les

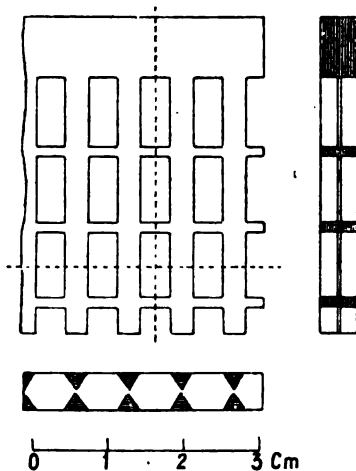


FIG. 383. — Plaque à grille G. Hagen.

1. Paul Schoop, *Handbuch der electrischen Accumulatoren*, p. 97.
 2. Brevet allemand 77492.
 3. Brevet allemand 116924, du 27 juin 1899.

figures 384 à 387, un grand nombre de fines nervures horizontales très rapprochées. Afin d'éviter que les gaz demeurant sous les nervures masquent une partie de la surface active, lorsque la plaque est coulée, on passe sur elle, perpendiculairement ou obliquement, un outil coupant spécial qui entaille les nervures soit jusqu'à l'âme, soit, ce qui vaut mieux encore, en partie seulement. L'outil taille alternativement dans les deux sens, de sorte qu'après l'opération les nervures ne sont plus droites, mais en forme de zigzag, comme le

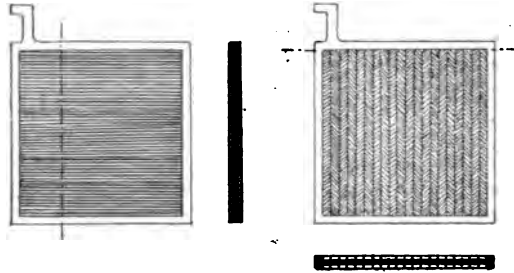


FIG. 384, 385, 386 et 387. — Plaque à grande surface G. Hagen.

montrent les figures 386 et 387, chaque partie de nervure devenant, en outre, une surface gauche. Cette disposition permet le libre dégagement des gaz.

Tous les éléments sont montés de préférence avec les plaques à grille, même les éléments de batterie-tampon, des essais ayant montré¹ que la résistance intérieure est plus faible avec ces plaques qu'avec les plaques à grande surface. Ces dernières ne sont fournies que lorsqu'on le demande expressément ou lorsque le prix rend impossible l'emploi de la plaque à grille spéciale pour batterie-tampon. Dans celle-ci, les nervures fines sont assemblées tous les 4 millimètres, et les nervures à section triangulaire, tous les 20 millimètres, de façon à avoir en même temps une grande surface de contact entre le plomb et la matière active (22 décimètres carrés pour la plaque 240 × 240 millimètres) et une grande surface de matière active.

Les plaques à poste fixe sont montées soit dans des bacs en verre, soit dans des bacs en bois plombé. Les plaques reposent sur des dalles en matière isolante spéciale². C'est de l'asphalte travaillée

1. *Elektrotechn. Zeitschr.*, 11 ; 1900 ; — *Sur les batteries-tampon*, par E. Sieg.

2. Dans un montage plus récemment adopté, les plaques reposent directement sur les bords des bacs lorsque ceux-ci sont en verre.

comme sur les chaussures : la poudre chauffée est placée sur une forme en fer et comprimée fortement au moyen d'un pilon chauffé.

Ces dalles sont munies de rainures dans lesquelles s'engagent les plaques. Entre les plaques extrêmes et les parois du bac en bois plombé on met également une plaque en cette même matière pour éviter le contact entre les négatives et la chemise en plomb. Les plaques sont séparées entre elles par des tubes de verre.

La densité de l'acide des éléments à poste fixe doit être au maximum égale à 1,20 fin charge.

Dans le tableau suivant ont été résumées les principales constantes de deux éléments de ce type.

	Type de l'élément	
	A ₆ verre	D ₂₂ bois plombé
Nature du bac :		
Dimensions extérieures, en millimètres :		
Longueur	241	824
Largeur	290	330
Hauteur	350	510
Poids, en kilogrammes :		
Plaques	36,9	180
Élément emballé	67	287
Acide (densité = 1,17)	18,1	77,2
Élément emballé et acide	85,1	364,2
Capacité, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures	240	1.320
7 —	210	1.155
5 —	195	1.045
3 —	162	891
Tampon 2 heures	136	748
— 1 —	112	616
Intensité de charge, en ampères :		
Normal	40	220
Tampon	72	396

Les éléments transportables sont divisés en deux catégories : ceux d'un poids moyen pour éclairage et inflammation des moteurs, et ceux d'un poids minimum pour automobiles.

Dans ce dernier cas, les électrodes sont des grilles légères de dimensions : largeur, 130 millimètres ; hauteur, 200 millimètres ; épaisseur, 3 millimètres. Les plaques négatives reposent sur le fond du bac au moyen de supports en plomb antimonieux de 20 millimètres de hauteur environ. Les plaques positives sont suspendues sur les négatives à l'aide de baguettes en ébonite, de façon à les

laisser libres dans toutes les directions. Entre les plaques, on introduit des séparateurs ondulés en ébonite.

La fermeture des bacs consiste en un couvercle d'ébonite muni d'une bande de caoutchouc souple, qui a été soudée à celui-ci pendant la vulcanisation. La bande est coupée obliquement de telle façon que la partie inférieure du couvercle passe exactement dans l'ouverture du bac. Par l'enfoncement du couvercle, la partie supérieure s'appuie solidement contre la paroi du bac. On obtient ainsi une fermeture absolument étanche.

Les prises de courant traversent également le couvercle dans le caoutchouc souple; ces bornes sont munies de parties filetées en plomb antimonieux et de trois écrous chacune. Au milieu du couvercle, un troisième trou permet l'introduction de l'acide. Ce trou peut être obturé au moyen d'un bouchon en caoutchouc muni d'un dispositif permettant le dégagement des gaz et retenant l'acide projeté.

Lors d'un nettoyage de l'élément, il suffit de tirer ensemble le couvercle et le bloc de plaques et de les remettre ainsi après la visite. Une heure suffirait alors pour la visite d'une batterie de 41 éléments.

Les plaques employées pour ces éléments légers peuvent, d'après le constructeur, durer plus de 150 décharges. L'acide employé est de densité maxima 1,25.

Voici d'ailleurs les principales constantes d'un élément pour automobiles :

	Type W10
Nombre de plaques.....	21
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Largeur.....	130
Hauteur.....	200
Épaisseur.....	3
Dimensions extérieures de l'élément, en mm. :	
Longueur.....	148
Largeur.....	133
Hauteur (pôles compris).....	300
Poids d'un élément complet, en kilogrammes..	16
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
10 heures.....	190
7 —	175
5 —	160
4 —	150
3 —	135
2 —	120
1 —	95
Intensité du courant de charge, en ampères....	30

L'élément de 60 ampères-heures à 0,5 ampère, pour inflammation des moteurs, a comme constantes :

Nature du bac	Type C3 ébonite
Dimensions extérieures de l'élément, en mm. :	
Hauteur, pôles compris.....	210
Longueur.....	140
Largeur.....	55
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
120 heures	60
10 —	36
7 —	32
5 —	28
3 —	22,5
Intensité maxima de charge, en ampères.....	6
Poids d'un élément, acide compris, en kilogr...	4,3

Accumulateurs Gülcher (Gülcher Accumulatoren Fabrik). —

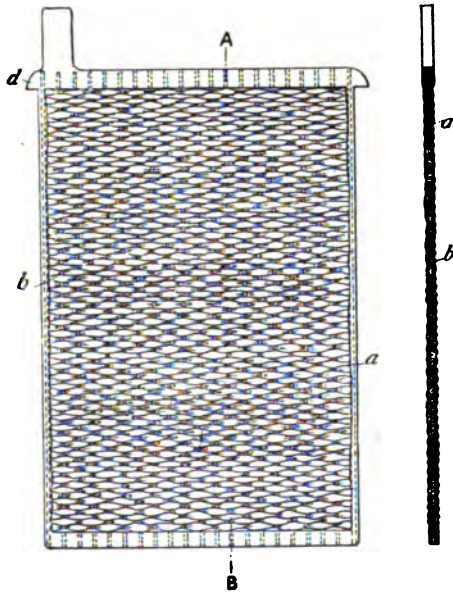


FIG. 388 et 389. — Plaque Gülcher.

1° *Plaques.* — Dans cette fabrique, située à Berlin, on construit deux types de plaques :

1° La plaque Gülcher¹, représentée en figures 388 et 389, la pre-

1. Brevet allemand 112704.

mière étant une vue de la plaque en élévation, et la deuxième, une coupe suivant la ligne AB. Cette plaque consiste en un cadre en plomb servant de support à une sorte de canevas dont la chaîne est en fils de plomb *a*, et la trame, en fils de verre *b*. Les fils de plomb *a* sont soudés au cadre.

Comme le cadre en plomb est coulé autour du canevas, il fallait empêcher le plomb de passer dans les intervalles du coton de verre tissé, afin de ne pas rendre inactive une partie de la plaque. D'autre

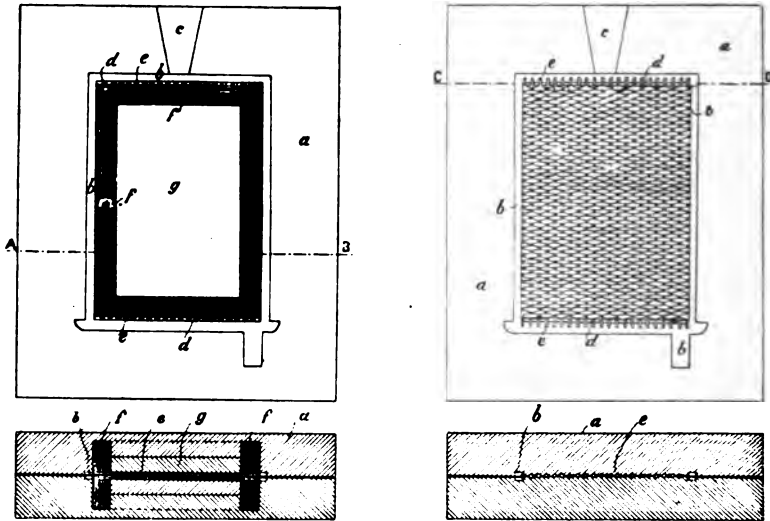


FIG. 390, 391, 392 et 393. — Moule Gölcher.

part, en introduisant des substances protectrices, il fallait éviter l'écrasement du coton de verre.

Pour vaincre ces difficultés, R.-J. Gölcher¹ emploie de minces bandes ou lamelles en matière élastique rendue incombustible, et assemblées en forme de brosses. Ces brosses sont placées dans le moule de telle façon que, par la fermeture des deux parties de celui-ci, elles s'enfoncent tout autour sur les bords du tissu préalablement placé dans le moule, et empêchent par là l'introduction du plomb à l'intérieur.

Les figures ci-contre montrent les détails du moule : la figure 390 représente une moitié du moule et la figure 391 une coupe de celui-ci par la ligne AB de la figure précédente. La disposition du tissu

1. Brevet allemand 119067.

dans le moule est représentée par la figure 392 ; enfin la figure 393 est une coupe en CD.

Le moule *a* comprend un orifice de coulée *c*, des parties en creux *b* correspondant au cadre à couler et des barrettes *d* munies d'ouvertures circulaires *e*. Dans celles-ci viennent pénétrer les extrémités des conducteurs en plomb pour la mise en place, dans le moule, du tissu qui est ainsi solidement fixé pendant la coulée. Ces barrettes empêchent également le coton de verre de déborder dans les parties *b* et de produire ainsi des manques dans le cadre.

Pour le serrage du tissu, les brosses *f* sont fixées dans le moule *a* le long des bords *b*, et au milieu sont placées des plaques *g* en feutre ou autre substance analogue.

Les bandes ou lamelles des brosses *f* sont beaucoup plus élastiques que les plaques massives en feutre, et elles pénètrent beaucoup plus facilement dans le tissu sans détériorer le coton de verre.

Ces bandes, qui, par exemple, peuvent être constituées par du drap, sont rendues incombustibles avant assemblage par trempage dans une solution appropriée, telle que celle de verre soluble.

On peut aussi protéger ces bandes de drap en les recouvrant de bandes de même largeur en pâte ou en papier d'amiante. Dans ce cas, les brosses sont ainsi composées de bandes alternées de drap et de papier d'amiante. Dans chaque moitié du moule, quatre de ces brosses sont réunies de façon à encadrer le tissu. La surface de ces brosses fait légèrement saillie sur celle de la plaque, et il y a ainsi pénétration des bandes dans le tissu.

Avant l'introduction du tissu dans le moule, on recule le coton de verre aux extrémités des fils de plomb qui doivent pénétrer dans les cavités *e*. Après la fermeture du moule, on coule le plomb. Celui-ci porte à la température de fusion les parties superficielles des extrémités des fils de plomb du tissu, et il se produit ainsi un contact intime avec le cadre.

La plaque terminée est garnie de matière active d'après le procédé suivant¹ : le tissu de verre est d'abord imbibé d'une solution concentrée d'acétate de plomb, puis porté dans un bain d'acide sulfurique étendu. Il se forme alors un précipité de sulfate de plomb retenu dans les fils. Ce sulfate est ensuite réduit en plomb spongieux en plaçant la plaque entre des plaques de zinc dans un électrolyte renfermant du chlorure de sodium ou de l'acide chlorhydrique étendu.

1. Johannes Zacharias, *Transportable Akkumulatoren*, p. 18.

On évite l'adhérence du plomb spongieux formé aux lames de zinc en interposant du papier-filtre. Après lavage à l'eau, on obtient les négatives terminées. Les positives subissent en outre la peroxydation par le courant.

A côté de cette plaque, la fabrique Gülcher construit également une plaque à grande surface.

Cette plaque ¹, représentée en figure 394 (échelle 1/4), n'est pas



FIG. 394. — Plaque Gülcher à grande surface.

obtenue par coulée; mais elle est constituée d'une série de bandes de plomb laminé à 0^{mm},3 d'épaisseur, qui sont espacées de 0^{mm},4.

Le mode de fabrication employé est décrit dans un brevet spécial ².

Dans une forme spéciale, on alterne les bandes de plomb et des bandes de papier; afin de dégager les extrémités des bandes de plomb qui doivent être noyées dans le plomb coulé du cadre, les bandes de papier ont été coupées moins longues et plus larges que celles de plomb, de sorte que la mise en place dans la forme se fait facilement.

Le paquet de bandes ainsi formé est disposé dans un moule

dans lequel on verse le plomb qui doit former le cadre. On peut aussi disposer plusieurs paquets dans un même moule, quand il s'agit de grandes plaques.

Le papier empêche le plomb de couler dans les intervalles des bandes. On l'élimine ensuite par un traitement quelconque, par exemple à l'acide sulfurique.

La formation de ces positives se fait sans addition de substances chimiques étrangères. Effectuée dans l'acide sulfurique étendu, cette formation dure, d'après le constructeur, environ trente heures.

2° *Éléments*.— Tous les éléments à poste fixe (batteries d'éclairage, batteries-tampon, etc.) sont montés avec positives et négatives du

1. Brevet allemand 113727.

2. Brevet français 298548, du 24 mars 1900.

type à tissu en coton de verre. Pour le montage, chaque plaque est enveloppée de coton de verre, ce qui permet de rapprocher les différentes plaques (3 millimètres) et, par suite, de diminuer la résistance intérieure.

Les bacs employés dans ce but sont exclusivement des bacs en verre; d'ailleurs, les plus gros éléments ne dépassent pas, comme capacité, 200 ampères-heures au régime de six heures.

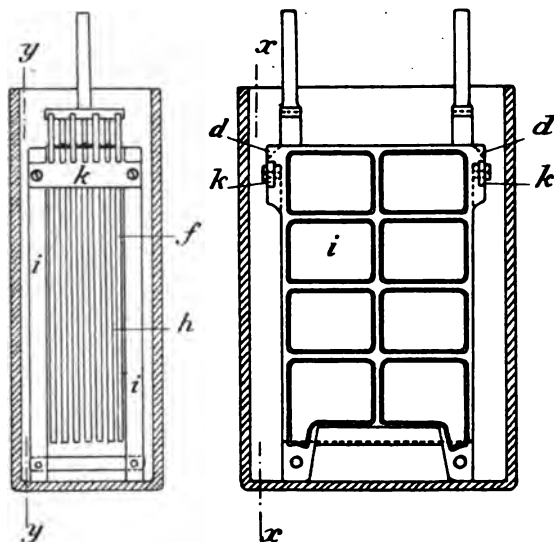


FIG. 395 et 396. — Élément Gálcher.

Comme le montrent les figures 395 et 396, les plaques sont suspendues par leurs crochets sur des traverses crénelées *k*, en ébonite. Ces traverses sont supportées par les montants *i*, *i*, en ébonite, qui sont entretoisés dans le bas et reposent sur le fond du bac. Dans la coupe transversale, *h* représente l'intervalle des plaques, rempli de coton de verre. Les plaques ainsi assemblées forment un bloc serré. Les montants *i*, *i*, sont munis de place en place de tampons en caoutchouc souple qui s'appuient sur les parois du bac en verre. Après montage, les éléments à poste fixe sont fermés par un couvercle en ébonite autour duquel on a coulé une matière résineuse afin d'assurer l'étanchéité. Dans le milieu, on a laissé une ouverture pour le remplissage; cette ouverture est obturée par un bouchon perforé, en caoutchouc souple.

Le tableau suivant indique les principales constantes relatives au plus gros élément de ce type.

	Type de l'élément C8
Dimensions extérieures du bac de verre, en millimètres :	
Longueur.....	185
Largeur.....	235
Hauteur.....	310
Poids, en kilogrammes :	
Acide à 24° B.....	9,2
Élément complet avec acide.....	26,8
Capacités, en ampères-heure, aux différents régimes :	
30 heures.....	328
20 —	292
15 —	260
12 —	240
10 —	228
8 —	216
6 —	200
Intensité maxima de charge, en ampères.....	40

Pour les applications à la traction (automobiles, tramways bateaux), ou pour les autres applications (éclairage des trains), dans lesquelles on demande une capacité élevée et une décharge assez rapide, en même temps qu'une durée suffisante, on fait usage ici d'éléments dont les plaques positives sont du type à grande surface ci-dessus décrit, et dont les négatives sont du type à tissu en coton de verre.

Le montage se fait dans des bacs en bois rendu inattaquable à l'acide par un vernis et recouvert de caoutchouc durci. Les couvercles des éléments sont construits en deux parties de façon à permettre une visite rapide de l'élément, tout en empêchant les projections d'acide.

Les principales caractéristiques d'un de ces éléments sont données ci-dessous :

	Type de l'élément Tc3
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :	
Longueur.....	149
Largeur.....	220
Hauteur.....	335
Poids, en kilogrammes :	
Acide à 27° B.....	4
Élément complet, acide compris.....	17

Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	Type de l'élément Tc3
6 heures.....	97,5
5 —	93,7
4 —	88,7
3 —	81
2 —	73
1 —	60
Intensité maxima de charge, en ampères.....	19,5

Pour tous les autres éléments transportables, on utilise les plaques à tissu en coton de verre aussi bien pour les positives que pour les négatives.

Les bacs sont en bois recouvert de caoutchouc, comme dans le cas

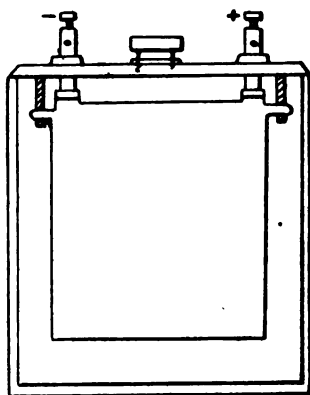


FIG. 397. — Petit élément Gülcher.

précédent, ou, pour les petits éléments, entièrement en ébonite ou en verre.

Pour les petits éléments, les plaques sont suspendues sur des supports en ébonite, qui sont portés par le couvercle et font corps avec lui, comme il est indiqué sur la figure 397. Pour les types plus gros, ces supports reposent sur des plaques en ébonite qui sont fixées solidement au revêtement de caoutchouc du bac en bois. Le couvercle est en ébonite, et on coule par-dessus une substance résineuse.

Ces éléments sont employés pour la traction (automobiles), pour l'allumage des moteurs et pour toutes autres applications (téléphonie, télégraphie, petites batteries d'éclairage, etc.).

Nous donnons ci-dessous les constantes relatives à un élément pour automobiles, d'un poids total de 17 kilogrammes.

	Type de l'élément C6
Dimensions extérieures du bac en bois recouvert, en millimètres :	
Longueur.....	247
Largeur.....	126
Hauteur.....	350
Poids, en kilogrammes :	
Acide à 27° B.....	4,45
Élément complet, acide compris.....	17
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
30 heures.....	246
20 —	219
15 —	195
12 —	180
10 —	171
8 —	162
6 —	150
Intensité maxima de charge, en ampères....	30

Accumulateurs Schulz¹ (Accumulatoren-Werke E. Schulz). — La plaque positive que construit cette Société dans son usine de Witten-sur-Ruhr, en Allemagne, est du type à grande surface.

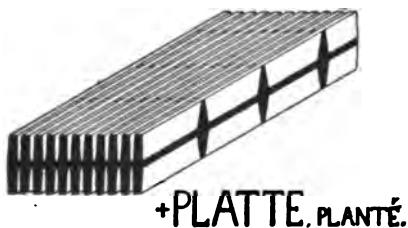


FIG. 398. — Positive Schulz.

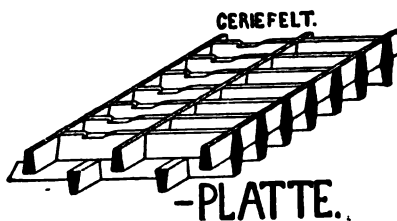


FIG. 399. — Négative Schulz.

Elle est obtenue par coulée. La figure 398 représente une portion de cette plaque. Comme on le voit, elle possède une âme et des nervures très rapprochées, mais d'épaisseur relativement assez forte. Dans le sens transversal, d'autres nervures, plus espacées, viennent consolider l'ensemble.

1. Tout récemment ces accumulateurs ont été introduits en France par la Société française pour la fabrication des accumulateurs électriques, système Schulz.

La formation se fait par le procédé Beckmann, précédemment décrit (Voir p. 412). L'emploi de l'acide sulfureux, qui se transforme en acide sulfurique pendant la charge de formation, présente l'avantage de ne laisser aucune impureté dans l'électrolyte.

La plaque négative, représentée en figure 399, est une grille empâtée. Dans un sens, les nervures, en forme de double trapèze à grande base commune, sont assez rapprochées; dans le sens transversal, les nervures ont la section d'un trapèze simple dont la grande base s'arrête au milieu de la plaque, pendant que la petite base arrive à la surface; ces nervures transversales sont plus espacées que les premières; mais elles se trouvent en chicane des deux côtés de la plaque.

Cette grille empâtée forme une négative dont la capacité est plus grande que celle de la positive à grande surface. Afin d'obtenir un contact plus intime entre la matière et son support, on recourbe les fines nervures à la surface, de telle sorte que les angles vifs ainsi obtenus pénètrent dans la matière.

Ces plaques sont utilisées dans les batteries à poste fixe. Les petits éléments sont montés avec bacs en verre, et les plaques sont suspendues par leurs crochets supérieurs sur les bords du bac. Pour les gros éléments, les bacs sont en bois doublé de plomb intérieurement et recouverts extérieurement de plusieurs couches de vernis inattaquable à l'acide. L'écartement entre les plaques est maintenu par des tubes de verre. L'ensemble des plaques est bloqué dans le bac à l'aide d'arceaux en plomb dur formant ressorts et appliqués, d'une part, sur une paroi interne du bac, et, de l'autre, sur la plaque extrême. Les queues des plaques de même polarité sont réunies par soudure autogène à une barrette en plomb.

Accumulateurs D^r Moll et Palmer. — Ces accumulateurs, que fabriquaient antérieurement la « Berliner Electromobil- und Accumulatoren-Werke », sont uniquement des éléments transportables.

Les plaques sont du type Faure, à oxydes rapportés. Les figures 400 et 401 montrent l'aspect de la négative après et avant empâtage.

C'est une grille qui a ici comme dimensions approximatives 21 centimètres de hauteur et 12 centimètres de largeur. Cette grille possède des nervures verticales à section en double trapèze, la grande base étant commune. Les nervures horizontales sont à section triangulaire, la base étant à la surface de la plaque et le sommet au milieu. Ces nervures sont disposées de telle façon que la nervure

d'un côté corresponde au milieu de l'alvéole de l'autre côté. En outre, sur un même côté, ces nervures sont en chicane d'une case verticale à la suivante.

Les figures 402 et 403 se rapportent à la positive de mêmes dimensions.



FIG. 400 et 401.
Négative Moll et Palmer.



FIG. 402 et 403.
Positive Moll et Palmer.

C'est une grille à larges alvéoles. Après l'empâtage, les pastilles de matière sont perforées comme le montre la figure.

Les éléments sont en général montés avec bacs en ébonite. Pour certaines applications, on emploie des bacs en verre munis de rainures intérieures. Le tableau suivant indique les principales constantes relatives à un élément pour automobiles ou pour tramways.

	Type de l'élément TA17
Nombre de plaques.....	17
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	215
Largeur.....	110
Poids, en kilogrammes :	
Électrodes.....	13,26
Bac et acide.....	4,675
Total.....	17,935
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes:	
7 heures.....	160
5 —	140
3 —	120
Intensité maxima de charge, en ampères.....	30

Accumulateurs de « Berliner Accumulatoren- und Electricitäts-Gesellschaft ». — 1° *Accumulateurs Lehmann*. — Cette Société allemande construit, pour les éléments à poste fixe, les plaques du système Lehmann

qui ont été précédemment décrites et sont connues en France sous le nom de plaques Oméga.

Le montage des éléments diffère peu de celui des éléments Oméga. Avec les bacs en verre, les plaques reposent directement par leurs talons supérieurs sur les bords du bac. L'écartement des plaques est obtenu par trois rangées de tubes, qui sont guidés dans le bas par trois rigoles en plomb entretoisées et maintenues à la partie supérieure entre deux tubes horizontaux reposant sur les plaques et reliés par un cavalier en plomb. Le bloc de plaques est calé dans le bac par trois pièces en plomb antimonieux formant ressort et appuyant à la fois sur une négative extrême et sur la paroi interne du bac.

Pour les gros éléments, les plaques, montées dans des bacs en bois plombé, reposent par leurs talons supérieurs sur des dalles de verre.

Afin de ne pas augmenter les dimensions des plaques, pour les très gros éléments, on dispose dans un même bac deux plaques en parallèle soudées entre elles par leur talon supérieur, cette partie reposant sur une troisième dalle de verre placée au milieu du bac. Les plaques de même polarité sont reliées entre elles par soudure à une barrette.

Les constantes principales de deux éléments de ce type sont les suivantes :

	Type de l'élément	
	G5 verre	H17 bois doublé de plomb
Nature du bac		
Dimensions extérieures, en millimètres :		
Longueur.....	305	909
Largeur.....	260	300
Hauteur.....	285	405
Poids, en kilogrammes :		
De l'élément sans acide.....	39	210
De l'acide de densité 1,18.....	22,4	87,3
De l'élément complet.....	61,4	297,3
Capacité, en ampères-heures, aux différents ré- gimes :		
Régimes lents :		
10 heures....	240	1.233
7,5 —	222	1.134
5 —	200	1.034
3 —	180	918
		43

	Type de l'élément	
	G5	H17
Régimes rapides :		
3 heures	171	875
2 —	147	753
1 —	123	629
Intensité maxima de charge, en ampères :		
Régimes lents.....	60	306
Régimes rapides.....	75	385

2° *Accumulateurs Hammacher*. — Pour les types transportables, les plaques employées sont du type Faure. Les petites plaques sont constituées, comme l'indique la figure 404, par une simple pastille de



FIG. 404.
Plaque Hammacher.



FIG. 405. — Plaque Hammacher.

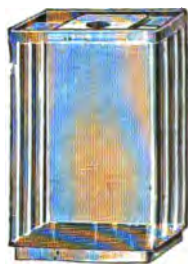


FIG. 406.
Bac en verre moulé.

matière active entourée d'un cadre en plomb antimonieux. Pour les plaques plus grandes, le cadre porte en outre une nervure au milieu, de façon à partager la matière active en deux pastilles, ou bien encore il y a, comme on le voit d'après la figure 405, deux nervures en diagonale.

Pour l'empâtage, on emploie le procédé Hammacher¹, qui consiste à former une pâte avec un mélange d'oxydes de plomb et de substances organiques du groupe de la pyridine, telles que la picoline, la lutidine, etc. On enduit les plaques de cette pâte et on fait sécher à l'étuve pendant plusieurs jours.

Le montage est effectué, selon les applications, dans des bacs en verre, en ébonite ou en celluloïd. La figure 406 montre un bac en verre moulé présentant un rebord intérieur sur lequel reposent les plaques et des nervures qui servent à maintenir l'écartement.

1. Brevet anglais 17161, déposé le 4 août 1896, délivré le 5 juin 1897.

Le montage se fait ainsi très simplement en glissant successivement les plaques dans les différentes rainures. Le couvercle, également en verre, porte une cheminée au milieu et, sur les côtés, des fentes permettant le passage des queues de plaques.

Voici quelles sont les principales constantes relatives à un élément monté dans un bac d'ébonite et pesant en tout 16^{kg},5 :

	Type de l'élément A8
Nombre de plaques.....	17
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	185
Largeur.....	100
Épaisseur.....	6(+) ^{et} 4,5(-)
Dimensions extérieures de l'élément, sans conducteurs, en millimètres :	
Longueur.....	212
Largeur.....	114
Hauteur.....	310
Poids de l'élément complet, en kilogrammes.	16,5
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
7 heures.....	196
5 —	176
3 —	156
Intensité de charge, en ampères :	
Normale.....	35,2
Maxima.....	52

Les connexions d'élément à élément sont des lames ondulées très élastiques fixées à l'aide d'un écrou à main sur les tétons des pôles qui traversent le couvercle en ébonite.

Accumulateurs Pflüger (Pflüger Accumulatoren-Werke A.-G.). — Cette Société allemande fabrique dans son usine de Oberschoene-weide des éléments à poste fixe et des éléments transportables.

1° *Plaques.* — La plaque positive à poste fixe est du type Planté à grande surface. Entièrement en plomb doux, elle possède, comme le montre en perspective la figure 407, des nervures fines et très nombreuses dans un sens, et des nervures plus grosses et plus espacées, dans l'autre sens, afin d'assurer la rigidité nécessaire. Les sections de ces nervures sont trapézoïdales, la grande base étant au milieu de la plaque. Le procédé de formation employé est la méthode de Planté pure.

La plaque négative, à oxydes rapportés, est une grille en plomb doux à petits alvéoles rectangulaires représentée en perspective par la figure 408. Cette grille est empâtée d'un mélange de litharge et d'acide sulfurique.



FIG. 407. — Positive à grande surface Pflüger.

Pour les éléments transportables, on emploie comme plaque positive un quadrillage en plomb antimonieux ayant la forme indiquée par la figure 409, qui se rapporte à une plaque de dimensions : hauteur, 160 millimètres ; largeur, 160 millimètres ; épaisseur, 8 millimètres. Ces quadrillages sont empâtés en ménageant un trou de 4 millimètres de diamètre environ, au milieu de chaque alvéole. La plaque négative est une grille de 6 millimètres empâtée.

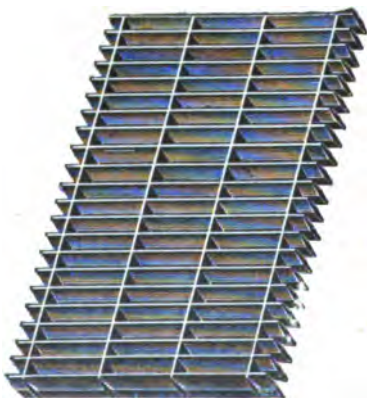


FIG. 408. — Grille négative Pflüger.

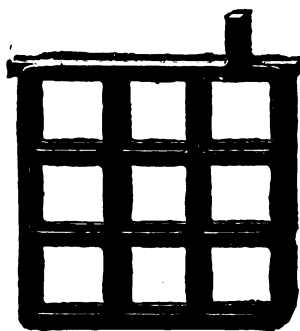


FIG. 409. — Positive à grille Pflüger.

2° *Éléments*. — Les petits éléments à poste fixe sont montés dans des bacs en verre et les plaques reposent directement sur les bords du

bac par des queues qu'elles portent à la partie supérieure. L'écartement des plaques est assuré par trois rangs de tubes de verre qui reposent dans des rigoles en plomb au fond du bac. Les plaques sont calées dans le bac au moyen de trois bandes en plomb antimoniées formant ressort et appuyant, d'un côté, sur la paroi intérieure du bac et, de l'autre côté, sur une négative extrême.

Les gros éléments sont montés avec bac en bois plombé; les plaques reposent alors sur des dalles de verre, qui sont maintenues à la partie inférieure dans la rainure d'une semelle en plomb.

Le tableau suivant exprime les principales constantes de deux éléments à poste fixe.

	Type de l'élément	
	P12	P35
Nature du bac	verre	bois plombé
Dimensions extérieures du bac, en millimètres:		
Longueur.....	250	400
Largeur.....	220	605
Hauteur.....	430	600
Poids, en kilogrammes :		
De l'élément sans acide.....	45	224
De l'acide de densité 1,18.....	19,5	98,5
De l'élément complet.....	64,5	322,5
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
Régimes lents :		
10 heures.....	264	1.273
7 —	231	1.131
5 —	220	1.051
3 —	198	944
Régimes rapides :		
2 —	154	769
1 —	132	638
Intensité maxima de charge, en ampères :		
Régimes lents	66	315
Régimes rapides.....	79	397

Les éléments transportables sont montés avec bacs en verre munis de rainures intérieures ou avec bacs en celluloid. Pour les éléments d'inflammation, par exemple, les bacs sont en celluloid; le couvercle, également en celluloid, ne laisse passer que les deux tiges polaires au travers d'une bague en caoutchouc qui forme joint. Au milieu du couvercle se trouve un bouchon en caoutchouc muni au centre d'un tube capillaire pour le passage des gaz. En outre ce bouchon est entouré d'un capot qui empêche le passage de l'acide.

Voici quelques données relatives à un tel élément de 60 ampères-heures :

	Type de l'élément Ls2
Dimensions extérieures, en millimètres :	
Longueur.....	72
Largeur.....	120
Hauteur.....	190
Poids de l'élément, en kilogrammes.....	3,7
Capacité, en ampères-heures.....	60

Accumulateurs Watt (Watt Akkumulatoren-Werke A.-G.). — Cette

Société allemande construit des éléments à poste fixe et des éléments de traction.

Les positives à poste fixe sont du type à grande surface ; elles sont formées par le procédé Planté pur.

Les plaques négatives, ainsi que les positives transportables, sont du type à oxydes rapportés. Ce sont des grilles qui ont la forme représentée en figure 410. Dans un sens, les barreaux minces et assez rapprochés ont une section en forme de losange ; dans l'autre sens, les barreaux, plus gros et plus écartés, ont une

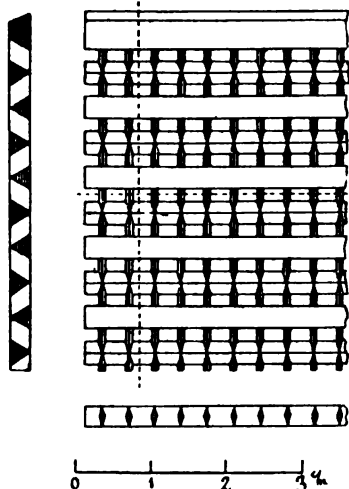


FIG. 410. — Plaque à grille Watt.

section triangulaire et sont disposés en chicane sur les deux côtés de la plaque.

L'empâtage consiste en un mélange de litharge avec 30 0/0 de glycérine et un peu d'acide butyrique.

Le tableau suivant donne les constantes relatives à deux éléments à poste fixe.

	Type de l'élément	
	S9 et Sp9 verre	S21 et Sp21 bois plombé
Nature du bac.....		
Poids, en kilogrammes :		
De l'élément sans acide.....	40	214
De l'acide de densité 1,18.....	23,6	93
De l'élément complet.....	63,6	304

1. Zacharias, *Die Accumulatoren*, p. 382.

Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		Type de l'élément	
		S9 et Sp9	S21 et Sp21
Régimes lents type S :			
	10 heures.....	242	1.197
	7,5 —	222	1.100
	5 —	202	1.003
	3 —	180	891
Régimes rapides type Sp :			
	3 —	171	849
	2 —	147	729
	1 —	123	610
Intensité maxima de charge, en ampères :			
	Type S.....	60	297
	Type Sp.....	75	374

Pour les éléments transportables, la fabrique d'accumulateurs Watt emploie, pour l'immobilisation de l'électrolyte, le procédé Schäffer et Heinemann. Ces auteurs ont réussi à préparer du charbon de bois qui n'est pas plus conducteur que l'acide et qui ne se décompose pas par l'électrolyse. Le montage s'effectue de la façon suivante : On place d'abord une négative sur une table, on dispose sur cette plaque un cadre en bois. L'espace délimité par ce cadre est rempli de poudre de charbon imbibée d'acide sulfurique étendu. On comprime en passant plusieurs fois sous un rouleau de porcelaine. On superpose ensuite une plaque positive, puis un cadre en bois, et on répète l'opération précédente. Quand le bloc de plaques est terminé, on l'introduit dans le bac dont on garnit également de poudre de charbon tous les espaces libres.

Les plaques sont réunies par soudure à une barrette en plomb, qui porte en son milieu un téton conique vertical en plomb dur muni d'un pas de vis. La connexion est constituée par une série de bandes de plomb très minces et très flexibles, soudées de chaque côté à un anneau en plomb dont l'ouverture correspond à la forme conique du téton. L'anneau est serré sur celui-ci à l'aide d'un écrou en plomb.

Un élément de ce type, pesant 16 kilogrammes et employé pour la traction des tramways, a pour principales constantes les valeurs suivantes :

	Type Stg3
Dimensions extérieures du bac d'ébonite, en millimètres :	
Hauteur.....	335
Largeur.....	180
Longueur.....	97
Poids total de l'élément, en kilogrammes.....	16

Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	Type Stg3
10 heures.....	102
8 —	96
6 —	90
5 —	80
4 —	76
3 —	72
2 —	54
1 —	39
Intensité maxima de charge, en ampères :	
Au début.....	42
A la fin.....	15

La Société des Accumulateurs Watt fabrique en outre des éléments dont les plaques empâtées ont leur quadrillage en plomb doux, et dont les positives appartiennent par conséquent au type mixte.

Accumulateurs Behrend (Behrend Accumulatoren-Werke G. m. b. H.).

— Les plaques construites par cette fabrique allemande sont de deux types : plaques à grande surface et plaques à grille empâtée. Les premières, du type Wehrlin, sont employées uniquement comme plaques positives d'éléments stationnaires à décharge rapide (une à trois heures). Les secondes sont utilisées soit comme positives, soit comme négatives dans tous les autres cas.

La plaque Wehrlin, à grande surface, est caractérisée par des rainures profondes en zigzag, qui courent du haut en bas de la plaque et de chaque côté. En outre, les nervures d'un côté croisent celles du côté opposé, de façon à donner à la plaque une grande rigidité.

Le développement de surface atteint 8 à 10. Ces plaques subissent une formation électrolytique d'après un procédé spécial.

La plaque à grille porte des nervures verticales ainsi que des petites nervures horizontales à section triangulaire et disposées de telle sorte qu'elles correspondent d'un côté de la plaque au milieu des alvéoles de l'autre côté.

Pour les éléments à poste fixe, on emploie, selon la grandeur, soit des bacs en verre, soit des bacs en bois plombé.

Dans le type G relatif aux décharges lentes (trois à dix heures), on fait usage de positives et négatives à grille empâtée. Le type GK pour décharges rapides (une heure à trois heures) comprend des positives à grande surface et des négatives à grille.

Avec les bacs en verre, les plaques reposent par leurs crochets

supérieurs sur les bords du bac. Elles sont supportées par une dalle de verre lorsqu'on fait usage de bacs en bois plombé. L'écartement des plaques est assuré par des tubes en verre maintenus par des projections que portent les plaques négatives. Les plaques de même polarité sont soudées à une barrette de connexion, à l'aide d'une soudure rapide inattaquable à l'acide et ne nécessitant pas d'appareil à hydrogène. Des pièces en plomb antimonieux, placées d'un côté entre le bac et la négative extrême, maintiennent solidement les plaques.

Pour les éléments transportables, les plaques à grille en plomb antimonieux sont garnies de matière active de composition spéciale comprimée mécaniquement et perforée.

Le montage de ces éléments se fait de la façon suivante : les plaques négatives reposent par de petits pieds en plomb sur des nervures de renforcement du bac ; les plaques positives sont suspendues sur celles-ci par l'intermédiaire de baguettes en matière isolante. Les plaques positives sont enveloppées d'une feuille d'ébonite ondulée et perforée tenue au moyen d'anneaux en caoutchouc qui fixent l'écartement des positives et des négatives.

Les prises de courant traversent le couvercle au milieu de bagues de caoutchouc, et ce couvercle est lui-même joint sur l'élément par une matière, de façon à rendre cet élément étanche et néanmoins facilement démontable.

Au milieu du couvercle, l'ouverture pour le contrôle de l'état de l'acide est obturée par un bouchon qui empêche les projections d'acide.

Une particularité de montage consiste dans l'emploi comme connexion d'élément à élément de fils d'argent recuits reliés aux pôles en plomb par une soudure spéciale inattaquable à l'acide et facilement fusible. On a eu recours à l'argent en vue d'obtenir des connexions à la fois élastiques, inattaquables en même temps que très conductrices. Leur montage et leur démontage est en outre simple et ne nécessite que l'emploi du fer à souder. D'après le constructeur, l'augmentation de prix due à l'emploi de l'argent serait très faible.

Les différents types transportables (types H, F, D, C) ont, comme capacités massiques rapportées au kilogramme de poids total d'élément, les valeurs suivantes :

11,3 ampères-heures au régime de 20 heures		
9,8	—	10 —
8,2	—	6 —

Les éléments pour traction type Tr ont une capacité massique un peu plus élevée et qui atteint 10,5 ampères-heures par kilogramme d'élément au régime de cinq heures.

Accumulateurs Wüste et Rupprecht. — Cette maison de Vienne (Autriche) a présenté au concours de l'Automobile-Club, en 1898, un

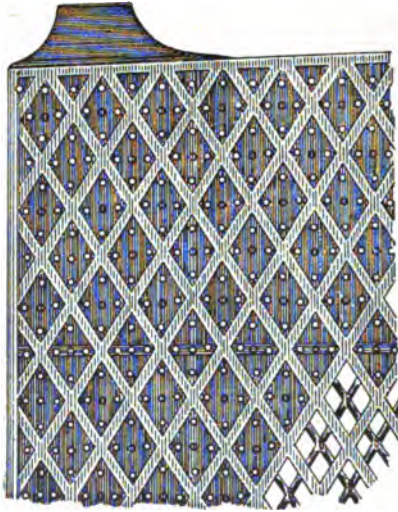


FIG. 411. — Plaque Wüste et Rupprecht.

élément pour automobiles, dont les plaques sont du type Faure. Ces plaques seraient, paraît-il, construites maintenant par l'« Accumulatoren - Fabrik Aktien-Gesellschaft ». Le support, en plomb antimonié, est constitué, comme le représente la figure 411, par deux grilles superposées et ayant des ouvertures en forme de losange. Dans la plaque représentée ici, dont les dimensions sont : hauteur, 193 millimètres ; largeur, 166 millimètres, il y a 408 ouvertures. Les ner-

vures de ces grilles ont une section triangulaire dont la base se trouve à la surface de la plaque, tandis que l'arête, située à 1 millimètre de la base, se projette dans l'intervalle compris entre les deux grilles. Ces grilles sont légèrement écartées l'une de l'autre, l'écartement étant assuré par un rebord que possède chacun des cadres ainsi que par de petites tiges placées normalement à la plaque au sommet de chaque losange. Ces tiges viennent affleurer la surface de la plaque ou encore sont soudées sur des nervures disposées à angle droit et qui divisent ici la plaque en douze rectangles.

L'assemblage des deux grilles est fait de telle façon que le centre des losanges d'un côté se trouve en face du sommet des losanges opposés.

La plaque est empâtée, et chaque pastille est perforée de quatre trous.

Des plaques du même genre ont été également fabriquées par cette maison, en constituant des pastilles en matière active très fortement

comprimée et en coulant du plomb antimonieux tout autour de ces pastilles assemblées dans un moule spécial.

Les éléments pour automobiles sont montés avec bacs en ébonite fermés par un couvercle d'une seule pièce, également en ébonite et muni de trois trous, dont deux pour laisser passer les prises de courant, et le troisième, fermé par un bouchon, pour le dégagement gazeux.

Les plaques reposent sur un cadre en celluloïd renforcé par deux traverses dans le sens de la largeur du bac. L'écartement est assuré par des baguettes en celluloïd soudées au cadre à la partie inférieure et réunies en haut par une ceinture en celluloïd. La réunion des plaques de même polarité se fait par soudure à une barrette en plomb. L'ensemble des plaques forme ainsi un bloc qu'on peut facilement sortir du bac.

Voici quelles étaient les principales constantes de l'élément présenté au Concours de l'Automobile-Club¹ :

Nombre des plaques.....	11
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	193
Largeur.....	166
Épaisseur.....	4(+)et3(-)
Dimensions extérieures du bac, en millim. :	
Hauteur.....	255
Longueur.....	175
Largeur.....	95
Poids, en kilogrammes :	
Des plaques positives.....	3,75
Du bac.....	0,7
De l'acide de densité 1,231.....	2,5
Total de l'élément.....	13,5
Capacité, en ampères-heures, au régime de 5 heures.....	120

Accumulateurs Titan. — La fabrique autrichienne Franz Heimel construit des accumulateurs dont un type a été présenté au Concours d'Accumulateurs de l'Automobile-Club en 1898.

Les plaques sont du type mixte ; la construction est la même pour les positives et pour les négatives. La figure 412 indique l'aspect d'une électrode. La matière active est contenue dans un sac formé de deux feuilles de plomb doux de faible épaisseur ; une des deux

1. *Éclairage électrique*, t. XXII, p. 342; 3 mars 1900.

feuilles est rabattue sur la première de façon à fermer le sac. Lorsque l'empâtage est terminé, on réunit les deux feuilles, puis on

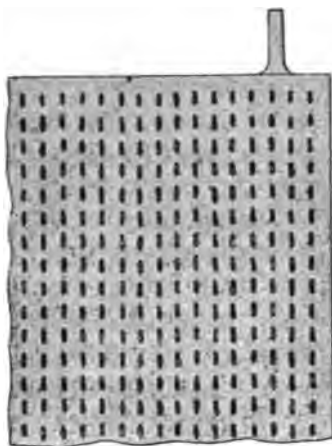


FIG. 412. — Plaque Titan.

perfore chacune d'elles de fentes rectangulaires et disposées en quinconce des deux côtés. Toutes les languettes de plomb qui ont été détachées sur trois côtés seulement pendant la perforation sont repoussées à l'intérieur de la matière active.

Les plaques sont montées dans un bac en ébonite ; elles sont supportées par un châssis placé au fond du bac et constitué par un certain nombre de supports en celluloïd portant des encoches et reliés ensemble par des traverses en celluloïd. Les séparateurs sont constitués par des feuilles de celluloïd très finement perforé et qui sont munies de nervures verticales. Les plaques de même polarité sont réunies par soudure à une barrette.

Les principales constantes d'un élément présenté au concours de 1898, pour une capacité de 120 ampères-heures au régime de cinq heures, sont les suivantes :

Nombre de plaques.....	11
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	160
Largeur.....	100
Épaisseur.....	7
Dimensions extérieures du bac, en millim. :	
Hauteur.....	250
Longueur.....	135
Largeur.....	120
Poids, en kilogrammes :	
D'une positive.....	0,89
D'une négative.....	0,45
Du bac.....	0,565
De l'acide ($d = 1,28$).....	2,35
Total de l'élément.....	12,00

Accumulateurs de la « Chloride Electrical Storage Syndicate Limited ». — Cette Société fabrique, dans son usine de Manchester, des

plaques positives à grande surface et des négatives au chlorure de plomb.

1° *Plaques.* — La plaque positive, semblable pour tous les types d'éléments, les dimensions seules étant variables, est représentée par la figure 413, qui se rapporte à une plaque ayant comme dimensions extérieures : hauteur, 232 millimètres, queue non comprise ; largeur, 235 millimètres.

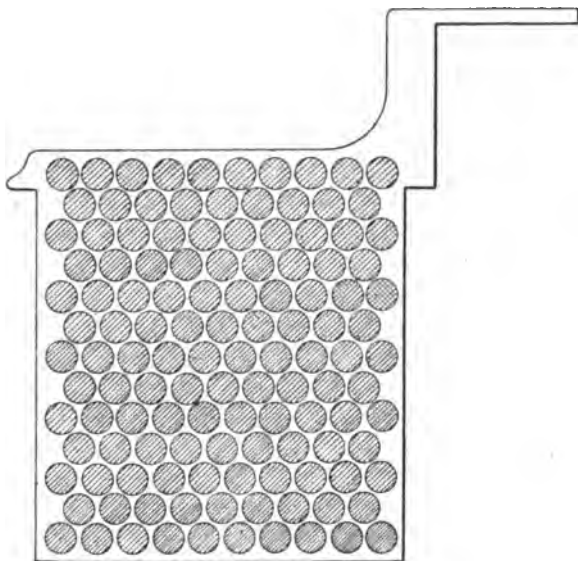


FIG. 413. — Positive de la « Chloride Electrical Storage L. ».

C'est un quadrillage en plomb antimonieux coulé sous pression, afin d'obtenir un métal plus homogène. Ce quadrillage coulé présente une série de trous de section circulaire et de forme tronconique, la petite base étant au milieu de la plaque, ce qui permet le démoulage. C'est dans ces trous qu'on vient loger le plomb actif ; celui-ci est constitué de la façon suivante : de longues bandes en plomb doux ayant, comme largeur, l'épaisseur de la plaque, soit environ 8 millimètres, sont laminées par des machines spéciales qui produisent sur une face du ruban des cotes à section triangulaire et le découpent ensuite de longueur convenable.

Après cette opération, désignée sous le nom de « gimping », les bandes sont enroulées en forme de spirale (rosette), puis introduites à la main dans les trous du quadrillage. Quand les plaques sont ainsi garnies, on les comprime à la presse hydraulique ; cette com-

pression complète mécaniquement la fixation des rosettes. Les figures 414 et 415 montrent un ruban et une rosette.

Les plaques ainsi fabriquées, montées comme positives en regard de plaques de plomb servant d'électrodes négatives d'atelier, sont formées électrochimiquement et sortent de cette opération recouverte d'une couche mince et adhérente de peroxyde.



FIG. 414. — Ruban de plomb.

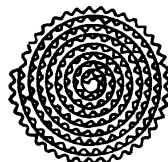


FIG. 415. — Rosette.

Comme on le voit, cette plaque positive appartient au genre Planté. En modifiant convenablement le rapport entre le poids de plomb doux et le poids total de la plaque, on peut faire varier la capacité spécifique de la plaque et en faire à volonté une plaque à poste fixe ou une plaque de traction. Dans le premier cas, ce rapport atteint environ 50 0/0; il est ordinairement égal à 58 0/0 environ dans le second cas. C'est ce qu'on peut déduire du tableau comparatif suivant :

	Poste fixe	Traction
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	270	254
Largeur.....	235	182
Épaisseur.....	8	8
Poids, en kilogrammes :		
Quadrillage.....	2,098	1,248
Rosettes.....	2,125	1,728

La plaque négative est du type à pastilles de chlorure de plomb. C'est la plaque bien connue de la Société pour le Travail électrique des métaux. La forme seule de la pastille est ici un peu différente.

La figure 416, qui se rapporte à une plaque négative de 272 millimètres de hauteur (queue non comprise) et de 235 millimètres de largeur, montre que la négative est composée de pastilles hexagonales, perforées chacune de deux petits trous qui assurent la circulation de l'électrolyte et empêchent les gonflements de matière.

Le chlorure de plomb est fabriqué à l'usine en attaquant la litharge par l'acide acétique, puis en précipitant la solution par l'acide chlor-

hydrique. Après séchage, le chlorure de plomb est introduit dans de grands creusets et mélangé à du chlorure de zinc.

Le mélange fondu est alors coulé en pastilles, et ces pastilles sont disposées ensuite à la main dans un moule à plaques. Le plomb antimonieux coulé dans ce moule sertit toutes les pastilles dont tous

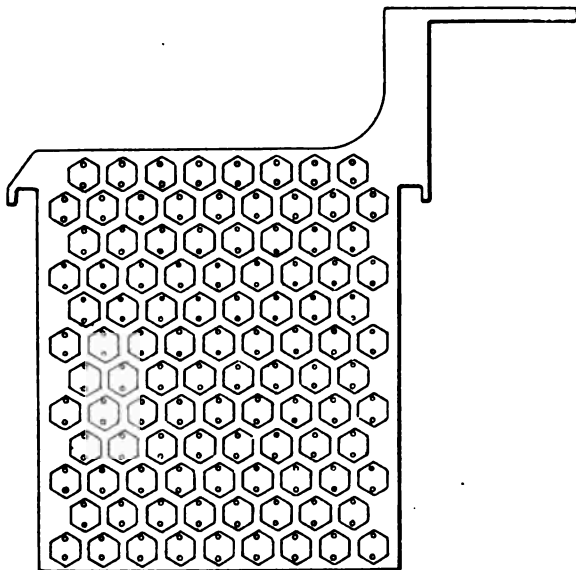


Fig. 416. — Négative de la « Chloride Electrical Storage L. ».

les côtés sont en forme de biseau. Pour la réduction, les plaques sont mises en contact avec des plaques de zinc, et les pastilles de chlorure de plomb sont transformées en pastilles de plomb spongieux.

En faisant varier les proportions relatives de plomb spongieux et de quadrillage, on peut faire varier la capacité spécifique. Le tableau suivant permet de comparer à ce point de vue les plaques négatives à poste fixe et celles de traction.

Le rapport entre le poids de plomb spongieux et le poids total de la plaque atteint 0,435 dans le premier cas, et 0,472 dans le second.

	Poste fixe	Traction
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	276	254
Largeur.....	235	182
Épaisseur.....	5	5
Poids, en kilogrammes :		
Quadrillage.....	1,394	0,848
Plomb spongieux.....	1,072	0,756

2^e *Éléments*. — Pour les éléments à poste fixe, le montage des plaques s'effectue dans des bacs en verre pour les petits éléments et, pour les gros, dans des bacs en bois doublé de plomb, ou encore en plomb massif.

Les plaques sont suspendues par les crochets qu'elles portent à la



FIG. 417. — Élément de la « Chloride Electrical Storage L. ».

partie supérieure (fig. 413 et 416) sur deux dalles de verre qui sont fixées en bas dans les rainures d'un châssis en bois reposant au fond du bac et retenues en haut par les crochets de forme spéciale des négatives (Voir fig. 416). L'écartement des plaques est assuré par des tubes de verre possédant une tête aplatie qui repose sur la partie supérieure des plaques. La figure 417 donne une vue d'ensemble de l'élément type RG7 pour éclairage. Les plaques sont soudées à deux barrettes massives en plomb, qui portent les queues de prise de courant.

Dans le tableau suivant, nous avons résumé les valeurs caractéristiques de deux éléments du type à poste fixe.

	Type de l'élément	
	R. G. 4 verre	R. L. 20 plomb
Nature du bac.....		
Dimensions extérieures du bac, en millimètres :		
Hauteur.....	356	356
Longueur.....	178	788
Largeur.....	317	381
Nombre de plaques.....	9	41
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	270 (+)	270 (+)
Largeur.....	276 (-)	276 (-)
Épaisseur.....	235	235
Poids, en kilogrammes :		
Des plaques positives.....	16,89	84,16
— négatives.....	12,33	51,79
Total d'électrodes.....	29,22	136,25
— de l'élément.....	57,50	291
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
9 heures.....	240	1.200
6 —	216	1.080
3 —	176	880
1 —	120	600
Intensité de charge, en ampères :		
Normale.....	32	160
Maxima.....	60	295

Pour les éléments de traction, ou transportables, le montage s'effectue dans des bacs en ébonite. D'après les constructeurs, les plaques positives de ce type, en service notamment sur les tramways de Birmingham, seraient capables de donner un parcours de 40.000 kilomètres-voitures avant renouvellement.

Dans le tableau ci-dessous ont été relevées les principales constantes relatives à un élément spécialement employé pour la propulsion des bateaux de plaisance.

	Type de l'élément
	LRS2 ébonite
Nature du bac.....	
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Hauteur.....	343
Longueur.....	89
Largeur.....	241

	Type de l'élément LRE2
Nombre de plaques.....	5
Poids total de l'élément, en kilogrammes....	16,33
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
9 heures.....	80
6 —	72
3 —	60
1 —	40
Intensité de charge, en ampères :	
Normale.....	10
Maxima ..	20

Accumulateurs E. P. S. (Electrical Power Storage Co). — Cette Société, fondée en 1882, fut la première à fabriquer en Angleterre les plaques Faure, Sellon, Volkmar.

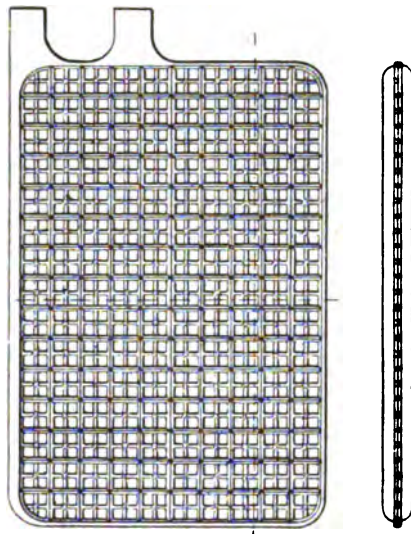
1° Plaques. — Pour les décharges lentes, les plaques employées (type 1887) sont du type Faure, à grilles. Les barreaux ont une section en forme de trapèze double dont la grande base, au milieu de la plaque, a environ 1^{mm},3 pendant que la petite base, à la surface de la plaque, a 0^{mm},25 environ. Les alvéoles, de forme carrée, ont environ 7 millimètres de côté. Les positives et les négatives sont semblables et de même épaisseur. Elles sont coulées en plomb doux.

Pour les décharges moyennes, les négatives sont les mêmes que ci-dessus; mais les positives, du type mixte, sont semblables aux plaques à augets T. E. M.; elles ont une âme et sont coulées en plomb doux, puis empâtées.

Pour les décharges rapides, les négatives sont du type à grille coulée en plomb doux et dont les alvéoles rectangulaires ont environ 13 × 5 millimètres. Les positives, du type mixte, ont un quadrillage de forme semblable à celui des plaques Tudor, T. E. M., etc. Ce sont des plaques coulées en plomb doux munies d'une âme centrale et comportant un grand nombre de fines nervures horizontales à section triangulaire et très rapprochées.

Pour des applications spéciales (éclairage des trains et éléments transportables), on emploie une grille de forme particulière et représentée en figure 418.

La grille représentée ici a 200 millimètres de hauteur, 140 millimètres de largeur et 4 millimètres d'épaisseur. On voit que trois nervures de 3 millimètres de hauteur dépassent la surface de la plaque. Ces nervures ne servent pas seulement à augmenter la solidité mé-



0 5 10 15 centimètres

FIG. 418. — Plaque à grille E. P. S.

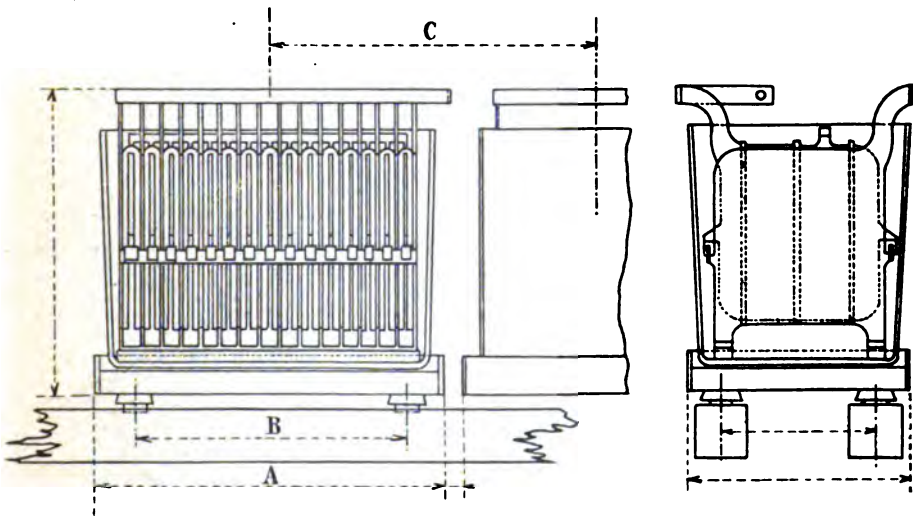


FIG. 419. — Montage des éléments, type L.

canique de la plaque, mais encore contribuent à assurer la répartition uniforme du courant. Cette grille, dont les alvéoles carrés ont 13 millimètres de côté, peut être coulée dans un moule en deux parties. Elle pèse 590 grammes avant empâtage.

Pour les applications à la traction automobile, les plaques sont du type Faure-King. Ce sont des grilles en plomb antimonieux, à alvéoles carrés, et qui possèdent perpendiculairement à leur plan un certain nombre de petites projections. Après empâtage (à base de minium et sans acide), on rabat ces petites projections sur la matière active par compression à la presse hydraulique. Les positives et les négatives sont semblables.

2° *Éléments*. — Le montage des plaques à décharges lentes (dix heures au moins), type L, est représenté schématiquement par la figure 419.

Les négatives portent chacune deux pieds en plomb ; ces pieds sont réunis à la partie inférieure par soudure à deux barrettes de plomb qui reposent sur des tasseaux en bois. Les négatives sont réunies, d'autre part, de chaque côté par une autre barrette en plomb fixée au milieu de la hauteur. Les plaques positives, qui portent en leur milieu des crochets, reposent par ceux-ci sur ces barrettes en plomb, des supports en ébonite étant interposés de façon à éviter le contact des plaques de polarité contraire. Les plaques sont séparées entre elles par trois agrafes en ébonite. Les queues de prise de courant des plaques de même polarité sont soudées à une barrette en plomb qui forme collecteur et porte un œillet dans lequel s'engage le boulon qui doit réunir deux éléments voisins.

Voici, d'après le Catalogue de 1903, quelques constantes d'un de ces deux éléments :

	Type L11
Nombre de plaques.....	11
Nature du bac.....	verre
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Longueur.....	184
Largeur.....	330
Hauteur du bac.....	368
Hauteur totale.....	444
Poids d'acide de densité 1,20, en kilogrammes.	16,8
Poids de l'élément complet, en kilogrammes.	46,7
Capacité, en ampères-heures (au régime maximum de 10 heures).....	220
Intensité normale de charge, en ampères....	16 à 22

Pour les éléments à décharges moyennes (type WS), le montage est représenté par la figure 420. Comme dans le cas précédent, les négatives sont reliées à la partie inférieure ; mais c'est du bas que part la prise de courant, au lieu d'être, comme précédemment, à la partie supérieure.

Les positives sont reliées entre elles à la partie supérieure par deux barrettes de plomb, qui sont à cheval sur les négatives par l'intermédiaire de cavaliers en ébonite.

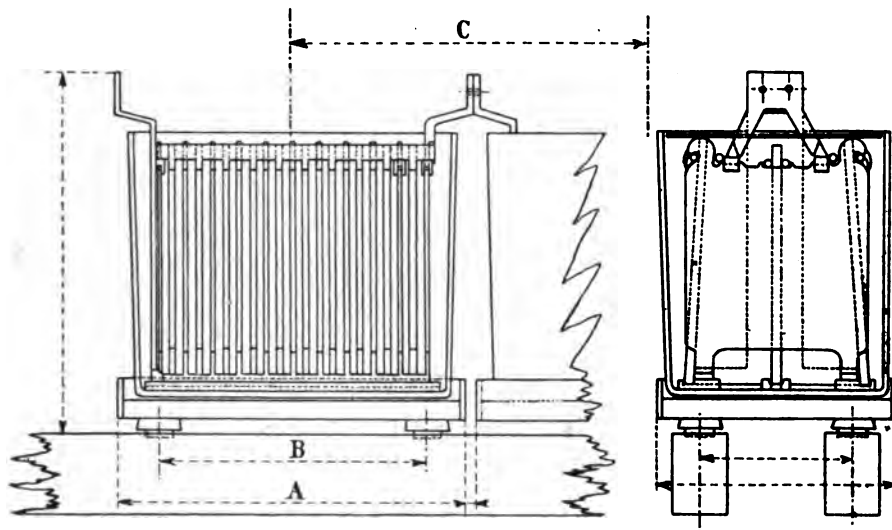


FIG. 420. — Montage des éléments, type WS.

Dans chaque intervalle, trois tubes de verre assurent l'écartement des plaques. Chacune des bandes de connexion porte deux trous pour le passage de deux boulons servant à réunir deux éléments voisins.

Le tableau suivant donne les principales constantes de deux éléments de ce type.

	Type	
	WS9	WS42
Nombre de plaques.....	9	42
Nature du bac.....	verre	bois plombé
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :		
Longueur.....	244	648
Largeur.....	330	470
Hauteur du bac.....	368	406
Hauteur totale.....	457	495

	Type	
	WS9	WS42
Poids d'acide de densité 1,20, en kilogrammes.....	20	66,7
Poids de l'élément complet, en kilogrammes.....	66,7	274,4
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
7 heures.....	224	1.120
3,5 —	168	840
2 —	120	600
Intensité normale de charge, en ampères.....	23 à 45	220

Le montage des éléments à décharges rapides (type P) est représenté schématiquement en figure 421. Les bacs sont en bois plombé; les plaques sont supportées par des dalles au moyen de crochets qu'elles portent à la partie supérieure. Quatre rangées de tubes maintiennent l'écartement des plaques. Dans le Catalogue de 1903, nous trouvons les renseignements suivants pour un élément de ce type:

	Type P21
Nature du bac	bois plombé
Nombre de plaques.....	21
Encombrement extérieur d'un élément, en millimètres :	
Longueur.....	464
Largeur.....	540
Hauteur (isolateurs et connexions compris)	667
Poids approximatif de l'élément complet, en kilogrammes.....	342,9
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
5 heures.....	1.050
3 —	930
1 —	500

Entre les plaques et la chemise de plomb du bac on a interposé une feuille d'ébonite de 1^{mm},5. La figure montre que les connexions entre éléments voisins se font par soudure à une barrette en plomb.

Les bacs des types P et OK peuvent être faits entièrement en plomb, la chemise de plomb étant maintenue par un encadrement spécial en grosses nervures de plomb (Voir *fig.* 422).

Le montage des plaques Faure-King pour éléments d'automobiles

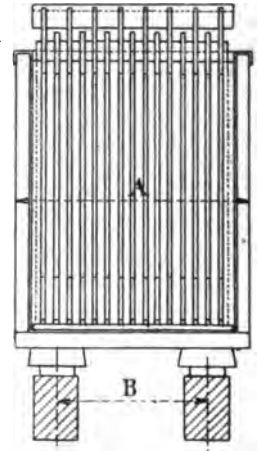
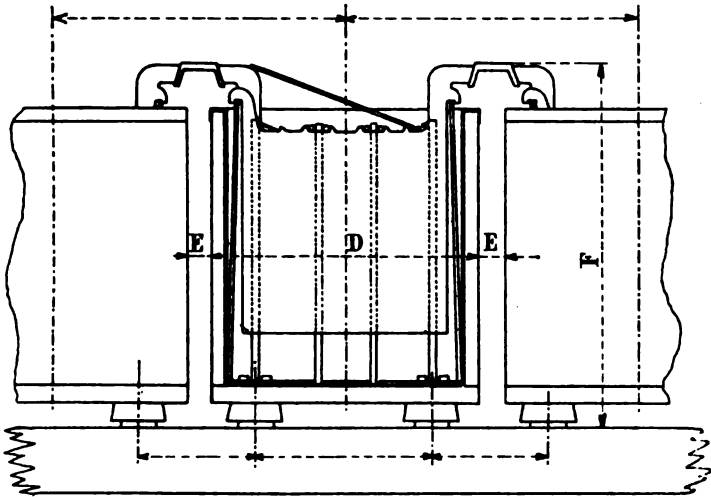


FIG. 421. — Montage des éléments, type P.

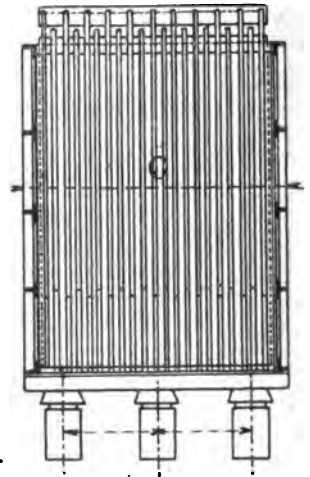
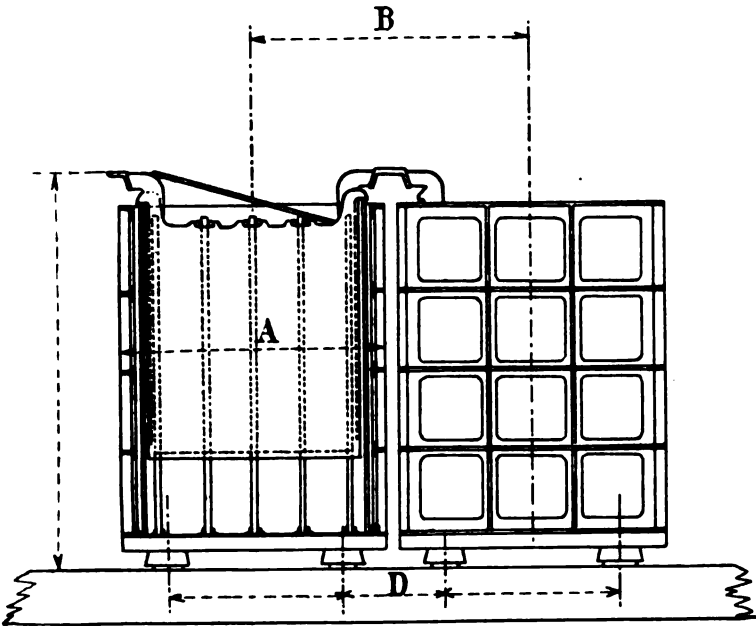


FIG. 422. — Montage des éléments, types P et OK.

se fait dans des bacs en ébonite munis de petites lentilles extérieures faisant corps avec le bac, et en saillie de quelques millimètres de façon à assurer l'écartement de deux bacs voisins.

Les plaques reposent sur deux tasseaux en bois placés au fond du bac.

Les positives sont enveloppées de carton d'amiante, puis d'une feuille d'ébonite perforée, et introduites dans un cadre en ébonite.

Entre les plaques se trouvent des fourches en ébonite. Un couvercle en bois placé sur le liquide empêche les projections. Les plaques de même polarité sont réunies par soudure à une barrette. Antérieurement les connexions d'élément à élément étaient constituées par un câble en cuivre recouvert d'un tube de caoutchouc. Le Catalogue de 1903 donne les constantes suivantes pour un élément de ce type :

Nature du bac.....	Type B13 ébonite
Nombre de plaques.....	13
Poids approximatif de l'élément, en kilogr...	17,7
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
7 heures	168
5 —	150
3 —	144

Pour le montage des plaques spéciales de la figure 418, on place sur les nervures de renforcement des coins en ébonite qui isolent les plaques les unes des autres.

Accumulateurs Hart (Hart accumulator Company Limited). — Cette Société anglaise fabrique des plaques mixtes. Le quadrillage est coulé en plomb doux. La figure 423 qui le représente se rapporte à une plaque de dimensions : 241 millimètres de hauteur, 229 millimètres de largeur et 8 millimètres d'épaisseur.

Les figures 424 et 425 montrent une partie de la plaque en coupe verticale et horizontale.

Ce quadrillage possède une âme, et, dans le sens vertical, des nervures à section triangulaire, espacées de 30 millimètres environ.

Dans le sens horizontal sont disposées un grand nombre de fines nervures, à section triangulaire (*fig.* 424). Ces fines nervures sont écartées de 2^{mm},8 environ d'axe en axe.

Après la coulée, la plaque passe sous un laminoir qui donne aux nervures horizontales la courbure représentée en figure 421.

Un quadrillage $241 \times 229 \times 8$ millimètres pèse 2.722 grammes. Après empâtage, la plaque pèse 3.315 grammes.

Le montage des petits et moyens éléments à poste fixe se fait dans des bacs en verre. Les plaques sont supportées par des dalles

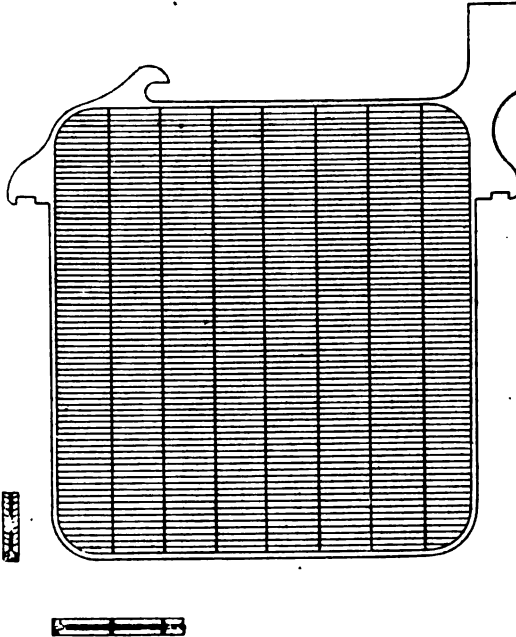


FIG. 423, 424 et 425. — Plaque Hart.

de verre à l'aide des crochets qu'elles possèdent à la partie supérieure et sur le côté. Elles sont séparées par trois rangées de tubes de verre. Les dalles de verre s'engagent dans des rainures en bois noirci. Celles-ci sont assemblées avec un cadre en bois de teck dont les pièces supérieures sont mobiles. Le bloc de plaques est placé entre les quatre montants de deux de ces cadres, puis on fixe ensuite les pièces mobiles. La figure 426 montre le bloc de plaques ainsi assemblées. Ce bloc est placé dans le bac en verre qui est supporté par un plateau en pin bien sec renfermant de la sciure de bois. Les isolateurs de l'élément se placent sous ce plateau. On voit en figure 427 l'aspect de l'élément monté.

Pour connecter les éléments entre eux, on fait usage ici du dispositif spécial suivant: les plaques de même polarité sont reliées par soudure à une barrette en plomb qui porte la queue de prise de

courant munie d'une oreille. Pour relier deux éléments, on applique l'une contre l'autre et très exactement les deux oreilles, ainsi que le montre la figure 428. Un boulon conique en matière inattaquable est



FIG. 426. — Bloc de plaques.



FIG. 427. — Élément Hart monté.

enfoncé et les deux oreilles sont jointes fortement à l'aide d'un écrou. La connexion est ainsi assurée non seulement par les faces des oreilles, mais aussi par la surface du boulon lui-même.

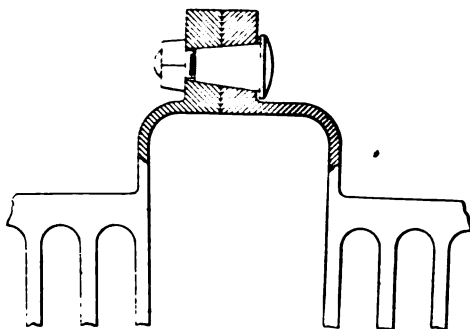


FIG. 428. — Connexion Hart.

Pour les plus gros éléments, employés dans les stations centrales, les bacs sont en bois plombé et les plaques, également supportées par les dalles, sont jumelles, ce qui dispense de toute connexion.

Nous donnons dans le tableau suivant les principales valeurs caractéristiques de deux éléments de ce type.

	Type de l'élément	
	D (Éclairage)	26 (Station centrale)
Nature du bac.....	verre	bois plombé
Nombre de plaques.....	11	26
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	241	
Largeur.....	229	
Épaisseur.....	8	
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :		
Longueur.....	251	700
Largeur.....	337	422
Hauteur totale.....	533	660
Hauteur du bac.....		565
Poids, en kilogrammes :		
De plaques.....	38,66	
Total d'élément (acide compris).....	65,77	359,25
Capacité, en ampères-heures, aux différents régimes :		
10 heures.....		1.130
9 —	243	
7 —	231	
5 —	200	1.000
2 —		750
1 —		500
Courant de charge, en ampères :		
Normal.....	25	150
Maximum.....		187

L'acide employé est à la densité 1,19.

Dans les éléments de traction, on emploie les mêmes plaques ; mais, dans le montage, celles-ci reposent sur des tasseaux placés sur le fond du bac en ébonite. Un élément de 18^h,15 a comme principales constantes :

Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Longueur.....	132
Largeur.....	159
Hauteur totale.....	349
Poids de l'élément complet, acide compris, en kilogrammes.....	18,15
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
9 heures.....	117
3 —	100
Intensité normale de charge, en ampères....	15

Les éléments d'inflammation possèdent également des plaques du même type que celles à poste fixe ; mais la proportion de matière active est beaucoup plus grande. Ainsi, le poids de la plaque étant de 907 grammes, le quadrillage ne pèse que 423 grammes.

Ces éléments peuvent donner 13 ampères-heures par kilogramme de poids total.

Accumulateurs W. Pope and Son. — Cette maison anglaise a présenté au Concours d'Accumulateurs de l'Automobile-Club, en 1898, des éléments dont les plaques, à oxydes rapportés, sont du type Sherrin.

La plaque positive, représentée en figure 429, est constituée par une série de cylindres, ayant 13 millimètres de diamètre, soudés à la partie supérieure à une barrette qui porte la queue de prise de courant, et, à la partie inférieure, à une bande mince de plomb qui maintient l'ensemble.

Chaque cylindre comporte une âme en plomb antimonieux obtenue par coulée et présentant l'aspect d'une bande perforée, tordue en spirale, et terminée en haut et en bas par une partie cylindrique.

Cette bande est recouverte d'un empâtage qui affecte la forme cylindrique et est maintenu extérieurement par un ruban mince en ébonite qui, enroulé au moment de l'empâtage, pénètre dans la masse et l'affleure.

Le ruban d'ébonite recouvre environ la moitié de la surface extérieure du cylindre de matière active. Une plaque positive ayant 200 millimètres de hauteur, 115 millimètres de largeur et 13 millimètres d'épaisseur pèse 1.120 grammes.

La plaque négative, représentée en figure 430, est une grille coulée en plomb antimonieux, puis empâtée. Les nervures, qui sont très fines, ont une section en forme de losange ; les alvéoles rectangulaires ont 50 millimètres de hauteur et 6 millimètres de largeur. Après l'empâtage, il n'y a que le cadre et les nervures horizontales de la plaque qui sont laissées apparentes.

Une plaque négative ayant 200 millimètres de hauteur, 115 millimètres de largeur et 5 millimètres d'épaisseur pèse 600 grammes, dont 250 de quadrillage et 350 grammes de matière active.

Pour le montage, les plaques positives ainsi que les plaques négatives sont enfermées dans une gaine en ébonite perforée ; ces enveloppes maintiennent l'écartement entre les plaques. Le bac en ébo-

nite porte, au fond, des nervures qui servent à supporter les plaques. Le couvercle est en bois; il est bien ajusté sur le bac et porte deux ouvertures rectangulaires pour le passage des tiges de connexion

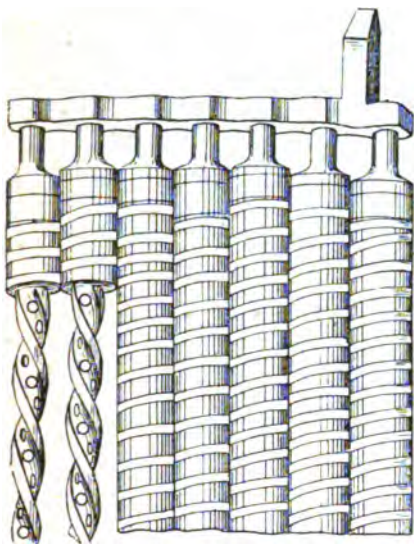


FIG. 429. — Positive Pope and Son.

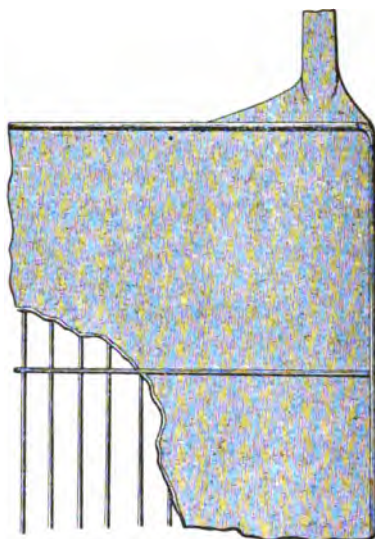


FIG. 430. — Négative Pope and Son.

et un trou circulaire, fermé par un bouchon, pour l'évacuation des gaz.

L'élément présenté au Concours de 1898, pour une capacité de 120 ampères-heures au régime de cinq heures, avait comme principales constantes :

Nombre de plaques.....	17
Dimensions des plaques, en millimètres:	
Hauteur.....	200
Largeur.....	115
Épaisseur.....	13 (+) et 5 (—)
Dimensions extérieures du bac, en millim.:	
Hauteur.....	265
Longueur.....	207
Largeur.....	132
Poids, en kilogrammes:	
Des électrodes.....	14,36
Du bac.....	1,27
De l'acide (densité 1,28).....	2,37
Total de l'élément.....	20

Accumulateurs Hathaway. — La maison anglaise J. Garfield Hathaway a présenté au Concours de l'Automobile-Club, en 1898, un élément dont les plaques sont du type à oxydes rapportés.

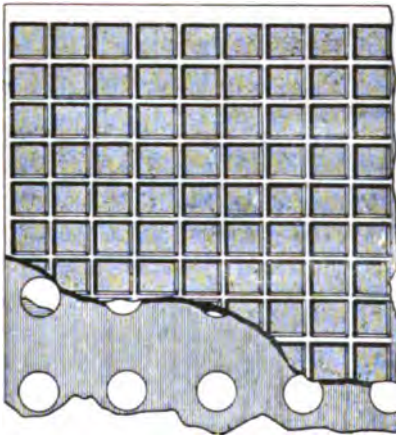


FIG. 431. — Positive Hathaway.

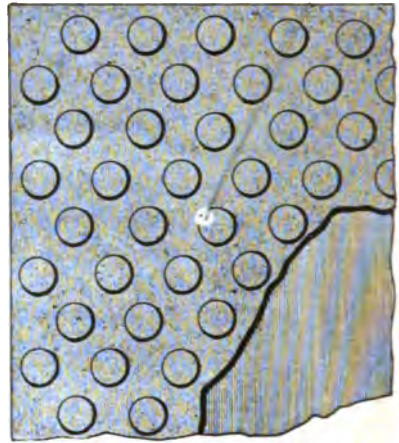


FIG. 432. — Négative Hathaway.



FIG. 433. -- Montage Hathaway.

La plaque positive, représentée en figure 431, comprend une feuille de plomb perforée servant de conducteur et entourée des deux côtés d'une pastille unique de matière active, possédant les mêmes

perforations que la feuille de plomb. L'ensemble est maintenu entre deux cloisons en terre poreuse qui présentent un quadrillage sur la face extérieure et une série de rainures verticales sur le côté intérieur.

La plaque négative, représentée en figure 432, est de construction semblable; mais elle ne renferme pas de cloisons poreuses. En outre, la matière active présente à la surface des saillies en forme de disques qui sont obtenues en formant la plaque entre deux plaquettes de bois perforées qui sont ensuite retirées.

L'ensemble des électrodes, représenté en figure 433, est placé entre deux lames de verre et le tout est maintenu serré par des bandes de caoutchouc.

Les constantes principales de l'élément présenté pour une capacité de 120 ampères-heures en cinq heures étaient les suivantes :

Nombre de plaques	11
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur	215
Largeur	150
Épaisseur	5
Dimensions extérieures du bac, en millim. :	
Hauteur	300
Longueur	160
Largeur	120
Poids, en kilogrammes :	
D'une positive	1,39
D'une négative	1,10
Du bac	1,22
De l'acide (densité 1,2)	3,00
Total de l'élément	17,00

Accumulateurs de la « National Battery Co », accumulateur Sperry.

— La Société américaine National Battery Co construit des plaques des deux types à grande surface et à oxydes rapportés.

1° *Plaques.* — Pour les plaques de petites dimensions, les négatives sont des grilles empâtées dont la forme est représentée en figure 434. Ces grilles sont percées de trous triangulaires. Deux côtés seulement du triangle étant coupés, les petites lamelles formées se projettent en dehors de la grille. La matière active est appliquée sur celle-ci à l'état de poudre, puis soumise à une pression élevée. Sur les deux côtés de la plaque, la matière est retenue par les lamelles et elle se soude à elle-même des deux côtés à travers les

trous triangulaires. Ces négatives sont employées dans les éléments pour automobiles et pour bateaux.

Les négatives de plus grandes dimensions, type C, ainsi que les positives empâtées, ont comme support le quadrillage représenté en figure 435 et qui comporte une série d'augets inclinés et placés en quinconce des deux côtés de la plaque. Ces augets, de largeur assez élevée, sont empâtés de matière active. Ces plaques sont utilisées dans les applications à poste fixe.

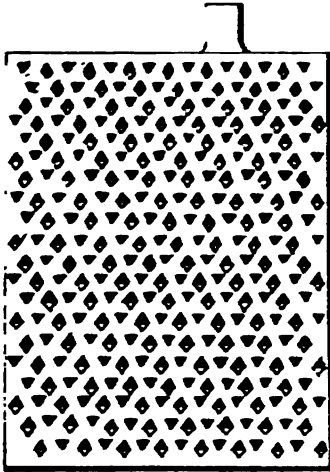


FIG. 434.
Négative National Battery Co.

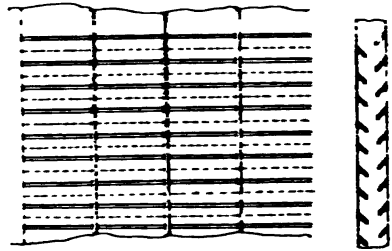


FIG. 435. — Plaque type C
de la National Battery Co.

La plaque positive à grande surface est représentée par la figure 436 qui se rapporte à une plaque type F de dimensions : hauteur, 394 millimètres, largeur, 394 millimètres. Elle est constituée par un assemblage de bandes alternativement droites et ondulées qui sont réunies dans un cadre et soudées à ce cadre au moyen du chaluveau. Les bandes sont maintenant obtenues par laminage.

Un autre type de plaque construite pour la traction et les bateaux est la plaque Sperry. C'est une électrode à oxydes rapportés. Elle est constituée par une plaque mince en plomb ondulée horizontalement dans le but de permettre la dilatation et d'empêcher le gondolement. Dans le fond des ondulations, on vient ensuite estamper des petites parties trapézoïdales qui sont taillées en diagonale, de telle façon qu'il en résulte une sorte de râpe dont les dents sont assez longues et ont une forme triangulaire ; elles sont recourbées vers l'extérieur

Les ondulations sont ensuite remplies de matière active et, après empâtage, la plaque est unie des deux côtés. Le tout est alors comprimé à une pression d'environ 75 kilogrammes par centimètre carré afin de fixer solidement la matière et de la rendre uniforme; pendant cette opération, les dents sont refoulées sur la matière active.

L'empâtage consiste en un mélange de 80 à 85 0/0 de plomb pur très divisé, obtenu comme celui de l'accumulateur au chlorure, et de 15 à 20 0/0 d'oxyde de plomb. On additionne ce mélange de 1/25 de sels alcalins ou autres substances inertes qui, en se dissolvant pendant la formation, créent de nombreux pores dans la masse. On ajoute, en outre, une substance organique.

2° *Éléments*. — Les éléments stationnaires sont montés, suivant la grandeur, dans des bacs en verre ou en ébonite, ou encore dans des bacs en bois plombé. Avec les bacs en verre, les plaques reposent directement sur les bords du bac par les crochets de suspension qu'elles portent à la partie supérieure; l'écartement des plaques est assuré par des tubes de verre. Les plaques de même polarité sont soudées à une barrette en plomb qui porte la prise de courant. Le tableau suivant indique les caractéristiques principales d'un élément monté avec plaques positives et négatives du type empâté de la figure 433, et bac en verre.

	Type de l'élément
	D13
Nombre de plaques.....	13
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Largeur.....	197
Hauteur.....	197
Dimensions extérieures du bac de verre, en millimètres :	
Largeur.....	279
Longueur.....	232
Hauteur.....	279
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
8 heures.....	240
5 —	210
3 —	180
Intensité normale de charge, en ampères....	30

Dans les gros éléments, les plaques montées dans des bacs en bois plombé sont suspendues par leurs crochets supérieurs sur des dalles de verre. Chaque rangée de tubes en verre qui séparent les

plaques est maintenue par une lame isolante perforée qui vient reposer sur les épaulements que portent les queues des plaques (Voir



FIG. 436. — Positive à grande surface de la National Battery Co.

fig. 436). Un élément de ce type, monté avec positives à grande surface du type de la figure 436, a les constantes suivantes :

	Type de l'élément F15
Nombre de plaques.....	15
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	394
Largeur.....	394
Dimensions extérieures du bac, en millim. :	
Largeur.....	489
Longueur.....	502
Hauteur.....	559
Poids, en kilogrammes :	
De l'acide.....	93,44
De l'élément complet.....	300,3
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
8 heures.....	1120
5 —	980
3 —	840
1 —	560
Intensité normale de charge, en ampères	140

Pour les éléments de traction, les bacs sont en ébonite; le fond du bac est muni de deux nervures en caoutchouc souple qui supportent les plaques. Entre les plaques, on ne met pas de séparateurs; mais les positives sont entourées d'une enveloppe en pyroxyline. Cette enveloppe est obtenue par nitration d'un tissu de coton à mailles; après la nitration, le tissu ne paraît pas avoir changé d'aspect extérieur. Les constructeurs font remarquer que l'emploi du coton-poudre est sans danger à l'état humide et que, d'autre part, il ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré et pas dans l'acide étendu des éléments.

Les plaques de même polarité sont également soudées à une barrette en plomb portant la prise de courant qui traverse le couvercle en ébonite; celui-ci porte au milieu un orifice permettant l'introduction du liquide et muni d'un bouchon en caoutchouc avec ampoule de verre.

Un élément pour automobiles, monté avec plaques du type Sperry, a comme caractéristiques les valeurs suivantes :

Nombre de plaques par élément.....	11
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres (connexions comprises) :	
Largeur.....	184
Longueur.....	121
Hauteur.....	289
Poids total de l'élément, en kilogrammes.....	18,6
Capacité, en ampères-heures (au régime de 5,25 heures).....	250
Intensité de charge, en ampères :	
Maxima.....	40
Minima.....	10

Pour les éléments d'inflammation, on emploie également les plaques Sperry avec le montage précédent.

Accumulateurs Gould. — 1° *Plaques.* — Les plaques de ces éléments américains sont du type à grande surface; elles sont obtenues en déplaçant des feuilles de plomb pur laminé sous des disques d'acier entre lesquels le plomb est refoulé. A chaque extrémité de la plaque, les disques quittent la rainure de façon à laisser un rebord de section suffisante, comme il est indiqué dans la figure 437, qui se rapporte à une bandelette unique, ou dans la figure 438, relative à une

bandelette double laissant voir une nervure médiane. L'épaisseur de ces bandelettes peut varier selon les cas de 0^{mm},3 à 0^{mm},5, et on

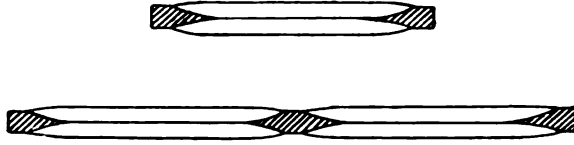


Fig. 437 et 438. — Bandelettes Gould.

obtient une surface totale active 10 à 20 fois plus grande que la surface apparente de la plaque. La figure 439 représente la section d'une plaque à poste fixe qui donne une surface active de 28^{dm}2,4 par kilogramme de plaque. Dans la figure 440, relative à la plaque pour automobile, la surface active atteint 56^{dm}2,8 par kilogramme de plaque.

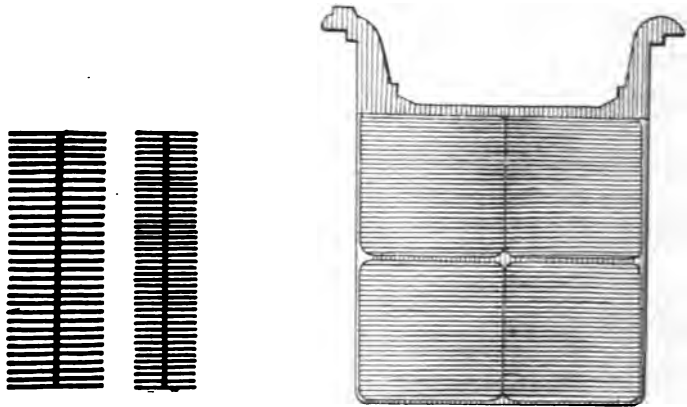


Fig. 439 et 440. — Profils de plaques Gould. Fig. 441. — Plaque Gould, type M.

La figure 441 montre en élévation une plaque du type M ayant comme dimensions : hauteur, 132 millimètres ; largeur, 152 millimètres.

La formation des plaques se fait par un procédé électro-chimique et, d'après les renseignements fournis par la maison, on obtient ainsi des négatives de capacité supérieure à celle des positives.

Pour la fabrication de ces plaques, on emploie une machine spéciale¹.

1. Machine Albert Gould : brevet allemand 121457, du 3 juin 1899 ; — brevet anglais 647249, du 10 avril 1900.

Cette machine comporte une paire de rouleaux pourvus chacun de couteaux découpeurs parallèles qui, pénétrant dans la surface des plaques de plomb, les coupent par suite de leur rapide rotation suivant des filets ou côtes présentant des gorges intermédiaires.

La plaque ainsi fabriquée possède une âme qui doit avoir l'épaisseur déterminée et être égale en tous points. Il est, par conséquent, nécessaire que les couteaux pénètrent toujours à égale profondeur dans la plaque et qu'ils se tiennent exactement en regard. A cet effet, un dispositif mécanique permet le rapprochement ou l'éloignement des cylindres découpeurs aussi bien horizontalement que verticalement.

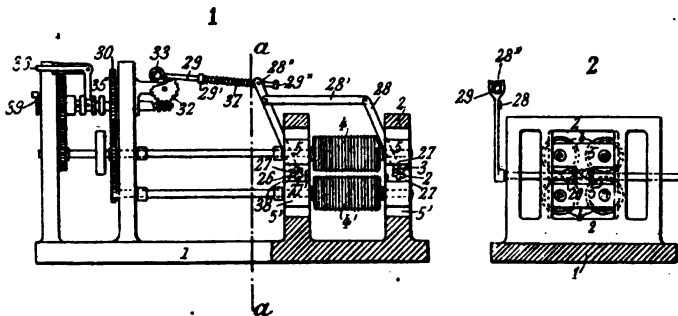


FIG. 442 et 443. — Machine Gould.

Une particularité importante du système consiste à prévoir les moyens d'éviter autant que possible la déviation ou flexion des couteaux quand ils pénètrent dans la plaque. On emploie dans ce but des rondelles interposées entre les couteaux sur les rouleaux, en leur donnant un diamètre suffisant pour qu'elles viennent exactement en contact avec la plaque lorsque les couteaux sont complètement entrés dans cette plaque.

Pour obtenir une plaque présentant plusieurs sections découpées et séparées par des côtes transversales intermédiaires, on prévoit un certain nombre de paires de rouleaux découpeurs opérant simultanément.

La figure 442 ci-contre montre une vue en élévation de la machine. La figure 443 est une coupe suivant la ligne *aa*. Le bâti 1 est pourvu de cadres-supports 2 dans lesquels glissent horizontalement les paliers à coussinet 3 pour les rouleaux découpeurs 4, 4'. Les paliers 53' dans lesquels tourillonnent les rouleaux sont disposés pour glisser verticalement dans le support 3.

Le dispositif pour mouvoir les rouleaux comprend des pignons 26 engageant avec des crémaillères verticales 27, 27' sur les coussinets respectifs 53', ces pignons tourillonnant dans les supports de coussinets latéraux 33 et connectés ensemble par des bras oscillants 28 et des articulations 28' de manière que les deux extrémités des rouleaux découpeurs se meuvent simultanément. L'un des bras oscillants 28 est connecté par une tige d'accouplement 29 au mécanisme d'actionnement. Celui-ci, commandé à la main, est entraîné mécaniquement. Il comprend un engrenage de réduction 30 entraîné par l'arbre principal, puis une vis hélicoïdale 31 qui commande la roue d'engrenage 32. Une manivelle 33 et une articulation 29 actionnent le bras oscillant 28. Enfin l'accouplement réversible 33, muni de la poignée 36, permet la marche dans un sens ou dans l'autre. Un ressort 37 est interposé dans cette connexion d'actionnement et est placé entre un collier 29' sur la tige 29 et une bague à rotation 28" qui glisse sur la tige 29 et est connectée à pivot au bras 28. Un collier d'arrêt 29" peut servir à entraîner le bras 28 en arrière dans le mouvement arrière de la manivelle. Ce mouvement arrière peut être effectué soit par la commande à la main de l'embrayage réversible, soit automatiquement après la course complète de la manivelle 33 lorsque celle-ci dépasse le point mort.

Le ressort 37 permet à la course complète du mécanisme de s'effectuer, tout en déterminant une limite à l'approche des rouleaux par des dispositifs d'arrêt appropriés, tels que des blocs d'échappement 38, interposés entre les coussinets 53', l'épaisseur de ce bloc d'espacement déterminant l'épaisseur de la nervure qui doit être laissée dans la plaque, entre les couteaux découpeurs. Le ressort 37 empêche également tout endommagement des couteaux qui pourrait résulter en forçant ces derniers à pénétrer trop rapidement dans le métal.

Chacun des rouleaux 4, 4' comprend des couteaux découpeurs parallèles consistant en disques de feuilles métalliques séparées par des rondelles de diamètre suffisant pour venir en contact avec la plaque brute lorsque les lames du couteau ont pénétré complètement dans cette plaque. De cette façon, les couteaux sont supportés latéralement et protégés contre une déviation ou flexion.

Pour préserver, en outre, les couteaux contre un déplacement latéral, on a prévu, entre les couteaux découpeurs, des doigts arrivant très près de la plaque, séparant ainsi les lames coupantes et les guidant lorsqu'elles pénètrent dans la plaque. Ces doigts ont

aussi pour but d'enlever les particules de crasse ou déchets de métal qui peuvent rester sur les couteaux. Montés rigidement sur un arbre oscillant muni d'une manivelle, ils peuvent être mis facilement hors d'action pour leur nettoyage.

Cette machine peut servir au gaufrage par découpage des plaques de toute forme. Lorsqu'on veut une plaque avec rebords, comme celle de la figure 438, il est préférable de la fondre avec ces rebords, le restant de la plaque étant uni. On la dispose alors sur le chariot monté entre les bâtis 2, de façon à amener sa surface entre les rouleaux 4, 4'. Le chariot étant ensuite fixé par un dispositif d'arrêt, on met la machine en mouvement au moyen de la poulie principale attachée par courroie, de manière à produire la rotation des rouleaux. Le réglage de ceux-ci est alors effectué à l'aide de l'accouplement 36 qui provoque le rapprochement graduel. En même temps, on met également en fonctionnement à la main le mécanisme produisant le va-et-vient des rouleaux qui découpent le plomb suivant une forme côtelée ou gaufrée, tout en laissant une âme centrale.

Dans cette opération, il n'y a aucune portion de métal perdue ou enlevée de la plaque, mais la matière qui provient des parties entaillées est relevée en bords intermédiaires de telle façon que ceux-ci se trouvent un peu au-dessus de la surface de la plaque et donnent ainsi en ces points une épaisseur un peu plus grande que celle du cadre de la plaque.

Comme on le voit en figure 443, la machine possède deux jeux de rouleaux découpeurs agencés pour travailler simultanément sur deux sections de la plaque.

2° *Éléments*. — Les petits éléments à poste fixe sont montés dans des bacs en verre, et les plaques sont suspendues par leurs crochets supérieurs qui reposent directement sur les bords du bac.

Des tubes de verre assurent l'écartement. Les plaques sont réunies entre elles par soudure. Pour les gros éléments, on fait usage de bacs en bois plombé. Nous avons réuni dans le tableau suivant les principales données relatives à deux éléments à poste fixe :

	Petit élément	Gros élément
Nature du bac	verre	bois plombé
Nombre de plaques.....	11	26
Type de plaques	N	S
Dimensions des plaques, en millimètres :		
Hauteur.....	197	394
Largeur	197	394

	Petit élément	Gros élément
Dimensions extérieures du bac, en millim. :	verre	bois plombé
Longueur.....	254	413
Largeur.....	244	524
Hauteur.....	286	695
Hauteur totale de l'élément, en millimètres..	317	721
Poids total de plaques, en kilogrammes.....	27,67	163,3
Poids d'acide —	10,20	66,2
Poids de l'élément complet —		302,5
Capacités en ampères-heures, aux différents régimes :		
8 heures.....	200	1.120
5 —	175	980
3 —	150	810
Intensité de charge normale, en ampères....	25	140

Les éléments pour éclairage de trains et de bateaux sont caractérisés ici par leur fermeture hermétique. La figure 444 montre la disposition adoptée. Le bac en ébonite est entouré d'une caisse en bois plombé; des étriers en fer viennent consolider cette caisse extérieure; terminés à leur partie supérieure par des pas de vis, ils permettent le serrage par écrous d'un couvercle en bois qui porte deux entretoises. Sous le couvercle se trouve d'ailleurs une feuille de caoutchouc souple qui, par le serrage, vient appuyer fortement sur les bords supérieurs du bac en ébonite et assure ainsi l'étanchéité. Le couvercle porte trois ouvertures, dont deux rendues étanches laissent passer les prises de courant.

L'ouverture centrale, munie d'un bouchon, sert au remplissage et au dégagement gazeux.

Les constantes de ces éléments sont données par le tableau suivant qui se rapporte au type de la figure 444, d'après les indications du constructeur.

Nombre de plaques.....	9
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	229
Largeur.....	197
Dimensions de la caisse extérieure, en millim. :	
Longueur	203
Largeur.....	248
Hauteur.....	476
Hauteur totale de l'élément, en millimètres..	508
Poids total de plaques, en kilogrammes.....	27,21
Poids d'acide, —	7,26
Poids de l'élément complet —	48,99
Capacité en ampères-heures :	
Au régime de 7,5 heures.....	150
— 5 —	135
Intensité de charge normale, en ampères....	30

Dans les éléments pour voitures automobiles, le montage se fait dans des bacs en ébonite ; les plaques reposent sur des tasseaux en ébonite et l'écartement des électrodes de noms contraires est obtenu par des séparateurs également en ébonite et comprenant une âme perforée et des nervures de renforcement qui assurent l'écartement

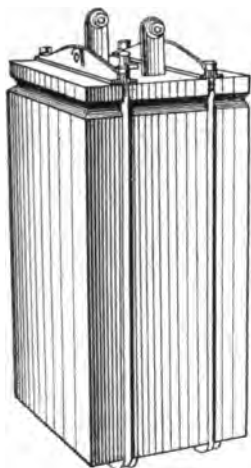


FIG. 444.
Élément hermétique Gould,

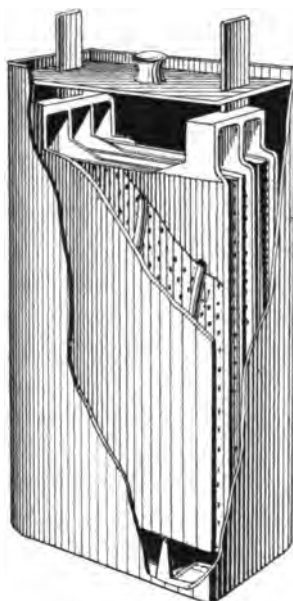


FIG. 445.
Élément Gould pour automobiles.

des plaques, comme on le voit nettement d'après la figure 443. Les plaques soudées à des barrettes portent chacune une prise de courant en plomb qui traverse le couvercle en ébonite ; celui-ci possède en son milieu un orifice muni d'un bouchon et qui sert au dégagement gazeux et au remplissage.

Les constantes de l'élément représenté en figure 445 sont données dans le tableau suivant :

	Type de l'élément E.V.
Nombre de plaques.....	7
Dimensions des plaques en millimètres :	
Hauteur.....	197
Largeur.....	149
Dimensions extérieures du bac d'ébonite, en millimètres :	
Longueur.....	82,5
Largeur.....	159
Hauteur.....	279

	Type de l'élément E.V.
Hauteur totale de l'élément, en millimètres..	292
Poids total de plaques, en kilogrammes.....	8,73
Poids d'acide.....	1,93
Poids total de l'élément.....	11,23
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
4 heures.....	90
3 —	81
Intensité de charge normale, en ampères....	27

Accumulateurs Reuterdaahl (The Reuterdaahl Electric Company). —

Cette fabrique américaine construit deux types de plaques. Les plaques à grande surface employées pour les gros éléments à poste fixe ont comme dimensions 394×394 millimètres. Le développement de surface atteint 20, de sorte que, la surface totale apparente étant 31 décimètres carrés, la surface totale active est 620 décimètres carrés. La plaque, entièrement en plomb doux, subit la formation Planté.

Le montage de ces gros éléments à poste fixe se fait comme généralement dans des bacs en bois plombé, les plaques étant suspendues extérieurement par leurs crochets sur des dalles de verre dépassant un peu le bord supérieur du bac. L'écartement est assuré par des tubes et les plaques de même polarité sont reliées entre elles par soudure à une barrette en plomb.

Dans tous les autres cas, on fait usage de plaques à grille empâtées. La grille, en plomb antimonieux, est coulée sous pression. Elle comprend des nervures horizontales symétriques des deux côtés de la plaque et des nervures verticales placées en chicane de chaque côté de la plaque et dont la section triangulaire présente sa base à la surface et son sommet vers l'intérieur. Les alvéoles ainsi constitués sont de forme carrée et de petites dimensions. La matière active est comprimée dans la grille, puis on applique sur chaque côté une feuille d'ébonite perforée munie d'un cadre en ébonite ou en bois traité chimiquement. Les trous ont $1^{\text{mm}},5$ de diamètre et sont écartés de 3 millimètres de centre en centre. Par leurs nervures, ces feuilles d'ébonite servent en même temps à séparer les plaques entre elles.

Les éléments pour automobiles sont montés dans des bacs en ébonite et les plaques reposent directement sur des tasseaux placés au fond du bac.

Ces éléments peuvent donner une capacité massique de 10 ampères-heures par-kilogramme de poids total, au régime de trois heures.

Accumulateurs de « The Electric Storage Battery Co ».— Cette Société, de Philadelphie, a construit au début l'accumulateur Clément Payen. La construction des plaques Clément Payen est en tous points semblable à celle des plaques au chlorure de la Société pour le Travail électrique des métaux. Seule, la forme des pastilles est différente. Comme l'indique la figure 446, qui se rapporte à une plaque de 200 millimètres de côté, les pastilles sont circulaires et perforées de trous.

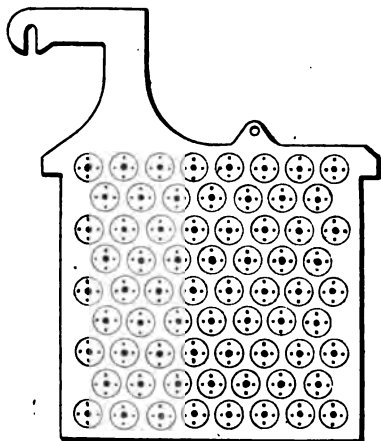


FIG. 446. — Plaque Clément Payen.

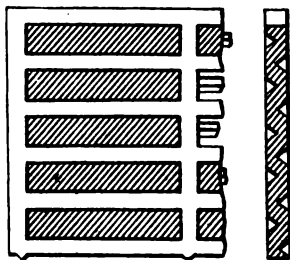


FIG. 447. — Grille de The Electric Storage Battery Co.

Dans ces premiers accumulateurs, les positives et les négatives étaient identiques. Les plaques étaient suspendues par leurs crochets supérieurs sur des cadres en bois. Les positives étaient enveloppées d'amiant (montage adopté pour certains types T. E. M.).

Les plaques de même polarité étaient réunies entre elles par des boulons en cuivre.

Actuellement, pour les éléments à poste fixe, cette Société emploie encore les négatives à pastilles de chlorure ; mais les positives sont du type à spirales de plomb doux semblables à celles de la « Chloride Electrical Storage Syndicate Limited », de Manchester, que nous avons décrites précédemment.

Pour les éléments d'automobiles, les plaques positives sont du type à grille empâtée. Comme l'indique la figure 447, cette grille est constituée par des nervures triangulaires dont la base est à la surface de la plaque et le sommet au milieu. Les nervures des deux

côtés opposés ne sont d'ailleurs pas en regard, mais disposées en zigzag.

Les grilles négatives sont obtenues par perforation d'une plaque de plomb laminée.

Dans le tableau ci-dessous, se trouvent résumées les constantes principales d'un de ces éléments pour automobiles.

Nombre de plaques.....	7
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	219
Largeur.....	122
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Longueur.....	65
Largeur.....	137
Hauteur.....	293
Poids, en kilogrammes :	
Plaques et prises de courant.....	6
Acide de densité 1,24.....	1
Total de l'élément.....	7,9
Capacité, en ampères-heures, au régime de 4 heures .?	72

Accumulateurs de «The Porter Battery Co». — Cette Société construit, à Chicago, des éléments pour automobiles dont les plaques

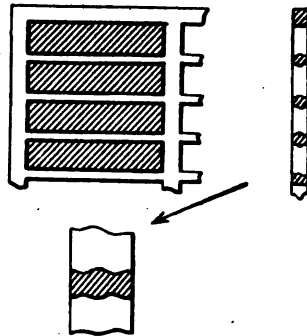


FIG. 448. — Grille de The Porter Battery Co.

positives et négatives sont semblables et du type à grille empâtée.

La figure 448 représente cette grille, qui est caractérisée par ce fait que les nervures transversales sont cintrées à l'intérieur dans le but de mieux retenir la matière active.

Le tableau suivant indique quelques constantes relatives à un de ces éléments pour automobiles.

Nombre de plaques.....	7
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur.....	175
Largeur.....	125
Épaisseur.....	3
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Longueur.....	54
Largeur.....	133
Hauteur.....	254
Poids total de l'élément, en kilogrammes.....	5
Densité de l'acide.....	1,23
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
5 heures.....	60
4 —	57
3 —	48

Accumulateurs Smith (Smith Storage Battery Co). — Cette Société américaine construit à Binghamton (N.-Y.) des accumulateurs à électrodes bipolaires ayant comme les éléments Tribelhorn la forme de cuvettes s'emboîtant les unes dans les autres. Mais les cuvettes ont ici une forme rectangulaire. La cuvette inférieure repose sur une auge de même forme en bois ou en ébonite.

L'électrode inférieure de la colonne forme le pôle positif, et l'électrode supérieure, le pôle négatif de la batterie.

D'après les renseignements donnés par cette Compagnie, une cuvette (2 volts par conséquent), ayant une capacité de 240 ampères-heures au régime de 30 ampères, pèse 43^{kg},09.

Accumulateurs Pescetto (Società Italiana di Elettricità Grato). — 1° *Plaques.* — Cette Société fabrique actuellement dans son usine d'Alpignano, en Italie, non seulement les plaques Pescetto qui vont être décrites, mais encore les plaques Majert précédemment décrites.

Les plaques Pescetto sont du type Faure, à oxydes rapportés. La positive, coulée en plomb antimonieux, a un support à âme et à cadre extérieur. Elle est munie sur ses deux faces de nervures horizontales qui, après démontage, sont rabattues à l'aide d'un outil de façon à constituer une série de griffes très rapprochées, comme le

montre la figure 449. La figure 450 représente une plaque positive entière empâtée partiellement.

La plaque négative, coulée également en plomb antimonieux, est une grille à alvéoles rectangulaires. Les barreaux qui la constituent ont une section en forme de losange; aux points de croisement de ces nervures, on a soulevé, après démoulage, les arêtes des losanges sur une petite longueur, de façon à former quatre griffes qui se présentent ainsi au-dessus des alvéoles. C'est ce qu'on voit nettement sur la figure 451, qui montre une partie de négative. La figure 452 se rapporte à une négative entière, empâtée partiellement.

La matière active empâtée sur ces deux plaques est constituée par un mélange d'oxydes et d'ulmates, qui résultent du traitement en proportions convenables du sucre par l'acide sulfurique. Ces derniers corps forment liant et donnent de la porosité.

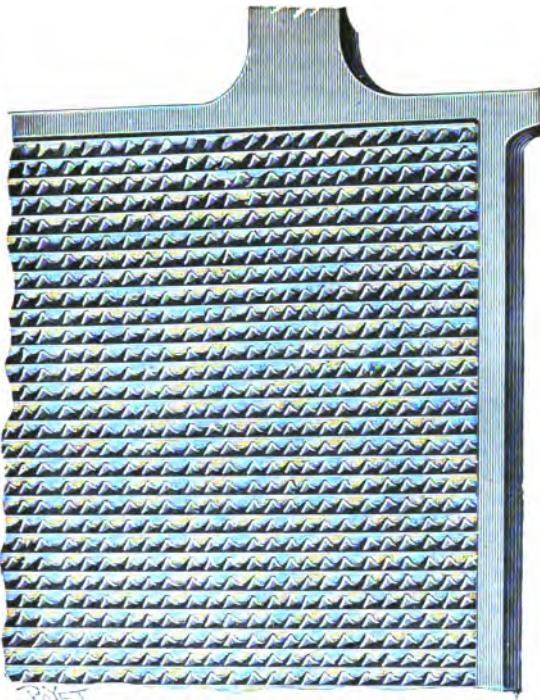
Après l'empâtage, les plaques sont comprimées, de telle sorte que les griffes se rabattent et pénètrent dans la matière.

Voici quelques données de construction relatives à des plaques de ce type employées pour la traction automobile.

	Plaque positive	Plaque négative
Dimensions de la plaque, en millimètres :		
Hauteur.....	158	158
Largeur.....	142	142
Épaisseur.....	6	5,5
Nombre d'augets.....	50	
— de griffes par auget.....	42	
— d'alvéoles rectangulaires.....		399
Section du cadre, en millimètres carrés....	27	25
— de la queue de prise de courant, en millimètres carrés.....	84	84,9
Poids du quadrillage, en grammes.....	700	640
— de la matière active, en grammes.....	260	260
— total de la plaque.....	960	900

2° *Éléments*.— Les éléments actuellement construits sont divisés en quatre groupes. Les deux premiers se rapportent aux éléments à poste fixe, soit à décharge rapide, soit à décharge lente. Le troisième groupe comprend les accumulateurs de traction de tramways ou de chemins de fer. Dans les trois groupes, les éléments possèdent des positives Majert et des négatives Pescetto.

Le quatrième groupe, relatif aux éléments pour automobiles, ne comprend que des plaques Pescetto.



785
FIG. 449. — Fragment de positive Pescetto.

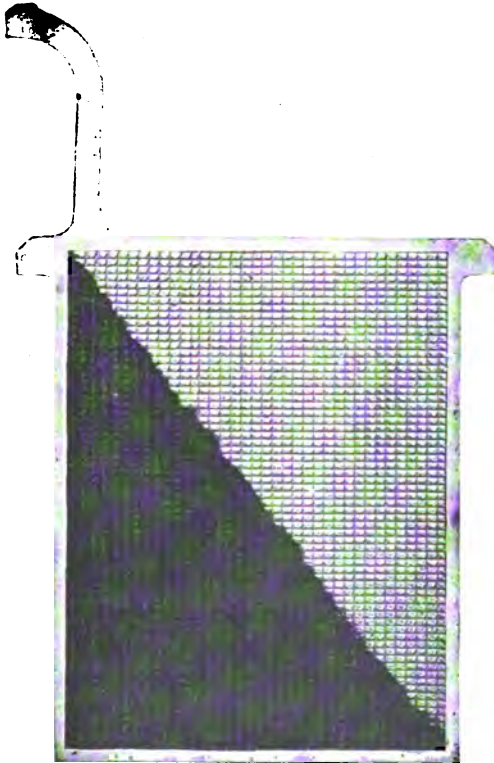


FIG. 450. — Positive Pescetto, empâtée partiellement.

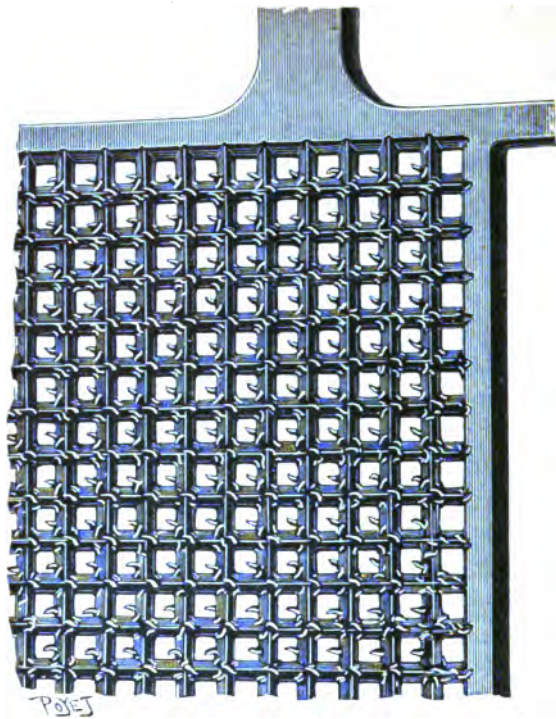


FIG. 451. — Fragment de négative Pescetto.

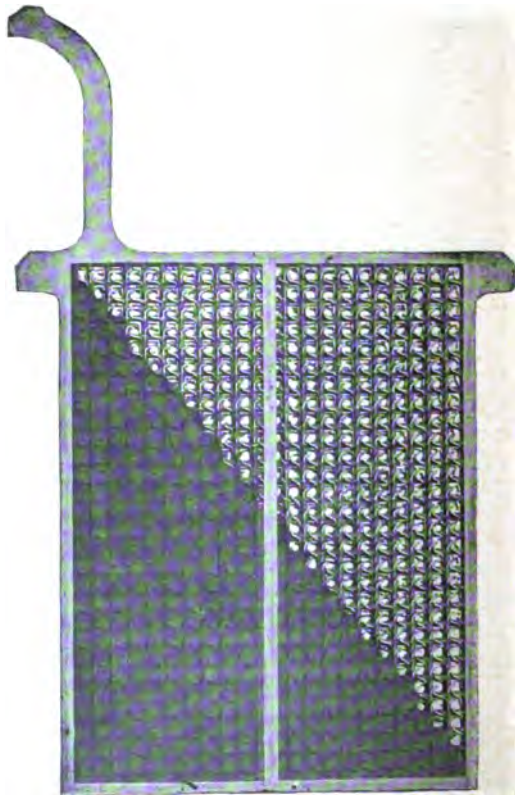


FIG. 452. — Négative Pescetto, empâtée partiellement.

Le montage des éléments à poste fixe se fait avec bacs en verre ou en bois plombé, selon les dimensions. Les plaques sont réunies par soudure à une barrette. Les plaques sont suspendues par leurs crochets supérieurs sur les bords du bac dans le cas de bac en verre et sur des dalles dans le cas de bac en bois plombé. L'écartement des plaques est maintenu par un tube de verre.

Les principales constantes de ces éléments sont données par le tableau ci-dessous, d'après le Catalogue 1903.

Type, décharge lente.....	8L	20L
— rapide.....	8R	20R
Encombrement extérieur de l'élément, en millimètres :		
Hauteur.....	410	600
Largeur.....	275	470
Longueur.....	322	565
Poids, en kilogrammes :		
Élément, sans acide.....	56	291
Acide de densité 1,17.....	24,6	110
Total.....	80,6	401
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :		
Décharges lentes :		
10 heures.....	240	1.241
5 —	200	1.032
3 —	179	928
Décharges rapides :		
3 —	170	882
2 —	152	789
1 —	122	632
Intensité maxima de charge, en ampères :		
Décharges lentes.....	60	309
— rapides.....	76	394

Ces capacités correspondent aux valeurs suivantes, rapportées à l'unité de surface totale apparente de plaque positive Majert.

DURÉE de la décharge en heures	INTENSITÉ SURFACIQUE en amp. : dm ² de surface apparente de positive	CAPACITÉ SURFACIQUE en amp.-h. : dm ² de surface apparente de positive
10	0,96	9,60
5	1,71	8,55
3	2,53	7,63
2	3,40	6,80
1	5,40	5,40
0,50	8,40	4,20
0,25	13,60	3,40

Dans les éléments de la troisième catégorie (tramways et chemins de fer), les plaques sont du même type que précédemment (positives Majert, négatives Pescetto) ; mais le montage, semblable à celui des éléments pour automobiles, se fait avec bacs en ébonite. Voici d'ailleurs quelques constantes d'un de ces éléments, d'un poids total de 15 kilogrammes environ :

	Type 1A5
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Hauteur.....	420
Longueur.....	55
Largeur.....	270
Poids, en kilogrammes :	
Élément sans acide.....	12,8
Acide.....	2,2
Élément complet.....	15,0
Capacités, en ampères-heures, aux différents régimes :	
1 heure.....	29
0,75 —.....	26
0,50 —.....	22
0,25 —.....	18
Intensité maxima de charge, en ampères :	
A tension constante, 2,55 volts.....	120
A intensité constante.....	35

Les éléments pour automobiles sont montés avec plaques du type Pescetto, positives et négatives. Les plaques de même polarité sont soudées à une barrette en plomb, qui porte la tige de prise de courant. L'écartement des plaques est assuré par des séparateurs ondulés en ébonite perforée. Ceux-ci sont fixés de chaque côté à des baguettes en ébonite ; sur leur milieu, ils portent en outre quelques boutons également en ébonite, toutes ces dispositions ayant pour but de bien maintenir l'écartement.

Le bac, en ébonite, possède deux parois verticales droites, tandis que les deux autres sont coudées à angle droit, vers la partie supérieure, de façon à former de chaque côté un épaulement sur lequel les plaques sont suspendues par leurs crochets.

Les figures 433, 454 et 455, qui représentent successivement un élément en coupe verticale, un bac en coupe verticale dans l'autre sens, et un bac en coupe horizontale, montrent bien les particularités de ce montage. Le couvercle en ébonite est à emboîtement, et il

s'appuie à la fois sur les parois internes et sur les bords supérieurs des parois du bac.

Ce couvercle porte trois trous, dont deux latéraux servent au passage des tiges de prise de courant; le trou central sert pour le

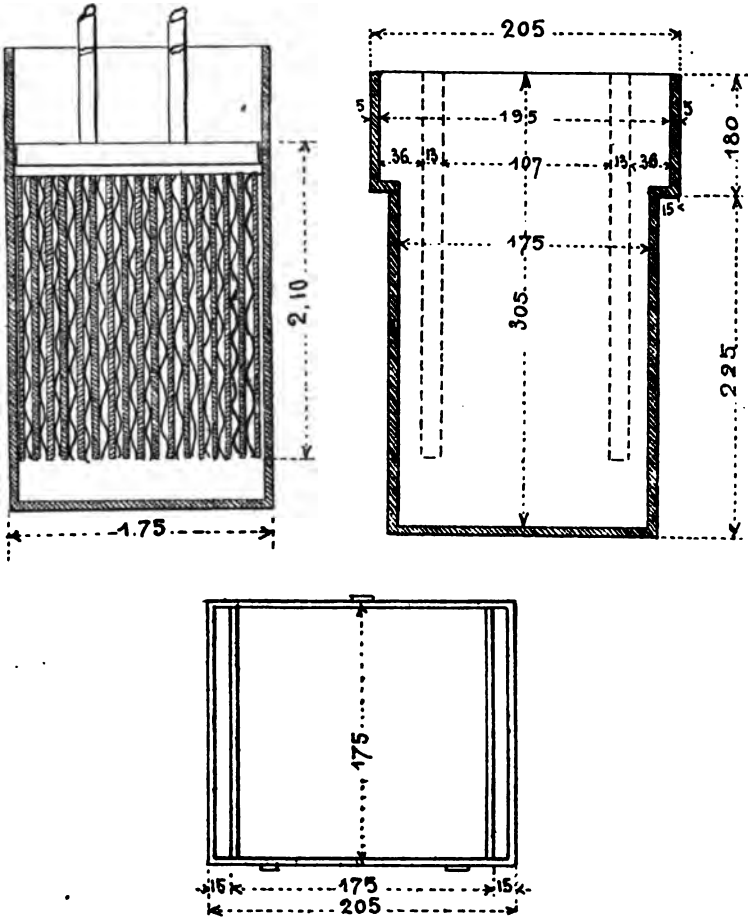


FIG. 453, 454 et 455. — Élément Pescetto pour automobiles

dégagement des gaz. Des bagues de courant obturent les trous latéraux. Le trou central est muni d'un bouchon percé d'un trou.

Les épaulements que possèdent les bacs servent aussi au montage des éléments dans les caisses de groupement. A cet effet les bacs sont supportés par l'intermédiaire de cales en caoutchouc sur lesquelles

portent les épaulements. Le tableau suivant donne les constantes relatives à un élément de ce type.

	Type de l'élément 6RPR
Dimensions de l'élément monté, en millim. :	
Hauteur.....	215
Largeur.....	177
Longueur.....	151
Poids, en kilogrammes :	
Plaques	12,55
Élément monté, avec liquide.....	16
Capacités, en ampères-heures¹, aux différents régimes :	
5 ^h 36 ^m	175,7
4 35	172,5
3 52	169,8
3 20	167,6
2 55	165,3
Intensité de charge, en ampères.....	25,1

1. Les capacités indiquées ici se rapportent à l'intensité de charge la plus faible spécifiée, 25,1 ampères. Pour des intensités de charge croissantes, les capacités garanties décroissent rapidement.

CHAPITRE VI

MONOGRAPHIE DES ACCUMULATEURS AUTRES QUE L'ÉLÉMENT AU PLOMB

Accumulateurs Commelin-Desmazures-Bailhache et Accumulateurs

Waddel-Entz. — Les premiers accumulateurs zinc-cuivre que nous avons étudiés dans la première partie ont été réalisés, en 1887, par Commelin-Desmazures et Bailhache.

Les figures 456, 457 et 458 représentent les coupes en élévation et en plan de ces premiers accumulateurs, employés sur le sous-marin *Gymnote*¹.

Les négatives sont constituées à l'aide d'une toile métallique en fer, étamée et amalgamée.

Les plaques positives sont des toiles métalliques en cuivre, sur lesquelles on a comprimé du cuivre pulvérulent à la pression de 1.000 kilogrammes par centimètre carré.

Chaque plaque positive est placée dans un sac en parchemin formant cloison poreuse. Entre les plaques existent des

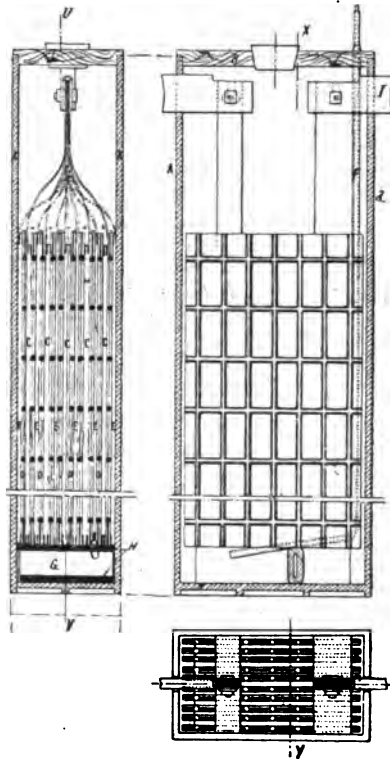


FIG. 456, 457 et 458. — Accumulateur Commelin-Desmazures et Bailhache.

1. *Les Bateaux sous-marins*, p. 171, F. Forest et H. Noalhat.

séparateurs en ébonite. L'électrolyte est une solution de zincate de potassium et de potasse.

Ces éléments furent délaissés et remplacés sur le *Gymnote* par des accumulateurs au plomb de la Société pour le Travail électrique des métaux.

En 1893, Waddel-Entz donna une forme différente aux éléments zinc-oxyde de cuivre. Dans ces éléments, qui ont été employés pour la traction des tramways, à New-York d'abord, puis à Hagen et à Vienne, les plaques positives sont formées de câbles tressés en fils de cuivre sur lesquels est comprimé de l'oxyde de cuivre en pâte. Cette pâte est maintenue par une tresse en fils fins de cuivre recouverte d'une tresse de coton.

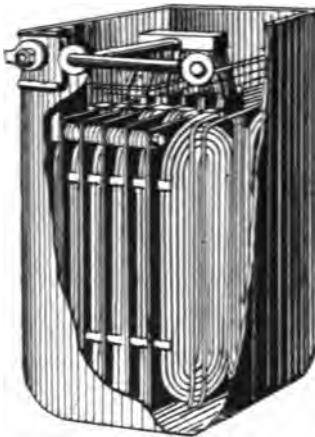


FIG. 459. — Accumulateur Waddel-Entz.

Ces fils ainsi recouverts sont enroulés comme l'indique la figure 459 et constituent ainsi les électrodes positives.

Cette nouvelle disposition avait surtout pour but de diminuer les actions locales considérables sur les éléments Commelin-Desmazures, et d'augmenter la porosité du cuivre.

Quant aux négatives de l'accumulateur Waddel-Entz, ce sont de simples plaques de tôle, ou encore des toiles métalliques en fer étamé ayant 0^{mm},5 d'épaisseur.

Dans l'élément représenté en figure 459, les plaques positives sont séparées des négatives ainsi que du bac en tôle par des enroulements en coton formant saillie. Les positives sont reliées à une borne extérieure par des conducteurs isolés. Les négatives sont reliées au bac qui porte la prise de courant. L'électrolyte, qui se compose d'une solution de potasse caustique de densité 1,45, est recouvert d'huile afin d'éviter la carbonatation.

Un élément étudié par P. Schoop¹ avait comme principales constantes les valeurs suivantes :

1. F. Loppé, *Accumulateurs électriques*, p. 167.

Poids de l'anode en cuivre, en kilogrammes.	1,276
— des 2 cathodes en fer, —	0,482
— de l'électrolyte, —	1,644
— du bac en tôle de fer, —	0,737
— total de l'élément, —	4,139
Capacité, en ampères-heures, aux différents régimes :	
A 20 ampères.....	80
A 11 ampères.....	100
Différence de potentiel moyenne, en volts, aux différents régimes :	
A 20 ampères.....	0,77
A 11 ampères.....	0,81
Énergie, en watts-heures, aux différents régimes :	
A 20 ampères.....	61
A 11 ampères.....	81

Ces valeurs correspondent à une énergie massique de 15 à 20 watts-heures par kilogramme d'élément.

Voici, d'autre part, quelques constantes relatives aux éléments de tramways employés à Hagen et à Vienne, en 1895 :

Nombre de plaques :	
Positives.....	6
Négatives.....	7
Dimensions extérieures de l'élément, en millimètres :	
Hauteur.....	320
Longueur.....	205
Largeur.....	110
Poids, en kilogrammes :	
Des plaques.....	7
De l'élément complet.....	14
Capacité, en ampères-heures (selon le régime).	250 à 300

La tension moyenne étant 0,77 volt, on voit que l'énergie massique varie de 13,7 à 16,5 watts-heures par kilogramme d'élément.

Le montage est ici un peu différent de celui de la figure 459. Les plaques sont séparées par des tubes de verre; les positives reposent sur un support fixé à la partie supérieure de la caisse de tôle et portant une série de rainures; elles sont isolées de ce support et de la caisse par des pièces en ébonite. Le bac est en tôle étamée de 0^{mm},5 d'épaisseur.

Ces accumulateurs ont été abandonnés comme étant inférieurs aux accumulateurs au plomb pour les raisons que nous avons examinées dans la première partie.

Accumulateur à gaz Commelin et Viau. — Nous avons exposé (Voir p. 434) dans la première partie la théorie de cet accumulateur. La

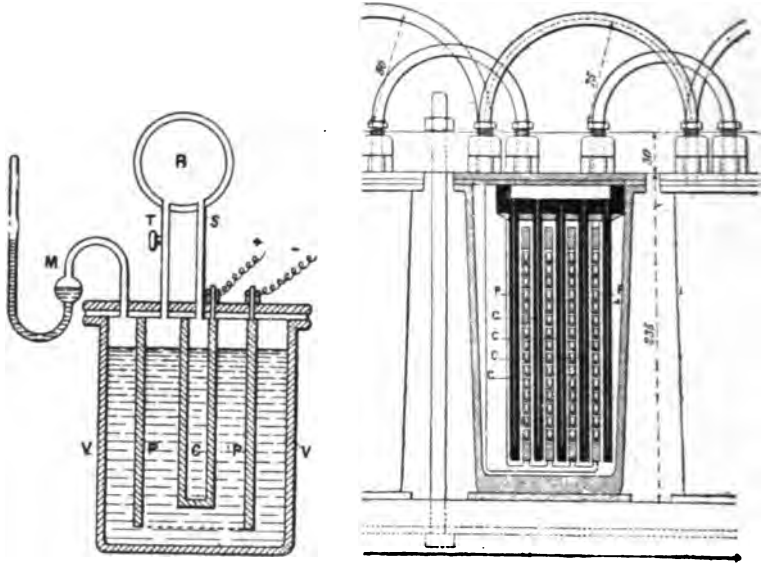


FIG. 460. — Accumulateur à gaz Commelin et Viau. FIG. 461. — Type industriel de l'accumulateur à gaz Commelin et Viau.

figure 460 représente un modèle de laboratoire exposé en 1900. Un récipient V en verre épais est fermé par un couvercle que traversent deux tubes S et T aboutissant à un récipient R en verre. C est un charbon creux, poreux; P, un cylindre en plomb antimonié, et M, un manomètre.

Pendant la charge, le sulfate de cadmium de l'électrolyte donne un dépôt de cadmium sur la cathode P. L'oxygène dégagé en C s'accumule à la partie supérieure du vase V, et se rend dans le réservoir R, puis à l'intérieur du charbon creux. La pression est ainsi la même des deux côtés du charbon. La charge est arrêtée quand la pression de l'oxygène atteint 1 kilogramme par centimètre carré.

Pour mettre en décharge, on ferme le robinet du tube T.

Le circuit extérieur étant fermé, le cadmium se redissout à l'état de sulfate pendant que l'hydrogène se combine avec l'oxygène accu-

mulé dans les pores du charbon C. La pression diminue dans le vase V, et l'oxygène contenu en C passe alors à travers les pores du charbon.

Nous avons vu que la force électromotrice est de 1,5 volt. Quant à la densité de courant, elle peut atteindre 0,3 ampère par décimètre carré de surface cathodique pendant la décharge.

La figure 461 représente un élément industriel. Ici l'anode est constituée par une série de petits tubes de charbon C formant une plaque et aboutissant tous à une chambre unique.

La cathode se compose d'auges ou nacelles en celluloïd disposées les unes au-dessus des autres et au fond desquelles se trouve une petite lame de plomb P, de même longueur que la nacelle et dont l'extrémité est réunie par une soudure autogène au conducteur négatif. Le cadmium se dépose sur ces lamelles et les auges ont pour but d'éviter sa chute.

Lorsqu'on forme une batterie on réunit par des tubes en ébonite, d'une part, tous les vases extérieurs et, d'autre part, toutes les chambres à oxygène qui communiquent avec un réservoir unique pour la batterie.

Ces accumulateurs n'ont pas reçu d'applications pour les raisons que nous avons indiquées dans la première partie.

Accumulateur Commelin et Viau, au peroxyde de plomb-cadmium.

— Ce couple a été étudié (p. 420) dans la première partie. Voici la description d'un élément exposé en 1900 par Commelin et Viau.

L'électrode positive, en peroxyde de plomb, comprend un quadrillage en ébonite (*fig.* 462), sur lequel est rivé un cadre conducteur en plomb (*fig.* 463). Ce quadrillage est empâté comme dans l'accumulateur au plomb; la matière active est d'abord réduite en plomb spongieux, puis peroxydée.

L'électrode négative (*fig.* 464 et 465) est constituée par une feuille isolante, généralement en celluloïd, sur les deux côtés de laquelle est appliquée une feuille de plomb de 0^{mm},25 d'épaisseur. On enfile ensuite une série de bagues découpées dans une feuille mince de celluloïd. Ces bagues, de forme rectangulaire, ont 10 millimètres de largeur et une longueur un peu supérieure à celle de la plaque. Elles sont écartées de 8 millimètres les unes des autres et disposées obliquement par rapport au plan de la plaque, de façon à former des augets qui retiennent les parcelles de cadmium se détachant de la plaque et favorisent en outre le dégagement gazeux.

Les bords de la plaque sont enduits d'un vernis afin d'empêcher la formation d'un dépôt de cadmium arborescent sur ces parties.

Les plaques sont séparées entre elles par des feuilles minces en cellulose perforée ; elles sont serrées ensuite et forment bloc.

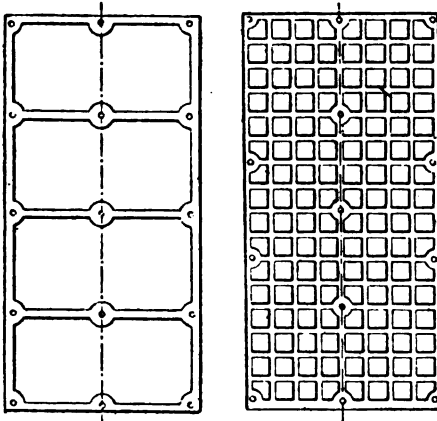


FIG. 462 et 463. — Grille positive Commelin et Viau.

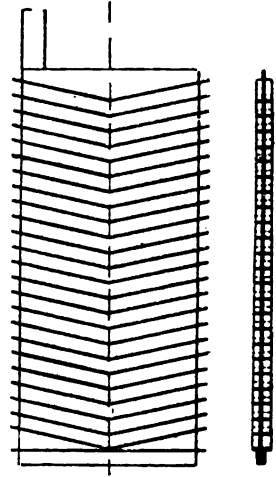


FIG. 464 et 465. — Négative-cadmium de Commelin et Viau.

Le tableau suivant ¹ résume quelques valeurs caractéristiques d'un de ces éléments, d'une capacité de 80 ampères-heures (à régime très lent).

Nombre de plaques :	
Positives.....	5
Négatives.....	5
Dimensions des plaques, en millimètres :	
Hauteur des positives.....	210
Hauteur des négatives.....	220
Largeur des deux plaques.....	105
Épaisseur des positives.....	5
Épaisseur des négatives avec dépôt.....	2,5
Épaisseur des négatives sans dépôt.....	1,5
Poids, en kilogrammes :	
5 plaques positives.....	2,150
5 plaques négatives.....	1,175
Électrolyte de densité 1,162.....	1,800
Bac et connexions.....	0,500
Élément complet.....	5,645

1. A. Bainville, *l'Électricité à l'Exposition de 1900*, 4^e fascicule, p. 88.

Accumulateurs Edison.— 1° *Accumulateur cadmium-oxyde de cuivre.*
— Nous avons examiné cet élément dans la première partie; nous ne donnerons ici que la description des plaques et de l'élément.

La figure 466 montre une plaque en perspective; la figure 467, une coupe horizontale, et la figure 468, une coupe verticale d'un élément à quatre plaques.

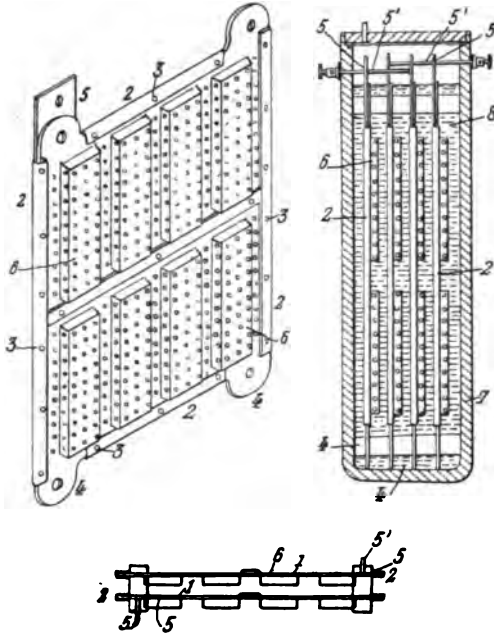


FIG. 466, 467 et 468. — Accumulateur Edison cadmium-oxyde de cuivre.

La plaque 1 est constituée par une tôle en nickel réunie à un cadre 2 de même métal par des rivets 3 en nickel, et fusion électrique. Les plaques sont reliées entre elles par des boulons isolants 4' qui traversent les oreilles inférieures 4 pendant que les oreilles supérieures 5 servent pour les prises de courant 5'. Les compartiments ou poches 6 sont également en nickel ou en métal nickelé perforé. On les obtient avantageusement par estampage. Pour purifier les plaques le mieux possible, on les chauffe au rouge dans une chambre close et on réduit ensuite l'oxyde par l'hydrogène.

Le vase 7 peut être constitué en nickel ou autre métal et être fermé hermétiquement; une ouverture 9 est seulement nécessaire pour le dégagement des gaz résultant d'une surcharge.

2° *Accumulateur fer-peroxyde de nickel.* — La forme des premiers supports de ces plaques¹ est représentée par les figures 469 à 472 : 469 est une vue en élévation ; 470, une coupe verticale selon la ligne 2-2 ; 471 est une vue en place de l'assemblage de deux plaques ; 472, une coupe agrandie d'une plaque.

Chaque plaque comporte deux parois 1 et 2 en tôle de nickel très mince (par exemple 0^{mm},125), réunies par des rivets de nickel au

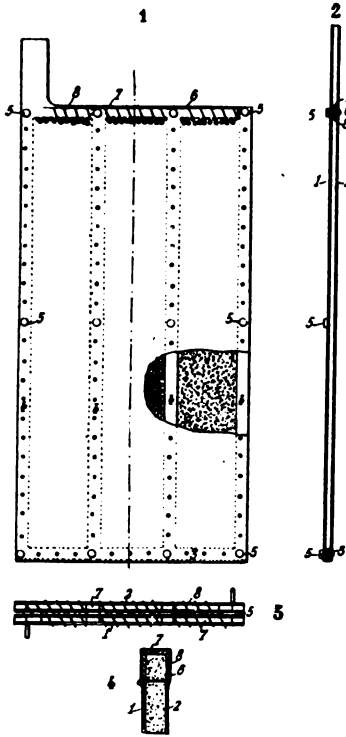


FIG. 469, 470, 471 et 472. — Premier support de l'accumulateur Edison fer-peroxyde de nickel.

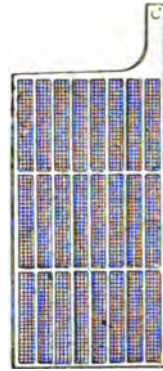


FIG. 473. — Support Edison actuel.

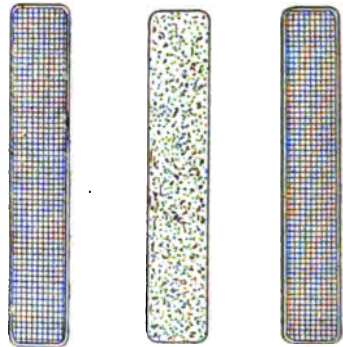


FIG. 474. — Cuvette et brique de matière active.

cadre 3 et aux montants verticaux 4, 4. Dans les parois 1 et 2 sont pratiqués de petits trous espacés entre eux de 0^{mm},75 environ et de telle façon que le métal estampé reste à l'intérieur ; il en résulte alors une augmentation de la surface de contact entre le support et la matière active. Les plaques portent, en outre, des pièces de sépa-

1. D'après le brevet français 307864 et le brevet anglais 2490.

ration 5, 5, qui empêchent leur contact. Le nickel peut être remplacé dans cette fabrication par le fer nickelé et le cadre 3, 4 par une matière non attaquable, comme l'ébonite, par exemple.

C'est dans les poches de ces plaques que l'on bourre la matière active constituée comme il a été indiqué dans la première partie. On place ensuite une couche de fils d'amiante 6 de 6 millimètres d'épaisseur; celle-ci est recouverte par une bande 7 en tôle de nickel maintenue solidement par un fil de nickel 8 (fig. 470 et 472).

Actuellement, la constitution des supports diffère un peu de celle décrite dans le brevet. La figure 473 montre l'aspect d'un tel quadrillage du type automobile; c'est une simple grille à alvéoles rectangulaires en tôle d'acier nickelé de 0^{mm},61 d'épaisseur. Dans chacun de ces alvéoles, on vient loger une briquette de matière active enfermée dans une boîte en tôle d'acier nickelé de 0^{mm},073 d'épaisseur, perforée d'un très grand nombre de petits trous qui laissent pénétrer l'électrolyte. La figure 474 montre une telle boîte et son couvercle, ainsi qu'une briquette de matière active au milieu. Après introduction de ces boîtes dans les alvéoles du quadrillage, on comprime le tout à la presse hydraulique sous une force de 100 tonnes. La plaque ainsi terminée a une épaisseur de 2^{mm},3 à l'endroit des boîtes et de 0^{mm},56 seulement sur la grille.

Le graphite employé ici est obtenu, par un procédé chimique, sous forme de lames très minces tamisées, comme il est exposé dans le brevet, de façon que leur surface soit plus grande que celle des perforations des boîtes.

Le mélange de matière active et de graphite est comprimé à une pression de 300 kilogrammes par centimètre carré et moulé en briquettes de dimensions 75 × 12,3 millimètres en plan.

Le montage des plaques s'effectue dans un récipient en tôle d'acier.

Afin d'augmenter sa solidité mécanique, on l'a ondulé sur les deux tiers de sa hauteur, ainsi que le montre la figure 475, qui en est une vue extérieure. Les plaques entrent exactement dans ce bac et appuient par leurs bords verticaux contre des cadres en ébonite qui sont munis de sillons de distance en distance. Elles reposent sur quatre tasseaux en ébonite et sont séparées les unes des autres par des bandes en ébonite. Sur la figure 476, qui représente une coupe de l'élément, on a marqué en noir toutes les parties en ébonite.

Les plaques de même polarité sont reliées entre elles et réunies à une prise de courant qui traverse le couvercle dans une pièce isolante. Dans le couvercle existent encore deux autres ouvertures, l'une

pour le remplissage, l'autre pour le dégagement des gaz. La soupape de gaz est munie d'un capuchon en forme de champignon; elle ferme les deux canaux par lesquels passent les gaz lorsque l'élément est renversé et évite ainsi la sortie du liquide.

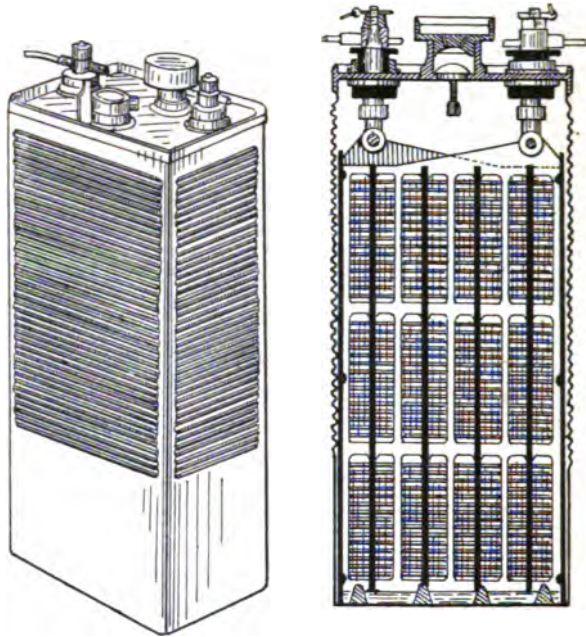


FIG. 475 et 476. — Accumulateur Edison peroxyde de nickel-fer.

La fine gaze métallique qui recouvre l'orifice extérieur de la soupape empêche, d'après le principe de la lampe de sûreté de Davy, la rentrée de la flamme si les gaz sont enflammés à la sortie. Le bord du couvercle est si bien ajusté au bac que celui-ci est fermé hermétiquement au gaz et au liquide. Au dispositif de remplissage, on a établi un entonnoir avec plongeur, de sorte qu'on peut lire immédiatement à quel niveau se trouve le liquide.

Des éléments montés à 24 plaques de dimensions 240×120 millimètres et $2^{\text{mm}},5$ d'épaisseur peuvent donner 160 ampères-heures sous une tension moyenne de 1,3 volt ¹.

3° *Accumulateur zinc-peroxyde de nickel.* — On a vu (p. 441) que, dans le brevet français 314805, du 8 octobre 1901, Edison propose le magnésium comme support du zinc électrolysé.

1. *Elektrochemische Zeitschrift*, t. X, p. 7; avril 1903.

La figure 477 montre en élévation l'électrode négative : c'est une plaque 1 en magnésium, munie d'un très grand nombre de perforations 2, qui augmentent l'adhérence du zinc et rendent sa distribution plus uniforme ; des oreilles 3 servent à l'assemblage.

La figure 478 se rapporte au support du dépolarisant, qui est ici le peroxyde de nickel. La figure 479 est une coupe agrandie suivant la

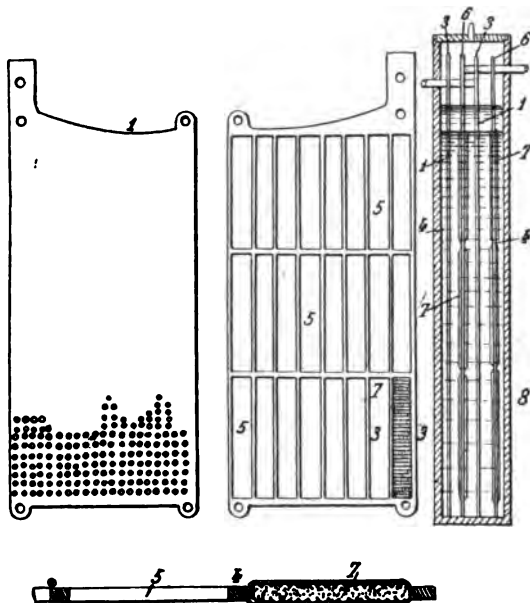


FIG. 477, 478, 479 et 480. — Accumulateur Edison zinc-peroxyde de nickel.

ligne 3-3 de la figure 478. Enfin la figure 480 représente une coupe verticale d'un élément à quatre plaques de ce type.

Le support positif 4 est en tôle nickelée ; il possède des ouvertures rectangulaires 5 et des oreilles conductrices 6.

Dans les ouvertures 5, on fixe des poches 7 formées en deux parties maintenues en les pressant de manière à former des plis après que la matière a été introduite dans les parties de chaque poche. Ces poches sont constituées par de la tôle mince contenant une grande proportion de carbone de façon à la rendre très élastique ; cette tôle est soigneusement nickelée ; les perforations qui y sont pratiquées sont obtenues en faisant passer les tôles entre des rouleaux appropriés au moyen desquels le métal est déplacé à chaque ouverture

pour former une bavure qui se projette vers l'intérieur et augmente ainsi la conductibilité.

Les replis horizontaux des parois des poches augmentent la rigidité et permettent l'emploi de tôles plus minces.

Les poches 7 sont remplies de matière active dépolarisante, mélangée de parcelles de graphite pour augmenter la conductibilité.

Le bac 8, qui sert au montage, est scellé hermétiquement; il est seulement muni d'un petit évent 9 pour le dégagement gazeux.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS DES ACCUMULATEURS

Les accumulateurs électriques sont rarement appliqués à l'état isolé. On en groupe en général un certain nombre en tension, et l'ensemble porte le nom de batterie d'accumulateurs.

Nous donnerons dans la suite des indications sur les particularités de montage des batteries dans chacune des applications spéciales que nous traiterons.

Ces applications sont multiples. Elles s'expliquent par les qualités précieuses des accumulateurs. Comme générateurs d'énergie électrique, ils sont employés dans la traction électrique (chemins de fer, tramways, bateaux, automobiles). Ils n'ont d'autres concurrents, pour les véhicules portant en eux-mêmes leur source d'énergie électrique sans organes en mouvement, que les piles, qui ne sont ni pratiques ni économiques. Dans les stations centrales, les ateliers, les maisons d'habitation, ils trouvent également leur emploi comme générateurs, par suite de leur facilité de surveillance, ce qui n'est pas le cas des dynamos, organes en mouvement.

Indépendamment de leur utilisation comme générateurs, les accumulateurs doivent à leur qualité de transformateurs différés d'autres applications. D'une part, ils permettent de faire varier à volonté les deux facteurs de la puissance, tension et intensité de courant, d'une source donnée. Disposant, par exemple, d'une source à basse tension, on peut obtenir une tension plus élevée en chargeant un nombre déterminé de batteries en parallèle sur cette source et en les déchargeant ensuite en tension. Inversement on transformera la puissance d'une source à haute tension en basse tension et intensité élevée, en

chargeant les batteries en tension et en les déchargeant en parallèle. A ce point de vue, les batteries trouvent leur emploi dans certains systèmes de distribution à courant continu, dans les laboratoires scientifiques et industriels (étalonnement des ampèremètres, voltmètres, mesures des résistances d'isolement), etc.

Mais les accumulateurs, transformateurs différés, permettent en outre de faire varier à volonté le troisième facteur, le temps, de l'énergie, $W = EIt$, et, par suite, étant donnée une énergie déterminée, de l'absorber (charge) sous une puissance déterminée, pendant un temps correspondant, et de la restituer (décharge) à une époque plus ou moins éloignée de la première pendant un temps et sous une puissance qui peuvent être tout à fait différents des premiers. Cette propriété rend les batteries indispensables dans les usines électriques à courant continu, dont la charge est très variable dans le cours d'une journée.

La propriété que possèdent les accumulateurs de présenter une tension très peu variable pendant leurs différents états de charge ou de décharge, en un mot leur caractéristique très peu inclinée sur l'horizontale, les fait rechercher comme régulateurs dans les installations à courant continu dont le matériel machines ne donne pas une tension suffisamment constante. C'est le cas des installations fonctionnant avec moteurs irréguliers (à gaz ou à pétrole) et qui, seuls, procurent des oscillations de tension inadmissibles pour l'éclairage. C'est le cas également des stations centrales de tramways dans lesquelles la charge est excessivement variable, autre cause de variations souvent inacceptables de la tension fournie par les dynamos.

Le plus souvent, les batteries d'accumulateurs sont utilisées pour plusieurs des propriétés qui viennent d'être signalées.

En se plaçant à un autre point de vue, les batteries peuvent être classées en batteries à poste fixe et batteries transportables. Aux premières, on demande surtout des qualités économiques, alors qu'on exige avant tout des secondes un faible encombrement et un poids aussi réduit que possible. C'est à ce dernier point de vue que nous nous placerons pour la division de notre sujet.

CHAPITRE I

BATTERIES A POSTE FIXE OU BATTERIES STATIONNAIRES

Différents modes d'emploi des batteries à poste fixe. — a) *Batteries d'accumulateurs employées comme système de distribution.* — Dans un premier système (système Monnier), la distribution et l'alimenta-

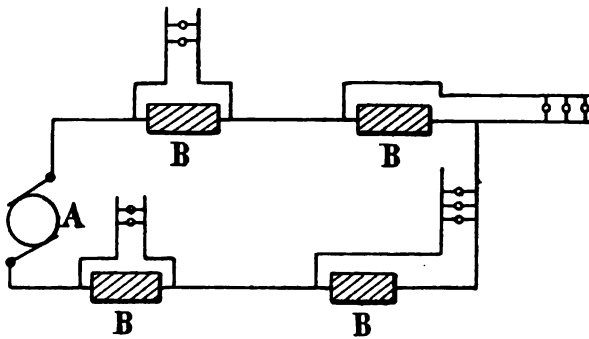


FIG. 481. — Distribution par accumulateurs.

tion se font simultanément. La figure 481 indique la disposition employée: les batteries B des sous-stations sont disposées en tension sur le circuit primaire alimenté par les dynamos A de l'usine génératrice. Sur chaque batterie est branché un circuit d'utilisation du réseau de distribution. Les machines A fonctionnent constamment à pleine charge et une partie seulement de la journée (conditions très économiques). Les batteries se chargent pendant la journée, alors que la consommation est faible. Elles déchargent en parallèle avec les machines lorsque la consommation s'élève. Ce système s'emploie non seulement avec les distributions à deux fils, mais encore avec celles à fils multiples. En pratique, on ne dépasse pas 4 comme

nombre de batteries de 110 volts en tension, par suite des inconvénients et des dangers qui résultent de l'admission de tensions pouvant être supérieures à 500 volts sur les circuits d'utilisation.

Dans un deuxième système (systèmes King et Popp), la distribution et l'alimentation sont séparées, c'est-à-dire que chacune des sous-stations possède au moins deux batteries, dont l'une est en charge sur le circuit primaire pendant que l'autre est branchée sur le circuit de distribution, qui est par conséquent complètement indépendant du circuit primaire. Dans ces conditions, il est possible d'alimenter un nombre très élevé de sous-stations et de réaliser ainsi une distribution à haute tension (2.000 à 3.000 volts par exemple), permettant une canalisation économique et un rayon d'action très étendu.

Nous n'insisterons pas sur ces applications, qui sont étudiées en détail dans les traités spéciaux sur la distribution de l'énergie électrique.

Indiquons cependant ici qu'on emploie également des systèmes de distribution mixte par accumulateurs et transformateurs.

b) *Batteries d'accumulateurs dans les stations centrales.* — Quel que soit le système de distribution adopté, on peut dire qu'il y a presque toujours avantage à munir une station centrale à courant continu d'une ou de plusieurs batteries d'accumulateurs.

En effet, les stations centrales, ayant principalement à répondre aux besoins de l'éclairage, n'utilisent leur matériel à pleine charge que pendant une fraction très faible de la journée. La figure 482, qui indique l'allure générale du débit d'une station centrale aux différentes heures de la journée, montre que le matériel machines doit être prévu pour pouvoir assurer la puissance qui correspond à la pointe supérieure de la courbe, alors que la puissance moyenne d'une journée est très inférieure à cette valeur. Il en résulte, d'une part, des frais d'installation de machines très supérieurs à ceux qui correspondraient seulement à la puissance moyenne. En outre, ce matériel machines (chaudières, machines à vapeur, machines dynamo-électriques), ne fonctionnant le plus généralement qu'à faible charge, travaille dans de mauvaises conditions de rendement.

L'emploi de batteries d'accumulateurs permet de restreindre le matériel machines à une puissance peu supérieure à la moyenne de la journée. Ce matériel machines travaille toujours à pleine charge et, par suite, dans d'excellentes conditions économiques, puisque dans la journée, lorsque la puissance utilisée sur le réseau est inférieure à la puissance moyenne de la journée, la batterie charge la différence ;

au contraire, si la puissance demandée devient supérieure à la puissance moyenne, la batterie fournit l'appoint. La figure 482 montre que la batterie charge de une heure jusqu'à cinq à six heures du soir, puis de dix heures ou onze heures du soir à une heure du matin, et qu'elle décharge pendant la pointe, en parallèle avec les machines, entre cinq à six heures et dix à onze heures du soir.

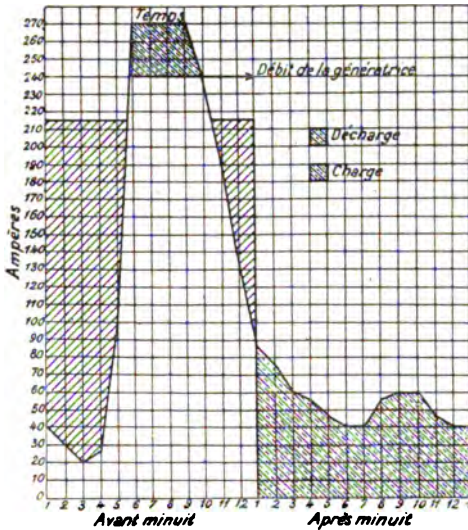


FIG. 482. — Variation du débit sur un réseau d'éclairage.

La batterie d'accumulateurs offre un deuxième avantage, souvent très appréciable au point de vue économique. Pendant le faible débit de la nuit, elle peut en effet assurer seule le service, ce qui permet d'arrêter complètement la marche du matériel machines et de réduire les frais de personnel : chauffeurs, mécaniciens, électriciens, la marche de la batterie ne demandant qu'une surveillance réduite à la manœuvre du réducteur lorsque la tension tend à baisser. La figure 482 montre que la batterie assure seule le petit service entre une heure du matin et une heure après midi.

En outre, la batterie d'accumulateurs constitue un secours excessivement précieux. Ne possédant pas d'organes en mouvement, c'est un générateur sur lequel on peut compter instantanément.

Arrive-t-il, par exemple, un accident au matériel machines, la batterie branchée en parallèle permettra d'assurer le service pendant le changement de machines ou même pendant la réparation de celles-ci. La grande élasticité des accumulateurs est très précieuse dans

ce cas, puisqu'il est possible de faire débiter toute la capacité en une heure et quelquefois moins, ce qui assure une puissance momentanée considérable.

Les avantages que la présence d'une batterie procure à une station centrale à courant continu sont tels qu'on a songé à en tirer le même bénéfice dans les usines à courant alternatif. C'est ainsi qu'on a quelquefois installé une batterie que l'on charge à l'aide d'une commutatrice pendant les heures de faible charge de l'usine et que l'on fait débiter pendant la pleine charge en actionnant cette même commutatrice, qui fonctionne alors en parallèle avec les alternateurs.

Dans les théâtres, la présence de batteries de secours est absolument imposée; elle évite l'extinction totale de la lumière et les dangers qui en résultent. Elle assure d'ailleurs une plus grande fixité de l'éclairage et donne aussi la possibilité de produire certains effets de scène, qui demandent une grande puissance pendant un temps assez court.

c) *Batteries d'accumulateurs dans les installations privées.* — Indépendamment du cas où on installe spécialement une petite usine électrique, qui rentre alors dans la catégorie précédente, le problème se présente fréquemment d'établir une installation électrique dans une usine possédant déjà une force motrice. Pour des raisons économiques, lorsqu'on dispose d'une force motrice suffisante, on renonce souvent à acheter un nouveau groupe moteur spécial pour la dynamo, et on se contente d'actionner celle-ci directement par la transmission générale de l'usine.

La vitesse de la transmission étant essentiellement variable par suite de l'embrayage et du débrayage des machines-outils, la dynamo fournit une tension trop inconstante pour assurer seule l'éclairage. D'autre part, la dynamo seule ne permettrait pas l'éclairage des différents locaux de l'usine après l'arrêt du moteur; or il est indispensable de pouvoir éclairer les locaux même en dehors des heures de marche de l'usine.

Pour ces deux raisons, il est indispensable de recourir à l'emploi d'une batterie d'accumulateurs qui, d'une part, régularise la tension et, d'autre part, sert de générateur pendant les heures d'arrêt de la dynamo.

L'adjonction d'une batterie à une installation avec dynamo permet d'augmenter la puissance de cette installation. Inversement, pour une puissance d'utilisation déterminée, la présence de la batterie d'accumulateurs réduit la puissance de la dynamo à installer.

Les batteries d'accumulateurs sont indispensables dans les installations électriques de maisons particulières, de châteaux, etc., où l'on désire pouvoir utiliser du courant à toute heure de la nuit sans surveillance spéciale, comme celle nécessitée par le fonctionnement des machines. On ne s'astreint à cette surveillance que pendant la charge de la batterie, qui se fait dans l'instant de la journée que l'on préfère; quelquefois même, lorsque le débit est faible, on ne charge pas tous les jours. Outre la sécurité, la batterie apporte dans ce cas l'avantage très précieux de pouvoir donner une puissance très élevée, comme celle dont on a besoin les jours de fête ou de réception.

d) *Autres emplois des batteries à poste fixe.* — Les batteries d'accumulateurs sont employées comme générateurs à poste fixe dans de nombreuses circonstances. Elles remplacent avantageusement à tous points de vue (simplicité, économie, etc.) les piles dans les installations des bureaux centraux télégraphiques et téléphoniques.

Dans les laboratoires scientifiques ou industriels, les ateliers de galvanoplastie, etc., elles sont employées comme source d'énergie la plus commode et la plus constante.

Calcul d'une batterie à poste fixe. — a) *Grandeur des éléments.* — La grandeur des éléments se calcule d'après la quantité d'électricité en ampères-heures que l'on doit demander à la batterie.

Si l'intensité de décharge est constante, il suffit de rechercher, dans le catalogue des accumulateurs que l'on a choisis, l'élément dont la capacité à cette intensité correspond au nombre d'ampères-heures exigé.

Ce cas se présente rarement en pratique, et le plus souvent la batterie est utilisée à des intensités variables pendant la décharge. Étant donnée l'allure de cette décharge (intensité en fonction du temps), on intègre la courbe, afin de déterminer le nombre total d'ampères-heures. On choisit alors le type d'élément qui donne cette capacité à l'intensité moyenne obtenue en divisant le nombre d'ampères-heures par le temps total. Quoique n'étant pas d'une rigueur absolue, cette méthode est suffisante en pratique, et c'est elle qui est la plus employée.

Néanmoins il est facile, par des méthodes graphiques, de déterminer quelle fraction exacte de la capacité d'une batterie sera utilisée pour une décharge connue, à intensité variable. Nous décrivons ici deux méthodes qui fournissent la solution de ce problème.

D'après la méthode imaginée par le D^r K. Norden¹, si le travail de

1. *Electr. World a. Eng.*, t. XXVII, p. 396.

la batterie est donné par la courbe de décharge *fig. 483*. on décompose la surface de celle-ci en une série de rectangles dont la hauteur est l'intensité moyenne, et la largeur, l'unité de temps, l'heure par exemple.

On obtient une fois pour toutes le diagramme du type d'élément considéré en traçant d'un point *O* *fig. 484* la verticale *O1*, de lon-

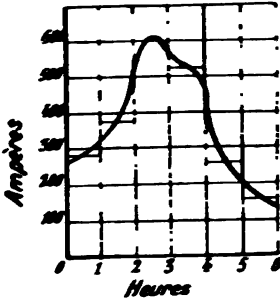


FIG. 483. — Courbe de décharge d'une batterie.

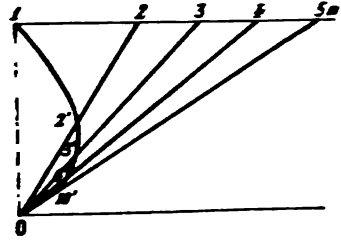


FIG. 484. — Diagramme d'un type d'élément.

gueur correspondante à la capacité de décharge en une heure. De *1* on tire la droite *1n* parallèle à l'axe des *x*. Les points *2*, *3*, etc., sont les points d'intersection de cette droite avec les arcs de cercle de rayon *O2*, *O3*, etc., de longueur correspondante à la capacité de décharge en *2*, *3*, etc., heures. On prend ensuite sur chacun de ces rayons une longueur correspondante à une heure de décharge au régime considéré, soit :

$$0.10' = \frac{1}{10} 0.10, \quad 0.6' = \frac{1}{6} 0.6, \quad 0.3' = \frac{1}{3} 0.3, \text{ etc.}$$

et on obtient la courbe *1 2' 3' 6' 10'*.

La figure 483 indique que la capacité totale débitée doit être approximativement 2.200 ampères-heures en six heures de décharge. Pour celle-ci, on trouve dans le catalogue, par exemple, 1.950 ampères-heures pour la décharge en trois heures. Si la longueur du rayon *O3* est égale à 30 centimètres, 1 centimètre correspond à :

$$\frac{1950}{30} = 65 \text{ ampères-heures.}$$

Comme l'intensité moyenne est, pendant la première heure, $1 = 286$ ampères, du point *O* on tracera l'arc *OA* de rayon $OA = \frac{286}{65} =$

4^{me}, 4, qui coupera la courbe 1 3' O en A (fig. 483). Sur ce rayon on devrait porter ensuite le nombre d'ampères-heures débités avec cette intensité. Dans le cas particulier étudié ici, c'est OA qui représente cette valeur, car on a pris l'heure comme largeur des rectangles élémentaires de la figure 483; dans le cas de décharge d'une demi-heure à l'intensité précédente, il faudrait prendre $\frac{OA}{2}$.

Si on tire du point A une horizontale, celle-ci coupe sur chaque rayon la capacité déchargée à l'intensité correspondante. L'intensité suivante coupe la courbe en B; par ce point on mène un nouveau rayon, et la valeur de la capacité débitée à ce régime d'après la figure 483 portée sur cette droite donne le point B. Du point A' on porte une longueur A'C = OB, et la nouvelle capacité est ainsi ajoutée géométriquement à la précédente.

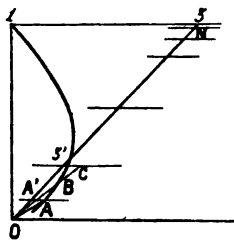


FIG. 485. — Calcul graphique d'une batterie.

En opérant ainsi successivement, on obtient, comme dernier point, le point N sur la droite O3. Si ce point coïncide avec 3, cela indique que la batterie choisie est absolument juste. Si N est au-dessous de 3, la batterie est trop forte; si, au contraire, il se trouve au-dessus, la batterie a été choisie trop faible.

Une autre méthode, proposée par C.-A. Rosander et E.-A. Forsberg¹, consiste également à diviser la courbe de décharge que doit donner la batterie en n périodes de temps t_1, t_2, \dots, t_n , pendant lesquelles l'intensité possède les valeurs constantes i_1, i_2, \dots, i_n . Si on appelle c_1, c_2, \dots, c_n les capacités de la batterie correspondant à ces différentes intensités, après le temps total $T = \Sigma t$, il aura été utilisé une fraction de la capacité totale de la batterie égale à :

$$\Sigma \frac{it}{c} = \epsilon.$$

ϵ doit être plus petit que 1 ou au maximum égal à 1, si la décharge est complète. En prenant des périodes t infiniment petites, on a :

$$\epsilon = \int_0^T \frac{idt}{c}$$

1. *Elektrotekn. Zeitschr.*, t. XXI; 25 octobre 1901.

qui peut être intégrée en évaluant en fonction du temps l'intensité et la capacité.

Le calcul peut être remplacé par la méthode graphique suivante, qui est plus simple. Soit ODH (Fig. 486) la courbe connue de décharge qui représente les variations de i en fonction de t .

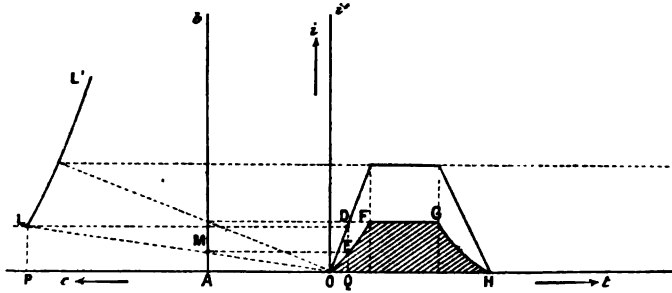


FIG. 486. — Méthode graphique de calcul d'une batterie.

Soit, d'autre part, la courbe LL' représentant les variations de la capacité totale c de la batterie en fonction de l'intensité de décharge.

Traçons la verticale Ab à une distance $OA = 1$.

De chacun des points D de la courbe ODH , nous menons l'horizontale DL . Du point M d'intersection de OL avec Ab nous traçons l'horizontale ME , qui coupe DQ en E . La surface limitée par la courbe $OEFHG$, qui est le lieu des points tels que E , représente la quantité ϵ . En effet, dans le triangle OLP , on a :

$$\frac{LP}{AM} = \frac{OP}{OA},$$

c'est-à-dire :

$$\frac{i}{AM} = \frac{c}{1},$$

d'où :

$$AM = EQ = \frac{i}{c}.$$

La surface $OEFHG$ représente donc bien :

$$\int_0^T \frac{i}{c} dt = \epsilon.$$

Les échelles doivent être convenablement choisies; il faut prendre par exemple OA = 1 centimètre et représenter par 1 centimètre 1 ampère sur Oi, 1 ampère-heure sur OP et 1 heure sur OH.

Si cette uniformité d'échelles n'est pas possible en pratique et qu'on doive prendre pour 1 centimètre t_0 heures, i_0 ampères, c_0 ampères-heures, et, pour OA, a centimètres, on aura, en appelant S la surface trouvée,

$$\epsilon = \frac{1}{a} \frac{i_0 t_0}{c_0} S.$$

La valeur de ϵ ainsi trouvée indique si la batterie est suffisante et dans quelles limites.

b) *Nombre des éléments.* — Le nombre d'éléments d'une batterie se calcule facilement d'après la tension que l'on désire obtenir. S'il s'agit d'un réseau de distribution à 110 volts, la batterie devra pouvoir donner 110 à 120 volts selon les pertes en ligne. Avec 120 volts, comme on sait que la tension d'un élément à la fin de la décharge est de 1,80 volt en moyenne, il faudra prendre un nombre total d'éléments égal à $\frac{120}{1,8} = 67$ éléments.

Ce chiffre représente une moyenne; il peut être un peu plus faible pour les décharges lentes, ou un peu plus élevé pour les décharges rapides.

Comme au début de la décharge, ainsi qu'on l'a vu par les courbes, la différence de potentiel débute à environ 2,10 volts, il faut évidemment qu'à ce moment il n'y ait en tension que $\frac{120}{2,1} = 57$ éléments.

Pour maintenir constante la tension de la batterie pendant le cours de la décharge, il faudra introduire successivement dans le circuit les 10 éléments, de 57 à 67, qu'on appelle éléments de réduction, tandis que les 57 premiers éléments forment le corps de batterie. L'appareil destiné à faire cette manœuvre s'appelle un réducteur; il sera décrit plus loin.

Ce réducteur sert également pendant la charge à enlever du circuit les éléments de réduction dès qu'ils ont reçu leur quantité d'électricité suffisante.

Dans certains cas, on doit faire usage de deux réducteurs différents, l'un de décharge et l'autre de charge. C'est ce qui se présente lorsque la batterie, disposée en parallèle avec la dynamo, sert à la fois de volant et de réservoir d'énergie. La dynamo fonctionne alors à

puissance constante: si l'énergie qu'elle produit est supérieure à la consommation du circuit d'utilisation, la batterie charge; le réducteur de charge étant sur un plus grand nombre d'éléments que celui de décharge, les éléments placés entre les deux réducteurs chargeront à l'intensité totale de la machine, tandis que les éléments limités par le réducteur de décharge chargeront la différence entre l'intensité de la dynamo et celle du réseau. La tension des éléments en charge pouvant atteindre 2,5 volts, le réducteur devra par conséquent pouvoir descendre jusqu'au $\frac{120}{2,5} = 48^{\text{me}}$ élément pour maintenir constante à 120 volts la tension de distribution.

Quand les éléments de réduction sont chargés, on les enlève successivement du circuit à l'aide du réducteur de charge.

Au bout d'un certain temps, les réducteurs sont sur le même plot.

La batterie étant chargée, si la consommation augmente, les accumulateurs déchargeront, et le réducteur de décharge devra peu à peu augmenter le nombre des éléments en tension. On doit manœuvrer alors le réducteur de charge pour que le nombre d'éléments sur le circuit de charge ne soit jamais inférieur à celui du circuit de décharge, car, dans ce cas, les éléments compris entre les deux réducteurs déchargeraient à l'intensité totale du réseau.

Nous donnerons dans un chapitre suivant la description des réducteurs.

Dans les systèmes de distribution à trois fils, on emploie souvent une batterie d'accumulateurs branchée sur les fils extrêmes, et on fait partir le fil neutre de son milieu; une seule dynamo suffit alors. Dans ce cas, les éléments de réduction sont répartis entre les deux extrémités de la batterie de façon à permettre le réglage de chacun des ponts; aussi doit-on disposer deux réducteurs de charge et deux réducteurs de décharge.

Quoique l'emploi des batteries avec réducteur soit le plus fréquent, on constitue parfois la batterie d'un nombre fixe d'éléments toujours en série, et on assure la constance de la tension pendant la décharge en disposant en tension avec la batterie un survolteur dont on fait varier l'excitation soit à la main, soit automatiquement (régulateur Thury).

On fait usage du même survolteur pour la charge, comme nous le décrirons plus loin.

c) *Considérations pratiques sur le choix des batteries stationnaires.*

— Dans une batterie à poste fixe, les qualités d'ordre économique

doivent primer toutes les autres. Aussi ne convient-il pas de lésiner ni sur le poids ni sur l'encombrement; il faut choisir avant tout des éléments très robustes et donnant un bon rendement. Le montage de ces éléments doit être très soigné et établi en vue d'un entretien aussi économique que possible; le démontage d'un élément doit pouvoir se faire rapidement et simplement; les plaques, choisies suffisamment épaisses, ne doivent pas être montées sur tasseaux, mais suspendues par leurs queues supérieures; l'écartement des plaques doit être suffisant pour éviter les dangers de courts-circuits.

Dans les descriptions, nous avons indiqué les constantes des différents types d'éléments à poste fixe. D'une façon générale, on peut prendre en moyenne, comme capacités massiques rapportées au kilogramme de plaques, les valeurs suivantes :

8 amp.-heures par kilogr. de plaques au régime de 10 heures					
7,2	—	—	—	—	6 —
6	—	—	—	—	3 —
4,4	—	—	—	—	1 —

Dans un avant-projet, on pourra par conséquent adopter ces chiffres. Si on veut en déduire le poids total de l'élément, on se rappellera que, dans les éléments à poste fixe, le coefficient d'accèssoires est d'environ 2, c'est-à-dire qu'il faut sensiblement doubler le poids de plaques pour avoir celui de l'élément.

Le prix d'achat des batteries peut être rapporté à l'unité de capacité ou à l'unité de poids d'un élément.

Pour les éléments à poste fixe, les valeurs moyennes sont à peu près celles indiquées dans le tableau suivant. Ces valeurs sont évidemment variables avec le type adopté et aussi avec l'importance de la fourniture.

Les chiffres que nous donnons ci-dessous ne sont que les indications à utiliser dans un avant-projet.

**PRIX D'ACHAT APPROXIMATIF D'UN ÉLÉMENT, RAPPORTÉ À L'UNITÉ
DE CAPACITÉ, EN FRANCS PAR AMPÈRE-HEURE**

GRANDÉUR DE L'ÉLÉMENT DESIGNÉ PAR SA CAPACITÉ ET RÉGIME DE 10 HEURES	DURÉE DE LA DÉCHARGE EN HEURES			
	10	6	3	1
10	0,60	0,67	0,80	1,09
20	0,41	0,46	0,55	0,75
50	0,36	0,40	0,47	0,65
80	0,31	0,34	0,41	0,56
100	0,27	0,30	0,36	0,49
320	0,25	0,28	0,33	0,45
640	0,23	0,25	0,30	0,41
1200	0,23	0,25	0,30	0,41
2500	0,22	0,24	0,29	0,40
5120	0,21	0,24	0,29	0,39

Comme, d'autre part, la capacité massique moyenne des éléments à poste fixe n'est que de 8 à 4,4 ampères-heures par kilogramme de plaques, on peut déduire des chiffres précédents que le prix d'un élément, rapporté au kilogramme de plaques, varie de :

4,8 francs par kilogramme de plaques pour les petits éléments 10 amp.-h. au régime de 10 h.

à 1,7 franc par kilogramme de plaques pour les gros éléments 5120 amp.-h. au régime de 10 h. .

Dans une décharge, on peut compter comme tension moyenne par élément 1,90 volt (on a vu dans la première partie comment varie cette valeur avec l'intensité de décharge). Les chiffres précédents montrent que le prix d'achat d'une batterie rapporté au kilowatt-heure peut varier de :

316 francs (régime de 10 h. à 573 francs (régime de 1 h. pour les petits éléments 10 amp.-h. en 10 h.)

et de 110 francs (régime de 10 h. à 205 francs (régime de 1 h. pour les gros éléments 5120 amp.-h. en 10 h.).

Si on rapporte à l'unité de puissance, les prix de batteries par kilowatt varient alors :

de 3157 francs (régime de 10 h.) à 57¼ francs (régime de 1 h.) pour les petits éléments (10 amp. au régime de 10 h.)

et de 1131 francs (régime de 10 h.) à 206 francs (régime de 1 h.) pour les gros éléments (5120 amp.-h. en 10 h.).

Les prix d'entretien annuel des batteries à poste fixe peuvent varier de 5 à 13 0/0 du prix d'achat de la batterie, selon le type d'élément et les conditions d'exploitation et d'entretien.

Lorsqu'on a déterminé la grandeur des éléments pour assurer un service donné, il importe de prendre toujours une batterie un peu plus forte que celle strictement nécessaire. Cela permet de parer à bien des imprévus. On n'oubliera pas d'ailleurs que, la capacité baissant peu à peu après un certain temps de fonctionnement (par suite des causes que nous avons étudiées dans la première partie), cette précaution est élémentaire, si on ne veut pas être amené à faire des dépenses excessives d'entretien.

Si on prévoit une extension future du service à demander à la batterie, on a intérêt à installer dès le début des bacs plus grands qu'il n'est nécessaire, de sorte qu'il est possible d'augmenter ensuite le nombre de plaques de la batterie et, par suite, sa puissance, sans faire l'achat de nouveaux accessoires et sans arrêter le service de la batterie.

Lorsqu'on a déterminé le nombre d'éléments strictement nécessaire pour assurer la tension imposée, on ajoute en général 1 à 2 éléments de secours qui viennent faciliter le service d'entretien. On a vu en effet qu'un court-circuit accidentel, par exemple, peut entraîner l'immobilisation d'un élément pendant une ou plusieurs décharges successives.

On doit commander aussi quelques accessoires de rechange (bacs, tubes de verre, isolateurs, pièces de montage, acide (bacs à mélange, cruches, etc.) et en outre quelques appareils indispensables, tels que densimètre ou aréomètre, pipette avec poire en caoutchouc pour prélever des échantillons d'acide des éléments, éprouvette à pied permettant la mesure de la densité, voltmètre de 0 à 3 volts pour mesurer rapidement la tension de chaque élément.

Installation et montage des batteries à poste fixe. — La salle des accumulateurs doit être choisie aussi sèche et aussi aérée que possible. Elle doit être à l'abri des poussières. Dans le cas où l'aération ne serait pas suffisante, on doit faire usage de ventilateurs, afin d'évacuer au dehors le gaz tonnant qui se forme pendant la charge et qui, accumulé dans la salle, pourrait occasionner des explosions sous l'influence de la moindre étincelle.

La température de cette salle doit être assez constante ; il faut éviter en effet qu'en hiver la température des éléments devienne

trop basse, car il en résulte, comme nous l'avons vu, une diminution de la capacité. En été, sous l'influence d'une température trop élevée, l'évaporation du liquide devient très rapide; d'autre part, sous l'influence des rayons du soleil provoquant des inégalités de température, il peut se produire des ruptures de bacs lorsque ceux-ci sont en verre. Ajoutons ici que, dans certains cas (batteries-tampon), on peut avoir intérêt à maintenir la température de la batterie un peu élevée. Nous avons vu que l'action régulatrice de la batterie est plus efficace dans ces conditions.

Une batterie d'accumulateurs ne doit jamais être installée dans une salle de machines, et on doit éviter de placer des instruments quelconques dans le local de cette batterie. On sait en effet que, pendant la charge, des vésicules d'eau acidulée sont entraînées par les gaz et vont attaquer les parties métalliques, même situées à une assez grande distance. Néanmoins, si la salle des machines ne doit pas communiquer directement avec celle des accumulateurs, elle doit être suffisamment rapprochée pour éviter de trop grandes dépenses des câbles reliant la batterie au tableau.

Dans la salle même des accumulateurs, les murs, le plafond, les charpentes, s'il y en a, doivent être recouverts de plusieurs couches de peinture ou de vernis inattaquables à l'acide.

Des précautions spéciales doivent être prises pour le sol, qui est appelé à recevoir fréquemment l'eau acidulée et quelquefois même l'acide concentré. On peut recouvrir le sol de briques, mais il faut éviter les joints en ciment qui s'attaquent; quelquefois on fait des joints au bitume. Le mieux est de bitumer entièrement le sol. Celui-ci doit d'ailleurs être disposé avec des pentes légères et des rigoles, de façon à permettre l'écoulement rapide des eaux. Il est également indispensable d'installer dans le local un certain nombre de prises d'eau pour les lavages et les différentes opérations d'entretien des éléments.

Lorsque le local est prêt, on ne dispose pas les éléments directement sur le sol, car l'isolement serait insuffisant.

On commence par installer les plates-formes en bois que l'on isole du sol. Ces plates-formes doivent être construites avec assemblage par tenons et mortaises afin d'éviter les clous. On les recouvre d'une couche de goudron, coaltar, ou d'un vernis inattaquable aux acides. Les bacs sont ensuite posés sur ces plates-formes par l'intermédiaire de quatre isolateurs. On obtient ainsi double isolement entre les éléments et la terre. Lorsque la tension doit être assez élevée, 500 volts par exemple, on assure un triple isolement en disposant deux plates-formes

l'une sur l'autre et réunies par une troisième série d'isolateurs. On garantit d'ailleurs dans ces conditions un isolement d'autant meilleur entre les éléments que les plates-formes (et surtout celles qui supportent directement les éléments) sont plus sectionnées.

Les isolateurs peuvent être en verre ou en porcelaine, en une ou deux parties. Sans insister ici sur les différentes formes d'isolateurs, disons qu'un modèle très recommandé est l'isolateur double à champignon représenté par les figures 487 et 488. Cet isolateur est formé de deux parties dont la partie inférieure est disposée en godet circulaire pouvant recevoir une couche d'huile lourde. La partie supérieure repose sur ce godet et le recouvre entièrement.

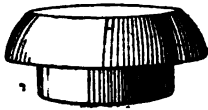


FIG. 487. — Isolateur.



FIG. 488. — Isolateur (coupe).

Même en supposant qu'une couche d'humidité puisse tapisser toutes les parois des deux parties de l'isolateur, on voit que la couche d'huile forme solution de continuité et maintient par conséquent l'isolement.

Toutes les fois que cela est possible, le mieux est de disposer tous les éléments de la batterie en un seul étage. Dans ce cas, on place les différentes rangées de plates-formes, de façon à ménager entre les premières rangées et les murs un intervalle suffisant pour éviter le contact entre les connexions des éléments et ces murs. Les rangées intermédiaires peuvent être disposées par deux, avec un écartement juste suffisant pour éviter les courts-circuits accidentels entre les éléments, et, entre chaque groupe de deux rangées, on ménage un chemin de largeur suffisante pour permettre les différentes manipulations d'installation et d'entretien. La figure 489 indique la disposition adoptée en plan.

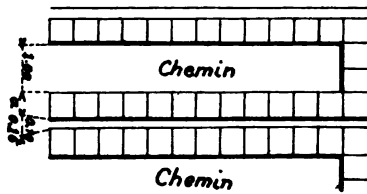


FIG. 489.
Disposition en plan d'une batterie.

Lorsqu'il s'agit de batterie à tension élevée (300 volts par exemple), on prend souvent la précaution d'isoler par rapport au sol les che-

mins de passage en les constituant, notamment, à l'aide de plates-formes en bois montées sur isolateurs.

La disposition précédente n'est pas toujours possible dans les cas où on ne possède pas une surface suffisante. Il faut alors placer les éléments sur plusieurs étages. On construit souvent à cet effet des étagères en fer. Celui-ci doit être alors protégé par plusieurs couches de vernis inattaquable à l'acide, et les éléments doivent être placés de façon qu'un intervalle suffisant existe entre les parties métalliques de la charpente et les éléments. Pour l'isolement par rapport à la masse, il faut appliquer ici avec le plus grand soin les prescriptions indiquées précédemment. Entre les différents étages de la charpente il faut, d'autre part, laisser un intervalle suffisant pour permettre l'enlèvement des plaques lors de la visite des éléments.

Dans tous les cas, le montage se fait en rangeant d'abord les bacs sur les plates-formes ; on laisse entre les bacs un intervalle déterminé par le système de connexion adopté. On procède ensuite, pour le montage des éléments, comme il a été indiqué dans la deuxième partie de ce traité.

Selon les cas, les plaques sont disposées perpendiculairement ou parallèlement à la longueur des plates-formes. La première disposition offre l'avantage, lorsqu'on emploie des bacs en verre, de permettre de voir par un simple coup d'œil s'il n'y a pas de courts-circuits entre les plaques.

Le groupage en tension des éléments de la batterie se fait de différentes façons.

Lorsque les plaques de même polarité des éléments sont réunies entre elles par des boulons (le plus généralement en cuivre ou en laiton), comme le représente l'élément T. E. M. de la figure 230, on réunit le positif d'un élément au négatif de l'élément suivant, à l'aide d'une connexion en cuivre serrée de chaque côté par des écrous sur chacun des deux boulons. Afin de mieux répartir le courant entre les différentes plaques, surtout quand celles-ci sont nombreuses, il convient de placer plusieurs connexions régulièrement réparties sur la longueur des boulons. Si les plaques sont disposées parallèlement à la rangée de bacs, les connexions sont droites ; dans le cas des plaques perpendiculaires à cette rangée, les connexions doivent être deux fois recourbées. On protège souvent ces connexions en cuivre de l'attaque possible par l'acide en les enduisant de vaseline ou d'huile minérale, ou en les vernissant.

Dans le cas où les plaques de même polarité sont réunies entre

elles par soudure à une barrette, on peut recourber cette barrette à une de ses extrémités, ainsi qu'il est représenté en figures 420 et 326, les plaques étant alors disposées perpendiculairement au sens de groupement. On réunit face à face les deux parties verticales des barrettes de deux éléments voisins, et on opère le serrage au moyen d'un boulon passant dans des ouvertures perforées à cet effet. La figure 428 montre également cette disposition.

Une autre disposition, fréquemment adoptée lorsque les plaques sont disposées parallèlement au sens du groupement, consiste à former du même coup la réunion des plaques de même polarité d'un élément, celle des plaques de polarité contraire de l'élément voisin et la connexion entre ces deux pôles. La figure 247 indique cette disposition : les plaques étant convenablement placées, on dispose à cheval sur les queues de prise de courant des plaques à relier une barrette en plomb de section trapézoïdale. On soude ensuite de chaque côté les plaques à la barrette de façon à remplir de plomb l'intervalle existant entre chaque queue et la barrette. La soudure peut se faire, comme nous l'avons vu pour le montage des éléments, soit au chalumeau à gaz, soit au chalumeau électrique, soit encore en coulant du plomb bien chaud dans l'espace à remplir, espace que l'on peut limiter à l'aide de formes en tôle. La figure 247 se rapporte aux éléments moyens. Pour les gros éléments, ainsi qu'il est représenté en figures 421 et 422, on adopte la même disposition, mais on prend comme profil de la barrette un trapèze évidé à la partie inférieure afin de diminuer le poids.

La suppression des connexions d'élément à élément a pu être réalisée par l'emploi des électrodes jumelles.

On appelle ainsi des plaques constituées, comme le montre la figure 490, de deux plaques, l'une positive, l'autre négative, réunies par une bande de plomb. Dans le montage, ces plaques sont placées à cheval sur deux récipients successifs, de telle sorte que l'une d'elles est positive dans un élément, et l'autre, négative dans l'élément voisin.

Le simple montage des plaques réalise donc en même temps la mise en tension des éléments. Il suffit de relier par une connexion

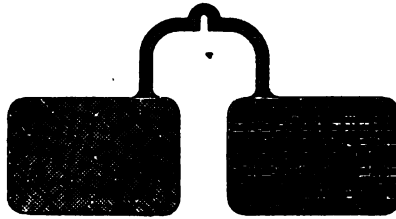


FIG. 490. — Électrodes jumelles.

toutes les plaques simples, positives à une extrémité de la batterie et négatives à l'autre. Avec ce montage, chaque élément renferme un nombre pair de plaques, puisqu'il y a autant de positives que de négatives.

Malgré ses avantages, facilités de montage et de démontage, absence de soudures et de connexions, indépendance des électrodes, ce procédé n'est que très peu employé, pour les raisons suivantes : les grandes plaques jumellées sont trop lourdes ; de plus, comme la positive s'use avant la négative, il faut, dans le cours de l'entretien, déjumeller les plaques et faire une nouvelle soudure après remplacement de la positive. Enfin, la batterie pouvant être considérée avec ce montage comme la réunion en quantité des différentes séries de plaques, si un court-circuit se produit accidentellement dans un élément, toute la série correspondante des plaques de la batterie en sera influencée, et les plaques d'un même élément, travaillant dans des conditions dissemblables, tendront à se déformer.

Pour éviter ces inconvénients, on doit réunir soit par un boulon, soit par une barrette soudée, les plaques de même polarité de chaque élément. On perd alors tout le bénéfice que l'on pouvait tirer des plaques jumelles.

Un autre montage ne nécessite la présence d'aucune connexion d'élément à élément : c'est celui des plaques bipolaires qui, comme nous l'avons montré dans la deuxième partie, forment à la fois électrode positive d'un côté, électrode négative de l'autre, connexion par l'âme et bac.

Parmi différents autres systèmes de connexion d'élément à élément, signalons celui représenté en figure 164 et employé dans les premières batteries Dujardin. Il consistait en une pièce recourbée, en plomb, fixée à un des pôles d'un élément (pôle positif) et qui plongeait dans un godet rempli de mercure en communication avec les plaques négatives de l'élément suivant. Ce procédé est à peu près abandonné actuellement, car il procure de mauvais contacts, pour les intensités un peu fortes principalement.

Ricks a proposé (Voir *fig.* 190) de constituer la connexion à l'aide d'une bande flexible recourbée en forme d'U et qui s'applique à la fois sur les deux électrodes des éléments voisins à réunir en tension.

Dans le but d'éviter l'attaque des boulons métalliques servant à former les connexions, on a souvent proposé de les recouvrir de plomb. Voici, entre autres, le mode de connexion Rooper¹.

1. Brevet anglais 13816, demandé le 1^{er} août 1900, accepté le 22 septembre 1900.

Les queues A des plaques B sont courbées en arc de cercle (fig. 491). Dans l'encoche C, on place une barre d'assemblage D cylindrique et constituée par du cuivre ou du laiton recouvert d'un tuyau en plomb F. Comme l'indique la figure 492, la barre D est filetée à ses deux extrémités pour recevoir les écrous en laiton H qui sont munis d'une

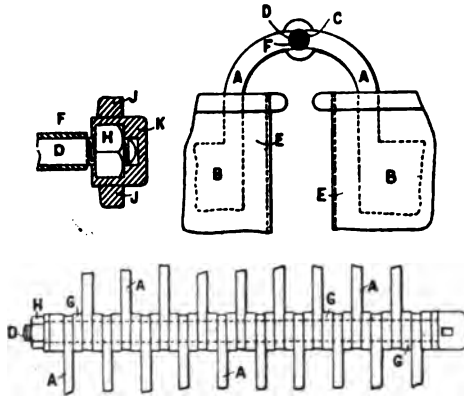


FIG. 491, 492, 493. — Connexion Rooper.

capsule en plomb K (fig. 493), portant des ailettes J, qui permettent de faire tourner l'écrou et sa capsule.

Les plaques sont assemblées comme le montre la figure 492. Des rondelles G, placées sur la barre, maintiennent l'écartement des plaques et en assurent le serrage.

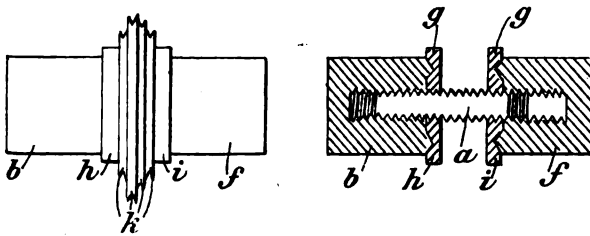


FIG. 494 et 495. — Connexion Edwards.

On évite ainsi l'altération de la barre en cuivre.

Dans le même but, la réunion de deux barrettes d'éléments voisins à grouper en tension peut se faire d'après l'assemblage Edwards indiqué dans le brevet français 301958 du 29 janvier 1901.

Cet assemblage est représenté nettement par les figures 494 et 495, cette dernière étant une coupe.

b et *f* sont des écrous en plomb antimonieux ; *a*, une vis en fer, cuivre, laiton, ou autre métal. Cette vis porte un méplat qui permet d'effectuer d'abord le serrage dans l'écrou *b*. On vient ensuite placer la rondelle en plomb *h*, puis les bandes *k* à réunir. Il ne reste plus qu'à adapter la rondelle *i* semblable à *h* et à serrer l'écrou *f* jusqu'à ce que les rebords aigus *g* aient pénétré dans les rondelles de plomb. On obtient ainsi un joint hermétique et on évite toute attaque par l'acide.

Prescriptions générales de mise en service des batteries. — Après le montage des batteries, certaines précautions sont à prendre pour la mise en route.

Quelques constructeurs livrent les plaques non formées ou insuffisamment formées. La formation ou le complément de formation doivent alors être effectuées d'après les indications du constructeur. Les plaques sont plus facilement transportables dans ces conditions, puisqu'elles peuvent être envoyées sèches et ne craignent pas l'oxydation à l'air ; mais le client doit faire une dépense de courant assez considérable et attendre souvent un temps assez long avant de pouvoir utiliser sa batterie.

Quand les plaques sont livrées formées par le constructeur, elles sont transportées soit à l'état déchargées, et alors positives et négatives peuvent être expédiées sèches, soit à l'état chargées, et, dans ce cas, si les positives peuvent être transportées sèches, en revanche, pour soustraire les négatives à l'oxydation de l'air, il faut les emballer dans des bacs remplis d'eau ou encore les disposer dans des caisses avec de la fibre ou autre substance humide.

Dans le premier cas, le remplissage des éléments peut n'être effectué qu'après le montage de la batterie entière ; mais il convient de mettre en charge immédiatement après le remplissage ou même pendant celui-ci. Dans le second cas, il convient, pour éviter l'échauffement des négatives, de remplir chaque élément au fur et à mesure de son montage ou encore de monter d'abord toutes les positives, puis de remplir tous les éléments et enfin de placer les négatives. Bien entendu, les négatives déballées à l'arrivée doivent être conservées dans un bac rempli d'eau.

C'est dans ce dernier cas que la dépense initiale de courant pour la mise en route est la plus faible. Néanmoins, comme les négatives subissent un commencement d'oxydation pendant les différentes opérations, il faut charger au moins deux fois la capacité au régime

de charge normal ou mieux à un régime moitié. Cette charge initiale, que l'on appelle le bain d'hydrogène, doit être effectuée dans l'acide faible. Après cette opération, l'acide est réglé à la densité indiquée par le constructeur, et la batterie peut être mise en décharge après charge d'une à deux fois la capacité au régime normal.

Ce sont là évidemment des prescriptions générales. Des indications spéciales peuvent être données par les constructeurs dans certains cas particuliers.

Prescriptions générales d'exploitation des batteries. — Pendant l'exploitation de la batterie, il importe de suivre exactement les prescriptions indiquées par les constructeurs pour la charge et la décharge.

Lorsqu'il s'agit de batteries débitant à de faibles régimes, le régime normal de charge correspond en moyenne à un temps total de six à douze heures pour la charge complète. Si les régimes de décharge sont élevés, la durée de la charge totale pour la même intensité de courant peut s'abaisser à une valeur moitié.

Si la décharge n'est que partielle, ces temps sont évidemment réduits en proportion.

Lorsque les nécessités obligent à adopter une intensité supérieure à l'intensité normale de charge, on n'oubliera pas que la possibilité de ce fait ne va pas sans une diminution de la durée des plaques.

D'autre part, pour un même temps et une même quantité d'électricité de charge, on a toujours intérêt, au point de vue de la conservation de la batterie, à adopter une intensité plus élevée que l'intensité normale au début et plus faible à la fin. En pratique, la charge à potentiel constant n'est pas réalisable lorsqu'une machine spéciale charge la batterie, car les conditions de fonctionnement de cette machine sont des plus mauvaises au point de vue du rendement, puisque cette machine ne travaille alors à pleine puissance qu'au début de la charge de la batterie, la puissance pouvant ensuite tomber, vers la fin de la charge, à une valeur beaucoup plus faible (par exemple 10 fois) qu'au début. On adopte quelquefois la charge à puissance constante, qui réalise les meilleures conditions de rendement de la machine et permet en même temps une intensité de charge décroissante pour la batterie (l'intensité varie dans le rapport inverse des tensions initiale et finale de charge, soit à peu près $\frac{2,1}{2,5}$).

L'intensité de charge étant connue, la quantité d'électricité à donner

à la batterie se calculera d'après la décharge précédente en adoptant le rendement indiqué par le constructeur.

Ce rendement en quantité est en général compris entre 0,8 et 0,9, de sorte qu'il faut multiplier le nombre d'ampères-heures débités par un facteur variant de 1,11 à 1,25 pour obtenir la quantité d'électricité à charger. Cependant ce facteur doit être pris un peu plus grand lorsque la batterie ne débite qu'une petite partie de sa capacité totale ou encore lorsque cette batterie est soumise à de longues périodes de repos. Le supplément de charge que l'on donne alors a pour but de compenser les pertes dues aux actions locales.

Comme le rendement d'une batterie peut varier dans le cours de l'exploitation, il est indispensable de s'assurer que la charge calculée est suffisante. On a construit dans ce but des appareils appelés indicateurs de charge. Certains de ces appareils, tel celui imaginé par G. Roux, sont basés sur la variation de la densité de l'acide. Nous avons vu antérieurement que cette densité croît constamment pendant la charge et atteint une valeur constante à la fin. En combinant un aréomètre sensible avec un levier muni d'une aiguille indicatrice se déplaçant devant un cadran gradué, on peut déterminer à tout instant l'état de charge d'un élément.

Ces appareils ne sont cependant plus guère employés en pratique, car ils sont sujets à des erreurs dues au défaut d'homogénéité de l'acide dans les éléments et aussi aux variations que peut subir la densité de l'acide fin charge pendant le cours de l'exploitation.

L'indicateur le plus exact est encore la mesure de la différence de potentiel aux bornes. On est certain d'avoir complètement chargé la batterie lorsque, pour une intensité constante, la tension a atteint une valeur constante, variant de 2,4 à 2,6 volts par élément, selon l'intensité, après avoir monté rapidement, d'après l'allure connue des courbes de charge données dans la première partie de ce traité.

Comme il peut y avoir une petite incertitude dans la détermination du point indice de la fin de la charge, on peut arrêter les charges ordinaires aussitôt atteinte la valeur maxima (donnée par les constructeurs ou déterminée par expérience) correspondant à l'intensité de charge; puis on fait périodiquement (toutes les semaines par exemple) une charge que l'on continue deux ou trois heures après obtention de la tension maxima.

Cette petite surcharge, sans influence appréciable sur le rendement moyen puisqu'elle se répartit sur un certain nombre de charges,

donne l'assurance que la batterie est bien complètement chargée. En ce qui concerne la décharge, il est indispensable, au point de vue de la bonne conservation de la batterie, de ne pas la pousser au-dessous du crochet que nous avons déterminé dans l'étude des courbes de décharge faite dans la première partie de cet ouvrage. Cette valeur minima de la tension est en général de 1,80 volt par élément. Pour les régimes très lents, on indique quelquefois 1,85 à 1,90 volt. Au contraire, pour les régimes rapides, il est permis d'aller jusqu'à 1,75 à 1,70 volt. Dans tous les cas, si la décharge a été complète, c'est-à-dire poussée jusqu'à ces valeurs limites, il convient d'effectuer la charge aussitôt que possible afin de ne pas risquer de sulfater les plaques, accident qui se produit également quand les décharges sont poussées au-dessous du crochet.

Nous avons vu à propos du calcul des batteries que tous les éléments d'une batterie ne travaillent pas pareillement. A ce point de vue, il faut considérer, d'une part, le corps de batterie dont tous les éléments sont constamment en tension et, d'autre part, les réductions dont les éléments débitent moins que les premiers et d'autant moins qu'ils sont plus éloignés du corps de batterie.

Dans ces conditions, il importe de charger différemment chaque élément ou chaque groupe d'éléments de réduction et d'appliquer pour chacun d'eux les prescriptions de charge indiquées précédemment.

Dans les stations centrales où les batteries sont un peu importantes, on tient un état journalier sur lequel sont relevées plusieurs fois par heure les valeurs principales : intensité, différence de potentiel, nombre d'éléments en tension. Après chaque décharge, on compte le nombre d'ampères-heures débités par le corps de batterie et par les différentes réductions. On tient alors compte de ces valeurs pour la charge suivante, dont on suit également l'intensité, la différence de potentiel. On commence par charger tous les éléments qui ont débité et on retire du circuit successivement après leur charge complète les différents éléments de réduction.

Prescriptions générales d'entretien des batteries. — Les dépenses d'entretien, qui, par an, peuvent varier entre 5 et 15 0/0 du prix d'achat de la batterie, dépendent dans de grandes limites des soins que l'on donne à cette batterie.

Pour réaliser d'une façon méthodique l'entretien, il est indispensable de relever périodiquement (toutes les semaines par exemple)

pour chaque élément de la batterie la différence de potentiel fin charge et fin décharge en notant l'intensité du courant correspondante. On notera également de temps en temps les densités de l'électrolyte.

Dans les installations de la Compagnie des Chemins de fer du Nord, M. E. Sartiaux a fait installer un commutateur spécial auquel sont reliés tous les éléments d'une batterie. L'appareil porte également un voltmètre et la mesure des tensions individuelles se fait ainsi très rapidement¹. On se contente quelquefois d'établir un voltmètre sur une planchette qu'il suffit de poser sur un élément pour établir les contacts.

L'opération d'entretien la plus élémentaire consiste à maintenir le niveau du liquide à sa hauteur normale, soit au minimum à 1 centimètre au-dessus de la partie supérieure des plaques. Sans cette précaution, on diminuerait la capacité et on sulfaterait les plaques négatives. Le niveau tend à baisser par suite de l'évaporation et de la décomposition partielle de l'eau par électrolyse. On devra le rétablir par une addition d'eau pure faite au commencement de la charge.

L'addition d'eau acidulée ne devra être faite qu'exceptionnellement, quand la quantité initiale d'acide que renfermait l'élément aura diminué soit par les projections, soit par renversement accidentel. Dans ces cas seulement, on pourra être autorisé à ajouter de l'acide étendu pour rétablir le niveau et la densité à leurs valeurs normales, mais toujours après avoir vérifié que les plaques ne sont pas sulfatées.

Les indications périodiques ainsi que certaines observations, telles que le dégagement gazeux plus ou moins abondant, l'échauffement, etc., permettront de découvrir les éléments anormaux de la batterie et de leur donner des soins immédiats.

Les principaux accidents qui peuvent survenir sont les suivants :

a) *Courts-circuits*². — Lorsque la différence de potentiel d'un élément n'atteint pas la valeur normale à la fin de la charge et est également inférieure à celle des autres éléments à la fin de la décharge, c'est un indice de la présence des courts-circuits intérieurs.

Ceux-ci peuvent provenir de la chute de la matière active retenue

1. Conférence de F. Planzol à l'Association amicale des Ingénieurs Électri-
ciens, t. III, p. 9.

2. E. Schulz a proposé récemment de découvrir les courts-circuits dans un accumulateur en promenant le long de la barrette une aiguille aimantée sensible, le déplacement de cette aiguille indiquant les perturbations survenues dans le cours des lignes de force, et, par suite, l'endroit des courts-circuits.

entre les plaques et touchant à la fois une positive et une négative. Il suffira dans ce cas de passer une baguette ou une lame isolante entre les plaques pour faire tomber cet amas de matière.

Le court-circuit peut provenir également du contact accidentel d'une positive et d'une négative. Ce fait est souvent causé par la déformation d'une positive. Celle-ci devra, dans ce cas, être sortie, puis redressée.

Lorsqu'on a fait disparaître le court-circuit, il suffit en général, pour ramener l'élément à l'état normal, de l'enlever du circuit pendant une décharge afin de lui donner une charge supplémentaire. Cependant, si les soins n'étaient pas suffisamment immédiats, l'élément ayant fonctionné un certain temps avec un court-circuit intérieur, d'autres inconvénients, comme la sulfatation des plaques, pourraient en résulter, nécessitant alors des opérations plus longues pour la remise en service.

b) *Sulfatation des plaques.* — La sulfatation des plaques peut se produire à la suite des courts-circuits intérieurs; elle se produit 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.

La sulfatation se révèle par 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. La résistance intérieure d'un élément sulfaté étant supérieure à celle des éléments normaux, la différence de potentiel de cet élément est plus élevée en charge et plus basse en décharge que normalement. Enfin la sulfatation amène toujours une diminution de la concentration de l'acide. Lorsqu'on a constaté cette dernière, il faut bien éviter de ramener l'acide à sa densité normale, ce qui aggraverait encore la sulfatation. Pour combattre celle-ci, il faut remplacer l'acide par de l'eau et charger lentement l'élément. En pratique, on peut se contenter de laisser l'élément en circuit pendant la charge et de le couper pendant la décharge de la batterie. La désulfatation se produit et l'eau ne tarde pas à s'enrichir d'acide. Si, les plaques étant très sulfatées, la densité remonte à plus de 10 à 15° B., il est avantageux de remplacer une deuxième fois le liquide par de l'acide très faible (2 à 3° B.). On reconnaît que les plaques sont désulfatées quand leur aspect et leur couleur sont devenus normaux et quand la densité du liquide n'augmente plus. A ce moment, on remonte

l'acide à sa concentration normale et on remet l'élément en service après charge d'une ou deux fois sa capacité.

On a quelquefois préconisé pour la désulfatation des négatives la charge dans un électrolyte renfermant une dissolution de sulfate de soude.

c) *Travaux périodiques d'entretien.* — Nous n'avons envisagé dans les deux hypothèses précédentes que les opérations d'entretien nécessitées par des accidents. Indépendamment de celles-ci, assez rares dans une exploitation soignée, il est des travaux d'entretien prévus et qu'il faut faire subir périodiquement à tous les éléments. C'est ainsi qu'on doit visiter et laver chaque élément. Après le démontage, on enlève le dépôt de matière active provenant des positives et dont un amas trop considérable viendrait toucher l'extrémité inférieure des plaques. Les négatives sont brossées sous un courant d'eau et débarrassées ainsi des petits amas de matière qui ont pu adhérer à leur surface et se réduire en plomb spongieux; le brossage enlève également les impuretés qui, comme nous l'avons vu dans la première partie, peuvent s'électrolyser sur les négatives. S'il y a lieu, les positives sont redressées; puis on effectue le remontage en prenant les mêmes précautions que celles indiquées par la mise en service. Il est bon de s'assurer que l'acide de l'élément est suffisamment pur pour être utilisé à nouveau; dans le cas contraire, il convient de le remplacer.

Selon les cas, ces opérations sont effectuées sur toute la batterie à la fois, si le service de celle-ci peut être interrompu un temps suffisant, soit encore élément par élément si la batterie doit rester en service. Leur fréquence dépend du type de batterie et des conditions d'exploitation; en moyenne on peut compter faire une visite par année pour une batterie déchargeant journellement presque toute sa capacité.

Il arrive parfois qu'on est dans la nécessité d'enlever un élément du circuit pendant que le courant passe dans la batterie. La manœuvre se fait très facilement à l'aide d'un petit commutateur simple. Lorsque les connexions d'élément à élément sont boulonnées, les ouvriers un peu exercés font cette manœuvre à l'aide d'un simple câble. Une extrémité de ce câble est fixée au boulon d'un des éléments voisins de l'élément à couper; la connexion avec l'autre élément voisin est desserrée et l'extrémité libre du câble est introduite dans le boulon en même temps que la connexion est retirée; il ne reste plus qu'à serrer avec la clef. On retire ensuite la connexion

restante, qui isole complètement l'élément. Afin de ne pas provoquer d'interruption du courant de la batterie, on pose l'extrémité du câble un instant avant d'enlever la connexion; on évite ainsi toute interruption, et l'élément à enlever est mis en court-circuit pendant ce faible instant.

d) *Remplacement des plaques.* — Au bout d'un certain temps de service, il peut arriver que les éléments n'aient plus une capacité suffisante. Après avoir constaté que les éléments n'ont pas de courts-circuits, on recherche à l'aide de l'électrode supplémentaire, ainsi que nous l'avons vu dans la première partie, quelle électrode limite la capacité. S'il est reconnu que la baisse de capacité provient du fait que les quadrillages positifs se sont vidés de leur matière, on peut procéder au réempâtage des plaques dans les mêmes conditions que l'empâtage décrit dans la deuxième partie. Après un certain nombre de réempâtages pour les plaques à oxyde rapporté ou après un certain temps pour les plaques genre Planté ou pour les plaques mixtes, les supports ou quadrillages se cassent, s'usent; on remplace alors les plaques et on vend les vieilles comme vieux plomb. Lorsque la batterie est en service depuis plusieurs années, il y a souvent à tenir compte de la baisse de capacité des négatives, par suite, comme on sait, de la contraction de la matière.

On rend quelquefois à la plaque une capacité suffisante en la régénérant comme il a été indiqué dans la première partie (la plaque est peroxydée, puis réduite à nouveau). Dans d'autres cas, on réempâte les plaques négatives. On utilise aussi, dans certains cas, les négatives comme positives après peroxydation.

e) *Entretien des accessoires.* — Dans les batteries à poste fixe, les accessoires sont suffisamment robustes, et il n'y a pour ainsi dire aucun entretien de ce côté.

Accidentellement, il peut se produire une fuite à un bac. Si le remplacement du bac ne peut être fait immédiatement, on peut boucher provisoirement la fuite en appliquant à chaud de la gutta-percha, soit avec les doigts, soit avec un fer.

En prévision de cet accident, il est bon d'avoir toujours quelques bacs et accessoires (tubes, etc.) de réserve. Dans le cas des bacs en plomb ou en bois plombé intérieurement, la réparation d'une fuite se fait aisément à la soudure autogène.

f) *Précautions à prendre lorsque les batteries doivent rester longtemps inutilisées.* — Le cas se présente quelquefois de batteries ne devant être utilisées qu'une partie de l'année. Le meilleur procédé

pour la conservation des plaques consiste à démonter la batterie après une charge complète et à conserver les négatives dans des bacs remplis d'eau et les positives à l'état sec, à l'air. On peut s'arranger pour faire coïncider ce démontage avec une visite périodique de la batterie.

Cependant on préfère souvent, pour ne pas être astreint à effectuer spécialement un démontage et un remontage, laisser la batterie montée et remplacer simplement son acide par de l'acide très faible 3° B. environ. Avant de laisser au repos la batterie, on doit la charger complètement dans cet acide faible. Si 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 le régime normal). Pour remettre en service, il suffit ensuite de donner une nouvelle charge à régime lent, puis de remplacer le liquide par l'électrolyte normal et de charger une à deux fois la capacité.

Dans des cas spéciaux, la batterie, tout en restant inutilisée, doit être capable d'assurer un petit service à un moment quelconque. La batterie doit donc rester montée, et son électrolyte ne peut être remplacé par de l'acide à 3° B., qui ne permettrait pas le débit. On se contente alors de baisser le plus possible la concentration de l'acide selon la capacité que l'on est appelé à demander à la batterie (15° B., par exemple). Dans ces conditions, indépendamment de la charge que l'on doit fournir après chaque débit, il convient de charger complètement la batterie à régime lent, au moins une fois par mois (plus souvent si la batterie avait des actions locales un peu importantes). Pour la remise en route, on opérerait comme précédemment.

Dans les deux dernières hypothèses, il faut veiller à maintenir le niveau du liquide dans les bacs.

g) *Résistance d'isolement des batteries.* — Une batterie neuve, soigneusement montée, présente en général un isolement assez élevé. Mais la présence de l'acide sulfurique, les renversements accidentels ou simplement les projections dues aux bulles gazeuses ne tardent pas à faire baisser celui-ci. Dans les installations importantes, à tension élevée (300 volts par exemple), il est bon de vérifier de temps en temps l'isolement et de prendre les mesures nécessaires à son amélioration, si la valeur trouvée est trop faible.

La méthode la plus simple à employer pour mesurer la résistance d'isolement par rapport à la terre est celle connue sous le nom de méthode du voltmètre. On prend un voltmètre de résistance

connue R et de tension correspondante à celle de la batterie. On mesure d'abord la tension aux bornes de la batterie, et on trouve par exemple n volts. Reliant ensuite un des pôles du voltmètre à la terre (prise d'eau par exemple), on mesure la différence de potentiel entre chacun des pôles de la batterie et la terre, et on trouve les deux valeurs n' et n'' . On démontre facilement que la résistance d'isolement x cherchée a pour valeur :

$$x = R \left(\frac{n}{n' + n''} - 1 \right).$$

Bien entendu, cette mesure se fait en débranchant complètement les câbles qui relient la batterie au tableau.

Dans une autre méthode plus précise, on emploie un galvanomètre avec ses shunts, une boîte de piles et une résistance connue. On constitue d'abord un circuit à l'aide de ces trois appareils et on lit la déviation α pour un pouvoir multiplicateur m du shunt. On a évidemment, en appelant E la force électromotrice de la boîte de piles, R la résistance connue et k une constante :

$$km\alpha = \frac{E}{R}.$$

On peut en effet négliger les autres résistances (galvanomètre, piles) devant R , qui peut être pris égal à 100.000 ohms.

Reliant ensuite un pôle du galvanomètre à un point de la batterie dont on veut mesurer l'isolement, on réunit l'autre à une extrémité de la boîte de piles, l'extrémité libre de celle-ci étant en communication avec la terre. On lit alors une nouvelle déviation α' correspondant à un pouvoir multiplicateur m' . On a alors :

$$km'\alpha' = \frac{E \pm e}{x},$$

en appelant e la différence de potentiel existant entre le point de la batterie en communication avec la boîte de piles et le point où réside le défaut d'isolement, et x la résistance d'isolement.

Comme e n'est pas connu, on fait une troisième lecture en mettant à la terre le pôle du galvanomètre, qui était relié à la batterie, et à la batterie le pôle de la boîte de piles, qui était relié à la terre. Il vient évidemment, en appelant m'' et α'' les nouvelles valeurs :

$$km''\alpha'' = \frac{E \mp e}{x}.$$

De ces deux dernières équations, on déduit :

$$k m'a' + m'a' = \frac{2E}{x}$$

et, en divisant terme à terme par la première équation pour éliminer k et E , on trouve pour la résistance d'isolement :

$$x = 2R \frac{m\alpha}{m'a' + m'a'}$$

Pour localiser le défaut, on enlève les connexions de façon à fractionner la batterie et on détermine la résistance d'isolement de chaque fraction. Quand le défaut est localisé, on examine l'élément, on le démonte au besoin. On s'aperçoit ainsi parfois que le bac fuit légèrement; on le remplace alors. Si le bac ne fuit pas, on le lave et on le sèche convenablement à l'extérieur, on lui donne une couche de goudron, ou de peinture ou vernis inattaquable, et on nettoie ses isolateurs.

Le nettoyage des isolateurs (isolateurs de chantiers et isolateurs de bacs) est d'ailleurs une opération que l'on doit faire régulièrement. Il en est de même pour le nettoyage extérieur des bacs.

CHAPITRE II

INSTALLATIONS AVEC BATTERIES A POSTE FIXE

Tableaux de distribution et diagrammes d'installation. — L'emploi d'une batterie d'accumulateurs dans une installation nécessite la présence d'appareils spéciaux que nous devons étudier.

D'une manière générale, le tableau de distribution doit être disposé de façon à réaliser les différentes combinaisons suivantes :

1° Charge de la batterie ;

2° Alimentation du réseau de distribution par la batterie seule ;

3° Alimentation du réseau de distribution par la dynamo seule ;

4° Alimentation du réseau de distribution par la batterie et la dynamo fonctionnant en parallèle.

La figure 496' représente un modèle de tableau de distribution

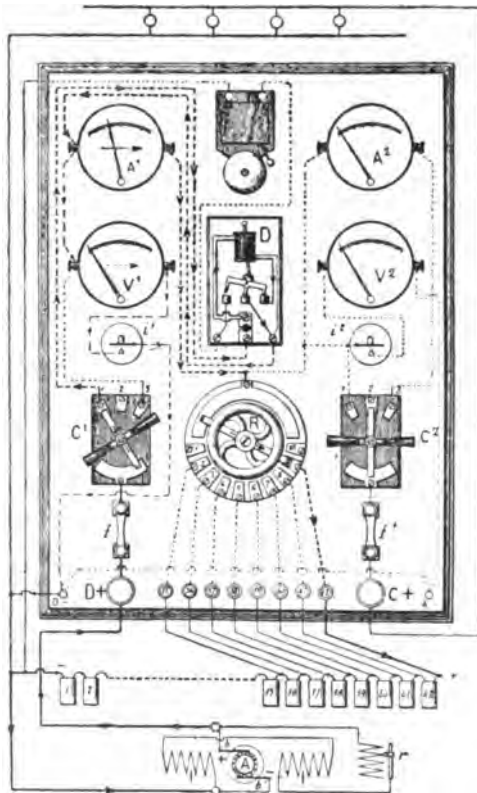


FIG. 496. — Tableau de distribution.

ainsi que le schéma d'une installation permettant de réaliser ces

1. Montpellier, *les Accumulateurs électriques*, p. 56.

combinaisons. Dans cette figure, la batterie est en charge : partant du pôle positif de la dynamo, le courant arrive à la borne D +, traverse le plomb fusible f , le commutateur C_1 en position 1 et arrive au conjoncteur-disjoncteur D, que nous décrirons plus loin. Le but de cet appareil est de couper le circuit, lorsque la tension de la machine de charge devient accidentellement plus faible que celle de la batterie, et de le rétablir automatiquement quand elle redevient supérieure à cette dernière. Après D, le courant traverse l'ampèremètre A_1 pour se rendre au réducteur R et de là au pôle positif de la batterie dont le pôle négatif est relié directement au pôle négatif de la dynamo. Le voltmètre V_1 , muni d'un interrupteur i_1 , permet de mesurer la tension de la dynamo.

Lorsqu'on veut alimenter le réseau par la batterie seule, on enlève la fiche du disjoncteur, on place le commutateur C_1 en position 2 et C_2 en position 3. Le courant, partant alors du pôle positif de la batterie, traverse le réducteur R, l'ampèremètre A_2 , le commutateur C_2 , le plomb fusible f et arrive à la borne C + en relation avec un pôle du réseau ; l'autre pôle du réseau est en communication directe avec le pôle négatif de la batterie. Le voltmètre V_2 , muni de son interrupteur i_2 , permet la mesure de la différence de potentiel aux bornes de la batterie.

Si l'alimentation du réseau doit être assurée avec la dynamo seule, on place les commutateurs C_1 en position 3, et C_2 en position 1. De la borne D +, le courant de la dynamo arrive au commutateur C_1 , puis à l'ampèremètre A_1 , d'où il se rend au commutateur C_2 , le réducteur R étant placé sur le plot nul ; le courant traverse ensuite le fusible f et se rend par la borne C + à un des pôles du réseau, l'autre pôle étant en communication directe avec le négatif de la dynamo.

Enfin, lorsque la dynamo et la batterie doivent débiter en parallèle sur le réseau, on remet la fiche du disjoncteur, et on place C_1 dans la position 1 et C_2 dans la position 3.

Le courant de la dynamo, arrivant au réducteur R, rencontre en ce point celui venant de la batterie, et le courant total, passant par l'ampèremètre A_2 , le commutateur C_2 , le plomb fusible f et la borne C +, se rend au réseau.

Des dispositions spéciales sont introduites dans les différents cas particuliers ; mais il serait trop long de les examiner successivement, et nous nous bornerons ici à la description générale que nous venons d'examiner.

Sur la charge des batteries. — a) *Choix des machines dynamo-électriques.* — Les machines qui conviennent le mieux à la charge des batteries sont les dynamos à excitation shunt. Avec les dynamos à excitation série, en effet, 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. La batterie décharge alors dans la dynamo qui s'inverse de polarité, et cette inversion de polarité persiste même lorsque la vitesse revient à sa valeur normale. A ce moment le courant devient très élevé, puisque la dynamo et la batterie débitent en tension sur un circuit de résistance très faible, et on risque de brûler la dynamo et de détériorer les accumulateurs.

Avec les machines à excitation en dérivation, cet accident ne peut se produire, puisque le courant d'excitation conserve toujours le même sens, que le courant dans l'induit prenne le sens du courant de charge de la batterie ou le sens inverse du courant de décharge de la batterie dans la dynamo. Dans ces conditions, si on suppose 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 pendant ce temps décharge de la batterie; mais la charge reprendra aussitôt que la vitesse sera redevenue normale. Nous verrons d'ailleurs, un peu plus loin, qu'il est possible d'éviter la décharge momentanée des accumulateurs en disposant un disjoncteur dans le circuit de charge.

Dans certains cas cependant, il est possible d'utiliser les dynamos à excitation série en disposant aux bornes de cette excitation série un circuit comprenant un ou deux accumulateurs et une résistance. Ce circuit dérivé étant réglé pour que les accumulateurs restent à l'état neutre pour une intensité normale de charge, on comprend qu'il n'y aura jamais inversion de polarité; si la machine ralentissant de vitesse possède momentanément une tension inférieure à la batterie, il y aura simplement décharge des éléments en dérivation sur l'excitation série, et le courant dans celle-ci gardera toujours le même sens, variant seulement d'intensité, dans de faibles limites d'ailleurs, grâce à la faible différence de tension des éléments en charge ou en décharge.

Les inconvénients signalés pour les dynamos à excitation série se retrouvent dans celles à excitation compound, et ce que nous avons dit de celles-là s'applique également à celles-ci. Cependant on peut faire usage de dynamo compound pour la charge des batteries en suppri-

mant l'enroulement série; la machine travaille alors comme une dynamo shunt.

Cette modification n'est guère possible que lorsque la machine compound a son excitation shunt très prédominante. Sans cela, non seulement on diminue dans de grandes limites la tension et la puissance de la machine, mais encore il est difficile d'éviter les étincelles au collecteur.

Lorsqu'on fait la charge à potentiel constant, il peut être avantageux d'utiliser une machine compound qui ne demande presque pas de surveillance, puisque l'intensité décroît alors automatiquement. Même lorsqu'on fait usage de disjoncteurs automatiques, il faut prendre certaines précautions, au moment de la mise en route, pour ne pas risquer d'inverser les pôles de la machine.

La dynamo, passant en effet brusquement de la marche à vide à la pleine charge, ralentit de vitesse, et sa tension peut alors devenir inférieure à celle de la batterie.

Pour éviter cet accident, on peut faire débiter la dynamo à pleine charge sur des résistances et substituer ensuite, à l'aide d'un commutateur à deux directions, la batterie aux résistances.

M. Aliamet a proposé de shunter à l'aide d'une fiche l'enroulement série, puis de régler le rhéostat de l'excitation shunt de façon à obtenir de la dynamo une tension supérieure à celle de la batterie. On ferme alors le circuit, puis on retire la fiche et on règle la résistance d'excitation shunt, de manière à obtenir la différence de potentiel nécessaire.

Avec les dynamos shunt, qui sont les plus employées, la mise en charge d'une batterie se fait très simplement. On s'assure d'abord des pôles respectifs de la batterie et de la dynamo. Cette opération peut s'effectuer à l'aide des indicateurs électromagnétiques, basés sur les déviations de l'aiguille aimantée, soit encore à l'aide des indicateurs liquides : solutions qui, par électrolyse, donnent des produits colorés à un pôle. Un tel indicateur peut être constitué simplement par deux fils de plomb plongeant dans l'acide sulfurique. Le fil relié au pôle positif devient rapidement brun. On peut aussi prendre un tube de verre fermé à ses extrémités par des bouchons dans lesquels passent deux fils de platine. On remplit le tube d'une solution d'un sel alcalin (sulfate de soude ou de potasse par exemple) additionnée de quelques gouttes d'une solution de phtaléine du phénol dans l'alcool. Dans ces conditions, l'électrolyse formant la base libre au pôle négatif, il y a coloration rouge violet à ce pôle. Le

même liquide sert indéfiniment, la coloration disparaissant pendant le repos par suite de la recombinaison de la base avec l'acide. Enfin on emploie souvent aussi le papier-pôle, qui est l'indicateur le plus pratique. Ce papier se prépare aisément en imbibant une feuille de papier buvard de la solution précédente et en faisant sécher. On mouille légèrement les feuilles avant de s'en servir et on y applique les deux conducteurs; la tache rouge indique le pôle négatif.

Le papier au ferrocyanure, impressionné et lavé, peut servir également d'indicateur de pôle (A. Soulier). Ce papier, de couleur bleue, est légèrement mouillé, puis mis en contact avec les deux pôles; au pôle négatif, il se produit une tache blanche, la potasse décomposant le ferrocyanure ferrique. On augmente la sensibilité de ce papier en l'imprégnant de sulfate de potasse.

Les pôles ayant été reconnus, on groupe la dynamo et la batterie de façon à les mettre en opposition. On ne doit fermer le circuit que lorsque la tension de la dynamo est égale à celle de la batterie. A ce moment, il ne passe aucun courant; on règle ensuite le courant de charge à sa valeur normale en augmentant la tension de la dynamo par réglage de son excitation.

L'intensité normale de charge des batteries pour la charge à intensité constante est toujours donnée par les constructeurs. Nous avons indiqué ces valeurs dans les descriptions. D'une façon générale, on peut prendre comme intensité massique 0,75 ampère par kilogramme de plaques. Cette valeur permet de déterminer l'intensité que doit donner la dynamo.

Pour calculer la tension de celle-ci, il faut se rappeler que la différence de potentiel d'un accumulateur à la fin de la charge atteint en moyenne 2,5 volts (Voir la 1^{re} partie). Dans le cas d'une batterie devant donner 120 volts, nous avons vu qu'il est nécessaire de prendre 67 éléments. La dynamo devra donc pouvoir donner :

$$67 \cdot 2,5 = 168 \text{ volts.}$$

Si la dynamo doit pouvoir, à un moment donné, alimenter seule le réseau, on voit que son excitation doit être calculée de façon à permettre une variation entre 120 et 168 volts.

Comme il est difficile d'obtenir une marche parfaite dans ces deux cas et d'éviter la production d'étincelles, on a proposé quelquefois de faire varier la vitesse de la machine; mais une marche à deux vitesses complique les transmissions. Actuellement, on sait

construire des dynamos fonctionnant parfaitement dans les deux conditions : charge de la batterie ou éclairage direct. On prend une machine capable de donner l'intensité maxima sous la tension maxima. On évite la production des étincelles en faisant travailler dans les deux cas les inducteurs au delà du coude de la courbe d'induction ; celle-ci doit donc monter lentement au delà du coude et n'être pas horizontale.

b) *Survolteur de charge*.— Au lieu d'utiliser une machine sous deux tensions différentes, on peut également faire usage d'une machine

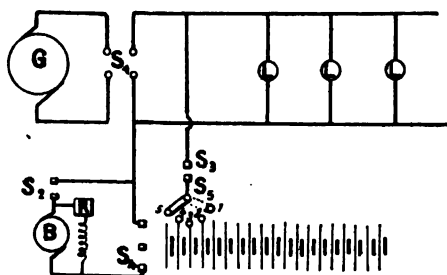


FIG. 497. — Schéma de charge avec survolteur.

marchant toujours à tension constante (120 volts par exemple) et placer en tension avec celle-ci, dans le cas de la charge de la batterie, une petite dynamo auxiliaire (survolteur), dont on peut faire varier la tension de façon à obtenir une tension totale pouvant atteindre 168 volts.

Cette solution est préférée dans les stations centrales ou encore dans le cas d'installations déjà existantes que l'on veut compléter par l'adjonction d'une batterie. La figure 497 représente le schéma du montage ordinairement employé. G est la génératrice ; B, le survolteur ; S₁, S₂, S₃, S₄, des interrupteurs, et S₅, le réducteur de la batterie. Le survolteur est à excitation shunt ; sa tension se règle à l'aide du rhéostat d'excitation R. Pendant la charge de la batterie, la génératrice G fonctionnant à 120 volts peut assurer le service (lampes L) et charger la batterie dans le circuit de laquelle se trouve l'induit du survolteur, branché de façon à être en tension avec la génératrice G, c'est-à-dire en opposition avec la batterie.

On actionne en général ce survolteur à l'aide d'un moteur électrique, placé directement sur le réseau de distribution et excité en dérivation.

Le survolteur doit être construit de manière à supporter l'intensité

maxima de charge de la batterie. Sa tension maxima, dans l'exemple choisi ici, doit atteindre :

$$168 - 120 = 48 \text{ volts.}$$

Ces deux valeurs permettent de déterminer la puissance maxima et, par suite, de calculer le groupe survolteur et moteur.

Dans les conditions normales, le survolteur ci-dessus fonctionnera entre 48 volts (limite maxima) et

$$67 \cdot 2,1 - 120 = 20 \text{ volts}$$

(limite minima), 2,1 exprimant, comme on sait, la tension moyenne d'un élément au début de la charge.

Le schéma de la figure 497 n'indique pas de disjoncteur dans le circuit de charge; mais il est indispensable d'en introduire un pour les raisons indiquées précédemment.

Ajoutons ici que, dans certaines installations, on a profité de la présence d'un survolteur pour supprimer les éléments de réduction. Pendant la décharge de la batterie, le survolteur est alors disposé en tension avec celle-ci, et on augmente simplement son excitation shunt pour compenser la baisse progressive de tension de la batterie en décharge. Pour une tension de distribution de 120 volts, on aura alors :

$$\frac{120}{2,1} = 57 \text{ éléments}$$

et le survolteur fonctionnera entre 0 et

$$120 - 57 \cdot 1,8 = 18 \text{ volts.}$$

Comme l'intensité de décharge peut être beaucoup plus élevée que celle de charge, tandis qu'au contraire la tension maxima que doit donner le survolteur pendant la décharge est beaucoup inférieure à celle de charge, on fait quelquefois usage de deux survolteurs fonctionnant en tension pendant la charge de la batterie et en dérivation pendant sa décharge. La suppression des éléments de réduction ne se fait pas cependant sans certains inconvénients, car la batterie, rendue solidaire d'une machine à mettre en route, perd sa précieuse qualité de secours immédiat.

c) *Charge des batteries par parties.* — Lorsqu'on se trouve en présence d'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 des frais supplémentaires qu'elle entraîne, et aussi de la nécessité d'avoir à surveiller de nouveaux organes en mouvement.

Une solution souvent employée alors consiste à sectionner la batterie en deux parties travaillant en tension à la décharge et en dérivation à la charge. Pendant cette dernière opération, il importe de disposer un ampèremètre et un rhéostat dans le circuit de chacune des demi-batteries. La pratique qui consiste à grouper en parallèle ces deux demi-batteries et à charger l'ensemble à une intensité égale à deux fois l'intensité normale est à combattre, car il n'y a jamais identité absolue entre les deux parties de la batterie, et la répartition du courant se fait inégalement.

Quoi qu'il en soit, ce procédé très simple est déplorable au point de vue du rendement de l'installation. En effet supposons une batterie de 66 éléments destinée à un réseau fonctionnant à 120 volts au départ. Pendant la charge, le rhéostat, mis en tension avec chaque demi-batterie, devra absorber en pure perte une puissance égale à $(120 - 33 \cdot 2,35)$ I watts, I étant l'intensité normale de charge de la batterie et 2,35 volts représentant, comme on sait, la différence de potentiel moyenne d'un élément pendant la charge. Cette perte de puissance est donc de 42,5 I watts par demi-batterie, ou de 85 I watts pour la batterie totale, dont la charge n'exigerait réellement que $2,35 \cdot 66$ I watts, soit 155 I watts.

La puissance, et par suite l'énergie gaspillée, représente donc environ les

$$\frac{85}{155} = 0,55$$

de l'énergie utilisée pour la charge.

Beaucoup plus recommandable est le procédé qui consiste à grouper pour la charge $\frac{2}{3}$ 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.

L'avantage de cette disposition sur la précédente résulte d'une perte moindre d'énergie. Dans le cas de 66 éléments, en effet, la charge s'effectuera sur

$$\frac{66 \cdot 2}{3} = 44 \text{ éléments}$$

toujours en tension. La perte en puissance dans la résistance devient

(120 — 44 . 2,35) I, soit 16,6 I watts. Comme la durée totale de la charge sera, dans ce cas, 1,5 fois celle de chaque tiers de batterie, le rapport de la perte d'énergie à l'énergie utilisée pour la charge deviendra :

$$\frac{16,6 \cdot 1,5}{66 \cdot 2,35} = 0,16.$$

On remarquera, en outre, que la puissance utilisée pour la charge sera deux fois plus grande dans le premier cas que dans le second.

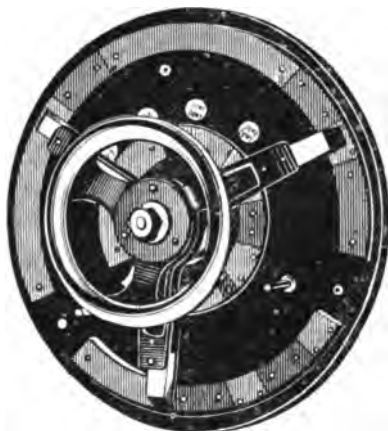


FIG. 498. — Commutateur A. Lowit.

On construit actuellement des commutateurs permettant d'effectuer simplement les différentes combinaisons pour la charge par deux tiers à la fois. La figure 498 représente le type Arthur Lowit¹, construit par la Société P. Meyer, de Berlin.

Cet appareil est un commutateur à trois branches, qui réalise les quatre groupements suivants :

- Position 1 — les 3 tiers de la batterie sont en tension pour la décharge ;
- Position 2 — les 2 tiers II et III sont en tension pour la charge ;
- Position 3 — les 2 tiers I et III sont en tension pour la charge ;
- Position 4 — les 2 tiers I et II sont en tension pour la charge.

1. *Zeitschrift f. Elektrotechn.*, t. XVIII, p. 505 ; 14 octobre 1900.

La figure 499 montre la disposition schématique. Dans chacun des cas, le circuit est fermé de la façon suivante :

Position 1 — + III. *a*, *A*, *b*. ÷ Réseau, — Réseau, *c*, *C*, *d*, *Z*. — I, ÷ I, — II, ÷ II, *e*, *B*, *f*. — III.

Position 2 — ÷ Réseau, *b*, *A*, *a*, ÷ III, — III, *f*, *B*, *e*, ÷ II, — II, *g*, *h*, *C*, *i*, *W*, — Réseau.

Position 3 — — Réseau, *b*, *A*, *a*, — III-III, *f*, *B*, *g*, ÷ I, — I, *Z*, *d*, *k*, *C*, *i*, *W*, — Réseau.

Position 4 — + Réseau, *b*, *A*, *e*, ÷ II, — II, ÷ I, — I, *Z*, *d*, *k*, *C*, *i*, *W*, — Réseau.

Chaque tiers de la batterie est ainsi chargé en deux fois. La manœuvre se fait très simplement ; si on connaît le temps de charge

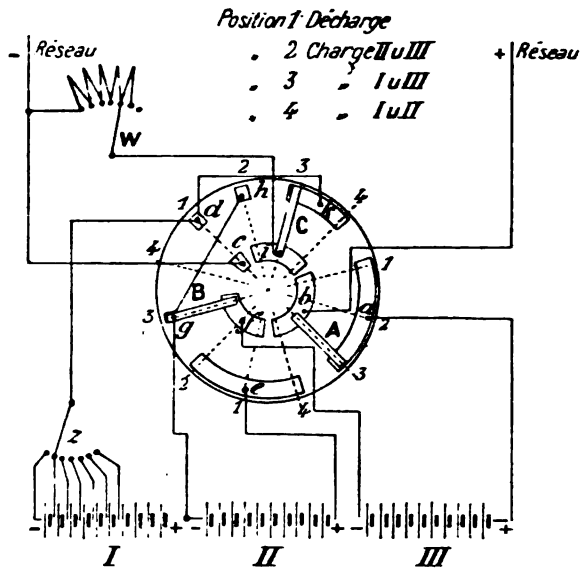


FIG. 499. — Disposition schématique du commutateur A. Lowit.

des éléments, il suffit alors de laisser le commutateur dans chacune des positions 2, 3 et 4 pendant la moitié de ce temps. Si on prend comme indice de fin de charge la différence de potentiel, on fait la manœuvre périodiquement, toutes les demi-heures, par exemple.

Appareils spéciaux nécessités par la présence d'une batterie. —

a) *Disjoncteurs automatiques.* — Nous avons vu que le circuit de

charge d'une batterie doit toujours renfermer un disjoncteur automatique dont la mission est de couper le circuit lorsque le courant de charge devient nul et, par suite, d'éviter une décharge accidentelle de la batterie dans la dynamo. Cet accident pourrait arriver en effet lors de toute diminution accidentelle de la vitesse de la dynamo. Dans les ateliers où la dynamo est actionnée par la transmission générale, elle marche à vitesse très irrégulière et, au moment du démarrage de machines-outils, la vitesse peut n'être plus suffisante pour donner à la dynamo une force électromotrice supérieure à celle de la batterie. Une chute ou un simple glissement de courroie, une fausse manœuvre, etc., pourraient provoquer le même accident.

Les disjoncteurs automatiques sont de deux sortes : dans les uns, la fermeture du circuit se fait par l'intermédiaire du mercure ; dans les autres, les contacts sont assurés à l'aide de balais métalliques. Les premiers sont uniquement employés dans le cas des petites et moyennes intensités de courant.

La figure 500 représente un modèle simple de disjoncteur à mercure construit par la maison Genteur. Il comprend un électro-aimant dont l'enroulement est traversé par le courant de charge. Un levier, mobile autour d'un axe, porte à une de ses extrémités une tige en fer qui peut venir plonger dans un godet de mercure et assurer ainsi la fermeture du circuit ; à l'autre extrémité, le levier porte un contrepoids réglable qui, au repos, tend à maintenir ce levier dans la position de la figure.

Le disjoncteur étant introduit par ses deux bornes dans le circuit de charge de la batterie, pour fermer le circuit de charge (lorsque la machine possède une force électromotrice légèrement supérieure à celle de la batterie) on abaisse le levier de façon à faire plonger la tige de fer dans le mercure du godet. Le courant de charge passant aimante le noyau de la bobine qui attire une armature fixée sur le levier et retient ainsi celui-ci dans la position de fermeture.

Lorsque le courant de charge devient trop faible, le levier n'étant plus retenu bascule sous l'action du contrepoids et le circuit est interrompu.

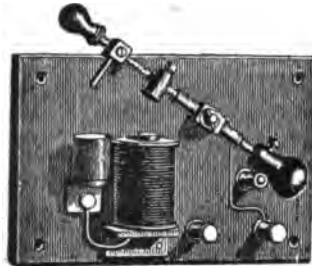


FIG. 500.
Disjoncteur simple, Genteur.

Ce disjoncteur ne peut être employé que pour des intensités ne dépassant pas 15 ampères.

Parmi les autres modèles, basés sur le même principe, citons le disjoncteur Sage et Grillet, qui peut être employé pour des intensités ne dépassant pas 25 ampères ; un autre modèle existe pour intensité de 50 à 100 ampères.

Il peut arriver que, l'arrêt de la dynamo se produisant brusque-

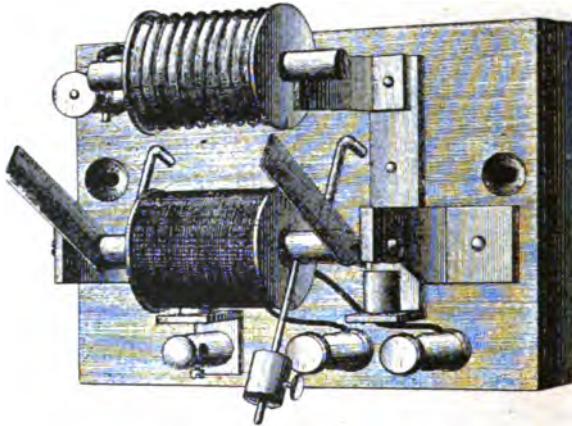


FIG. 501. — Disjoncteur Leroy.

ment, le disjoncteur n'ait pas le temps d'agir avant l'inversion du courant de charge. Dans ce cas, les modèles précédents ne sont pas efficaces, et n'empêchent pas la batterie de se décharger dans la machine.

Le modèle M. Leroy, représenté en figure 501, évite cet inconvénient. Le courant de charge, arrivant par la borne supérieure, traverse la bobine à gros fil, puis le godet à mercure de droite, le basculeur et enfin le godet à mercure de gauche relié à la borne de sortie. Le courant de charge passant, le basculeur est maintenu en position par l'attraction qu'exerce le noyau de la bobine à gros fil sur deux lames que porte le noyau inférieur ; celui-ci est entouré d'une bobine à fil fin, alimentée par un des éléments de la batterie.

On établit les communications de telle façon que les armatures du basculeur soient polarisées en sens inverse du noyau de la bobine à gros fil, lorsque celle-ci est traversée par le courant de charge.

Dans ces conditions, l'attraction est maxima quand le courant de

charge passe. Si, par suite d'un arrêt de la dynamo, le courant s'inverse brusquement dans la bobine à gros fil, l'aimantation du noyau prenant le même sens que celle du basculeur, les deux lames sont repoussées, et il y a déclenchement et rupture du circuit.

Parmi les différents modèles de disjoncteurs automatiques à balais, citons ceux de Sage et Grillet, Genteur, Leroy, Bardon.

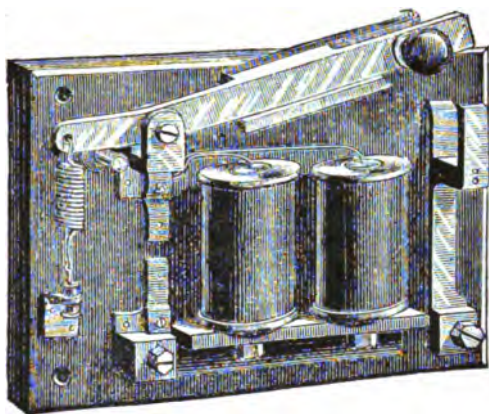


FIG. 502. — Disjoncteur Genteur.

La figure 502 représente un modèle Genteur, Arrivant par la borne de gauche, le courant traverse les deux bobines d'un électro-aimant groupées en quantité et constituées par un ruban de cuivre isolé. Le courant pénètre dans ces bobines par l'intermédiaire des noyaux de fer doux, fixés sur une lame de cuivre en communication avec la borne de gauche. L'autre extrémité des bobines est reliée au levier qui porte une armature en fer doux et occupe à l'état de repos la position indiquée par la figure, grâce à la tension d'un ressort. Pour fermer le circuit, on abaisse le levier qui établit le contact avec une fourche en relation avec la borne de droite. L'attraction de l'armature maintient le levier dans cette position tant que le courant de charge conserve une intensité suffisante.

Pour les grandes intensités, il est indispensable de serrer fortement les balais, afin d'avoir des contacts suffisamment bons. Aussi construit-on des appareils dans lesquels le déclenchement est indépendant du serrage des balais. C'est le cas du modèle Genteur représenté en figure 503. Le gros poids figuré ici est maintenu suspendu par un petit levier commandé par un électro-aimant.

Des que l'intensité du courant de charge descend à une valeur inférieure à celle pour laquelle le disjoncteur a été réglé, le levier n'est plus attiré et le poids tombe brusquement. Ce n'est qu'un peu avant d'arriver à l'extrémité de sa course, alors que le poids a acquis

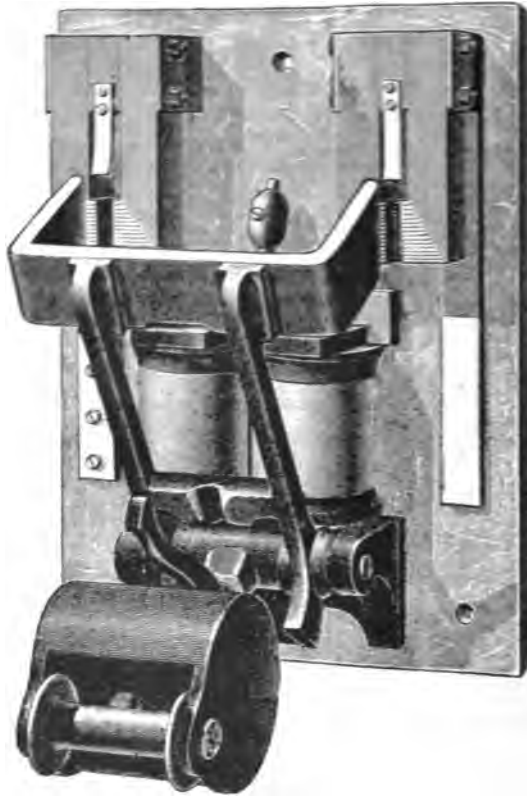


FIG. 503. — Disjoncteur Genter, pour grande intensité.

une force vive suffisante, que se produit le choc sur la fourche métallique qui reliait les balais. Ainsi la rupture se fait sûrement, malgré le serrage des balais de contact. Pour éviter les étincelles aux balais, on dispose, comme il est représenté sur la figure 503, des pare-étincelles qu'il est facile de remplacer après détérioration.

La figure 504 se rapporte à un disjoncteur de la maison Leroy. La bobine traversée par le courant possède un noyau muni d'épanouissements polaires, dont la forme épouse celle de la manette en fer doux de l'interrupteur. Comme dans le cas précédent, lorsque l'inten-

sité devient trop faible, la manette qui tombe ne produit le déclenchement des balais que lorsqu'elle arrive vers la fin de sa course.

Les différents modèles de disjoncteurs peuvent être construits unipolaires, comme ceux qui viennent d'être décrits, ou encore bipolaires, lorsqu'on veut opérer la rupture sur les deux pôles à la fois.

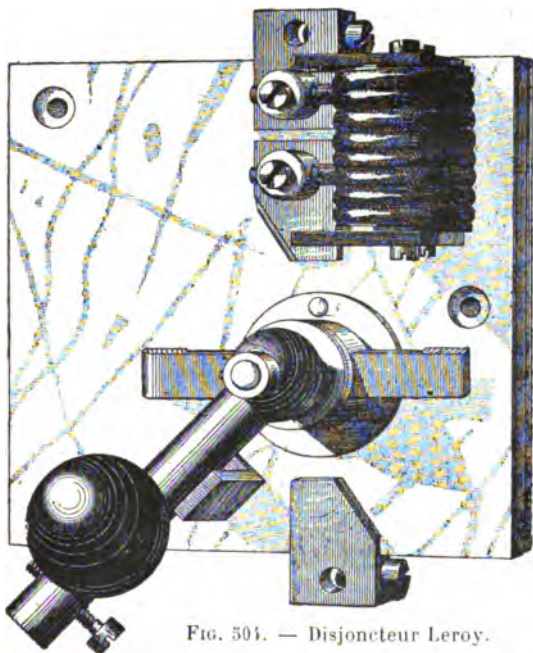


FIG. 504. — Disjoncteur Leroy.

b) *Conjoncteurs-disjoncteurs automatiques.* — Les disjoncteurs automatiques présentent l'inconvénient de nécessiter une manœuvre après chaque rupture. Dans les conjoncteurs-disjoncteurs automatiques, non seulement la rupture du circuit se fait automatiquement, mais encore la fermeture lorsque la force électromotrice de la dynamo devient supérieure à celle de la batterie.

Le conjoncteur-disjoncteur Hospitalier, représenté en figures 505 et 506, est un des plus anciens modèles. Il se compose d'un aimant NS entre les pôles duquel peut osciller autour du point O une tige de fer doux verticale tt' . Cette tige est entourée de la bobine B, qui porte deux enroulements, l'un à gros fil et l'autre à fil fin ; le premier est placé dans le circuit de charge, l'autre est monté en dérivation. La tige de fer entraîne dans son mouvement un basculeur en cuivre F qui peut pivoter autour du point c. Trois godets G, G_1 , G_2 , ren-

fermant du mercure, assurent les contacts avec les pointes du basculeur.

Lorsque la force électromotrice de la dynamo est supérieure à celle de la batterie, le courant est de même sens dans les deux enroulements, et la tige tt' est polarisée de façon à être attirée par le pôle N de l'aimant (position de la figure). Le basculeur F entraîné ferme le circuit de charge par les godets G et G₂.

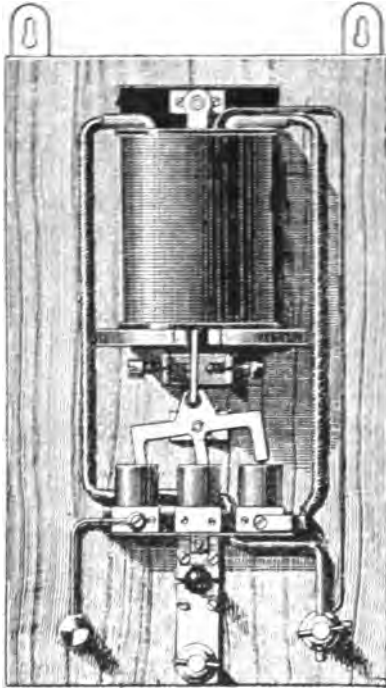


FIG. 505. — Conjoncteur-disjoncteur Hospitalier.

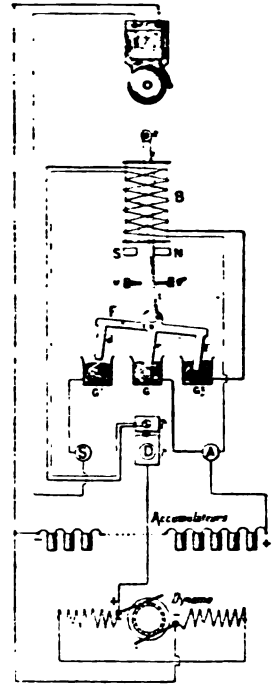


FIG. 506. — Schéma du conjoncteur-disjoncteur Hospitalier.

Si accidentellement la batterie vient à se décharger sur la dynamo, le courant changeant de direction polarise en sens inverse la tige tt' qui est attirée par le pôle S de l'aimant ; le basculeur rompt alors le circuit de charge. La sonnerie dérivée sur quelques éléments se trouve placée en circuit par les godets G et G₁ et avertit de cette opération.

Si on suppose que la dynamo a repris sa vitesse normale, la bobine B, traversée par le courant de dérivation, polarise la tige tt' , qui est à nouveau attirée par le pôle N, et le basculeur rétablit la communication entre G et G₂.

La perte produite par dérivation dans le fil fin de la bobine est très faible, par suite de la grande résistance de ce petit circuit dérivé.

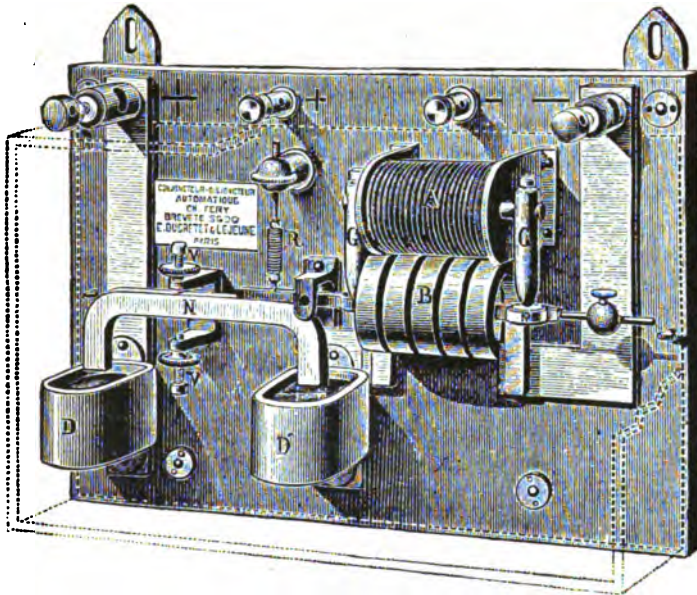


Fig. 507. — Conjoncteur-disjoncteur Féry.

D'ailleurs on peut éviter cette petite décharge de la batterie, lorsque la dynamo a une force électromotrice insuffisante, en enlevant la fiche placée entre les deux parties p , p' de la borne D.

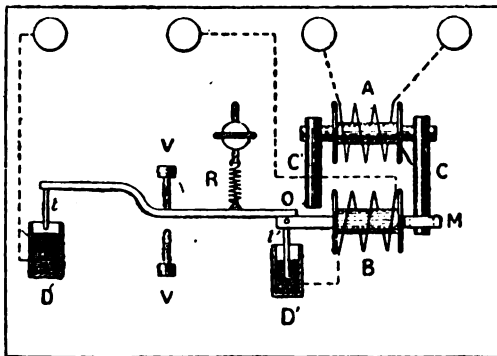


Fig. 508. — Schéma du conjoncteur-disjoncteur Féry.

Le conjoncteur-disjoncteur Féry, que représentent les figures 507 et 508, comprend une bobine B traversée par le courant de charge et

constituée par quelques spires en lame de cuivre forgée. Une deuxième bobine A, enroulée de fil fin, peut être placée soit, le plus généralement, dans le circuit d'excitation de la dynamo, soit encore aux bornes des câbles amenant le courant de charge à la batterie.

Cette bobine A possède une armature fixe. Les pièces polaires G, G' de cette armature, coniques à la partie inférieure, peuvent pénétrer dans les échancrures que porte le noyau mobile de la bobine B.

Lorsque la force électromotrice de la dynamo est suffisamment élevée, le courant qui traverse la bobine A polarise les pièces G, G' (*fig. 507*) ou C, C' (*fig. 508*). Il y a alors attraction de l'armature de fer M autour de l'axe O. Le mouvement de bascule fait alors plonger la tige *t* dans le godet de mercure D et le circuit de charge de la batterie se ferme au travers de la bobine B. Il est à remarquer qu'à ce moment, la dynamo débitant, sa force électromotrice baisse; l'attraction de l'armature M, due à la bobine A, doit alors diminuer. Cependant cette armature reste attirée par suite de la polarisation en sens convenable due à la bobine B traversée par le courant de charge.

Supposons maintenant que la force électromotrice de la dynamo baisse. Les courants traversant les bobines A et B diminuent d'intensité. A un certain moment, lorsque la force électromotrice de la dynamo devient égale à celle de la batterie, le courant de charge devient nul et la bobine B ne contribue plus à l'attraction. Mais alors, l'appareil étant réglé pour que l'attraction due à la bobine A seule ne devienne suffisante que lorsque la force électromotrice de la dynamo est supérieure à celle de la batterie, on comprend qu'à ce moment le déclenchement doit se produire grâce au ressort de rappel R. La rupture du circuit se fait presque sans étincelle, puisque le courant a une valeur voisine de zéro.

Si le ressort avait été préalablement mal réglé, le fonctionnement de l'appareil serait encore assuré. Admettons en effet que la tension du ressort soit insuffisante pour rappeler l'armature lorsque le courant de charge passe par zéro. La batterie va commencer à se décharger; mais, le courant s'inversant alors dans la bobine B, celle-ci non seulement ne contribue plus à l'attraction, mais encore, polarisant l'armature en sens contraire du cas précédent, exerce un effort de répulsion qui provoque la rupture du circuit. Même dans ces mauvaises conditions, le fonctionnement du disjoncteur a encore lieu; mais la rupture du circuit donne lieu à une étincelle, puisque

l'intensité possède une valeur qui n'est pas nulle. C'est là un indice de mauvais réglage du ressort de l'appareil.

Le conjoncteur-disjoncteur Genteur (*fig. 509*) se dispose verticalement. La bobine inférieure, perpendiculaire au socle, est enroulée de

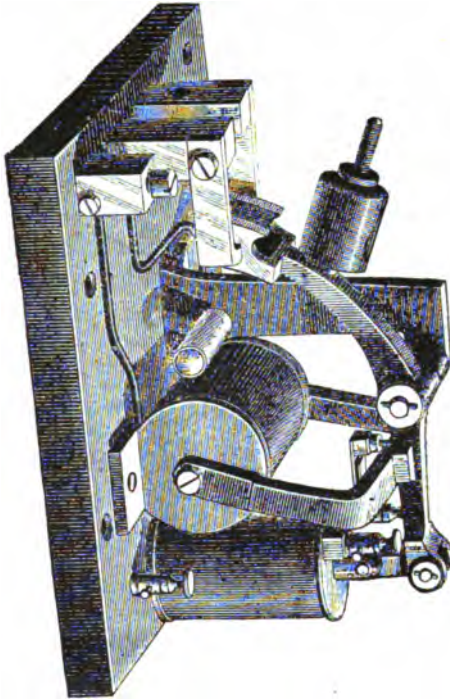


FIG. 509. — Conjoncteur-disjoncteur Genteur.

fil fin et placée en dérivation sur le circuit de charge. La bobine à gros fil, disposée horizontalement, est traversée par le courant de charge de la batterie.

Le levier qui doit assurer le contact entre les balais est muni à son extrémité inférieure d'un noyau de fer doux mobile à l'intérieur de la bobine à fil fin. Il porte également une armature de fer doux exactement en regard des épanouissements polaires qui terminent le noyau en fer de la bobine à gros fil. La partie supérieure de ce levier consiste en une pièce de cuivre qui vient entrer à frottement entre les balais pour fermer le circuit, la solution de continuité du circuit existant entre ces balais dans la position du repos.

Lorsque la force électromotrice de la dynamo devient suffisante,

la bobine à fil fin attire son noyau, et la pièce de cuivre du levier vient se placer entre les deux balais. Le courant de charge passe, et la bobine à gros fil maintient le levier dans cette position, grâce à l'attraction qu'elle exerce sur l'armature.

Pendant sa course, le noyau de la bobine à fil fin agit sur un petit interrupteur placé au-dessous de lui, de sorte que le circuit de cette bobine est interrompu dès que le circuit de charge est établi, la bobine à gros fil assurant seule l'attraction du levier.

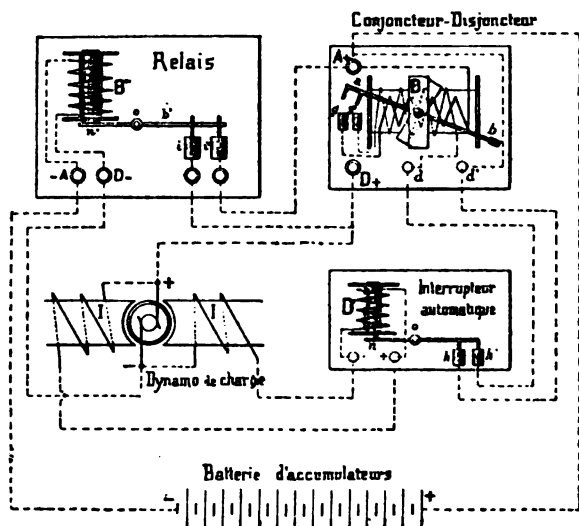


FIG. 510. — Conjoncteur-disjoncteur Leroy.

Si on suppose une baisse de force électromotrice de la dynamo, le courant de charge diminuant, l'attraction due à la bobine à gros fil devient insuffisante, et le levier bascule, interrompant le circuit. En même temps le noyau de la bobine à fil fin, revenant à sa position initiale, rétablit le circuit dérivé de cette bobine et la rend ainsi prête à agir de nouveau lorsque la force électromotrice de la dynamo reprend sa valeur normale.

Le conjoncteur-disjoncteur Leroy, représenté en figure 510, est étudié de façon à pouvoir être utilisé pour toutes les intensités. L'appareil en lui-même est construit pour une intensité maxima de 10 ampères ; mais il porte un relais qui entre en action dès que cette valeur est dépassée.

A l'intérieur d'une bobine plate B peut se mouvoir un basculeur ab ,

qui porte un équipage formé de trois aimants, dont un au centre de la bobine et les deux autres extérieurs; ces aimants sont disposés de manière à présenter en regard des pôles contraires d'un aimant au suivant. On obtient ainsi un équipage très sensible et indépendant de l'action démagnétisante de la bobine.

La bobine B porte un premier enroulement à gros fil, capable de supporter 10 ampères, et aboutissant, d'une part, au godet à mercure g , d'autre part, à la borne A. Un deuxième enroulement, à fil fin, est relié au godet à mercure g' et à la borne d . Ce godet g' est relié à la borne D +.

L'interrupteur automatique comprend un solénoïde B', dont l'enroulement est placé dans le circuit d'excitation de la dynamo.

Un noyau n mobile à l'intérieur de ce solénoïde est fixé à l'extrémité d'un basculeur muni d'une fourche qui peut venir établir une communication entre les godets à mercure h et h' reliés aux bornes d, d' .

Le relais possède un solénoïde B'' intercalé dans le circuit de charge sur le pôle négatif. Le noyau n' , qui se meut à l'intérieur, est solidaire du basculeur b' , qui porte une fourche destinée à établir la communication entre les godets à mercure i, i' .

Le fonctionnement de l'appareil se fait de la façon suivante : Lorsque la force électromotrice de la dynamo devient suffisante, le noyau n , attiré par la bobine B' de l'interrupteur, établit la fermeture en h, h' du circuit à fil fin du joncteur-disjoncteur. Ce circuit à fil fin de la bobine B, étant traversé par un courant, fait basculer ab et établit la connexion entre les godets à mercure g et g' . La jonction est alors établie, et le courant de charge, partant du positif de la dynamo, passe dans l'enroulement à gros fil de B et se rend au positif de la batterie.

Dans le cas où l'intensité de charge est supérieure à 10 ampères, intensité maxima du joncteur-disjoncteur, la bobine B'' entre alors en action, et le noyau n' attiré fait établir le contact entre les godets i et i' ; la bobine à gros fil de la bobine B se trouve alors shuntée.

Si on suppose que la force électromotrice de la dynamo baisse au-dessous de sa valeur normale, l'équipage mobile de la bobine B se relève, ce qui rompt le circuit de charge, en même temps que le circuit à fil fin devient interrompu en hh' , par suite de la diminution du courant d'excitation de la dynamo.

Ce même appareil peut servir pour toutes les intensités; il suffit

de faire varier la bobine B' du relais pour la mettre en rapport avec l'intensité de charge désirée. Comme autre type, citons encore le conjoncteur-disjoncteur Fiévé¹.

c) *Réducteurs*. — Nous avons vu que, pour maintenir constante la tension de décharge d'une batterie, il est nécessaire d'augmenter progressivement le nombre des éléments. Inversement, pendant la charge, on doit enlever du circuit les éléments ajoutés dans le cours de la décharge, dès qu'ils ont reçu le nombre d'ampères-heures nécessaire.

Cette manœuvre se fait à l'aide d'appareils qu'on nomme réducteurs.

Dans sa forme la plus simple, le réducteur est composé d'un socle isolant (marbre, ardoise), sur lequel sont fixés des plots en cuivre que l'on relie respectivement aux différents éléments de réduction de la batterie. Une manette en communication soit avec le circuit de charge, soit avec celui de décharge, permet de faire varier le nombre des éléments en tension.

Selon les cas, on relie chacun des éléments ou seulement les éléments de deux en deux au réducteur ; la tension varie alors de 2 volts ou de 4 volts à chaque manœuvre.

Lorsque le réducteur doit pouvoir servir à la fois à la charge et à la décharge, on dispose deux rangées de plots, reliés entre eux et reliés aux éléments ; deux manettes, l'une de charge, l'autre de décharge, permettent de faire varier à volonté le nombre d'éléments.

Au moment du passage de la manette d'un plot à un autre, pour ne pas interrompre le circuit extérieur avec ce système, il faut que l'extrémité de la manette soit assez large pour ne pas quitter un plot avant d'avoir pris contact avec le plot suivant. Cette manière de procéder ne va pas sans inconvénient, puisque, chaque fois que la manette se tient à cheval sur deux plots voisins, l'élément correspondant est mis en court-circuit. Il peut en résulter une détérioration de l'élément, ainsi que du réducteur, par les étincelles de rupture, et l'inconvénient est d'autant plus grave que les éléments sont plus gros.

Pour cette raison, on n'emploie plus actuellement que des réducteurs dans lesquels le passage d'un plot au suivant s'effectue par l'intermédiaire d'une résistance qui limite à l'intensité normale le courant de court-circuit de l'élément que l'on ajoute.

1. *Éclairage électrique*, t. XXX, p. 394 ; 15 mars 1902.

Ce résultat est obtenu en dédoublant chaque plot du modèle précédent et en reliant les deux demi-plots par une résistance fixe.

Pour ajouter un élément, il faut faire franchir deux demi-plots à la manette. En arrivant sur le premier demi-plot, la manette introduit dans le circuit extérieur la résistance dont la faible valeur n'exerce d'ailleurs aucune influence sur l'intensité de ce courant

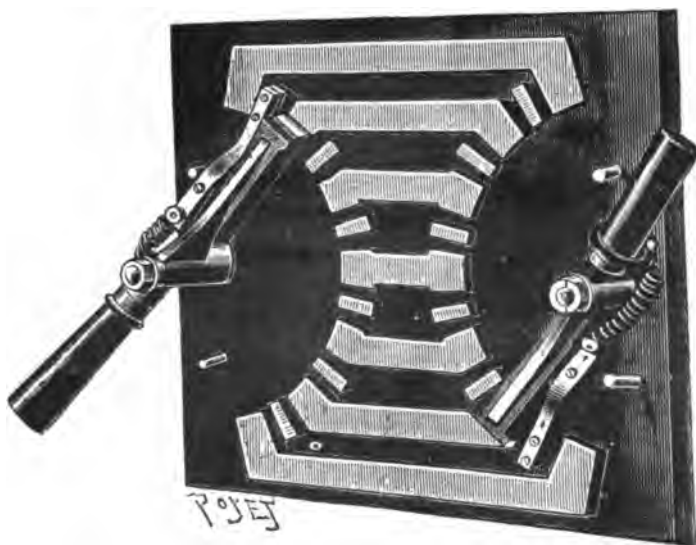


FIG. 511. — Réducteur Genteur, à manettes.

extérieur. En passant du premier au deuxième demi-plot, l'élément que l'on veut ajouter débite sur la résistance ; puis, lorsque la manette repose sur ce deuxième demi-plot, toute résistance est supprimée aussi bien dans le circuit extérieur que dans celui de l'élément ajouté, qui débite alors en tension avec la batterie.

On parvient au même résultat en supprimant la résistance fixe entre chaque demi-plot, et en dédoublant l'extrémité de la manette, les deux parties étant isolées l'une de l'autre et reliées par l'unique résistance mobile que la manette, dans son mouvement, vient présenter successivement entre les différents demi-plots.

On distingue deux formes principales de réducteurs, les réducteurs circulaires et ceux à chariot. Dans les premiers, les plots sont disposés circulairement ; ils sont en ligne droite dans les seconds.

La figure 511 montre une forme simple de réducteur circulaire

double construit par la maison Genteur. On y distingue parfaitement les plots intermédiaires et les deux frotteurs des manettes ainsi que les résistances à boudin qui les réunissent. Cette forme convient aux petites et moyennes intensités.

La figure 512 se rapporte à un réducteur circulaire double pour grandes intensités. C'est un type de la maison Genteur; il porte deux volants, l'un pour la charge, l'autre pour la décharge.

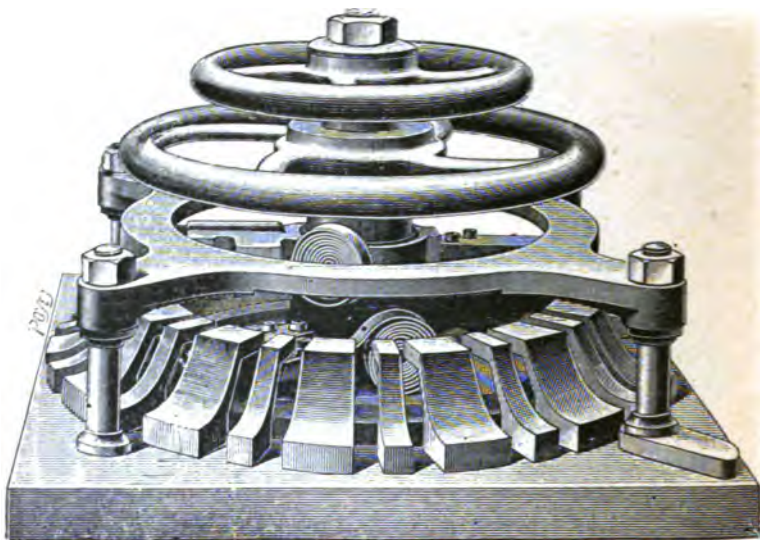


FIG. 512. — Réducteur Genteur, à volants.

Chaque volant commande les deux frotteurs entre lesquels se trouve la résistance en forme de bande enroulée en spirale. Les frotteurs de charge appuient sur l'une des faces planes des plots, tandis que les frotteurs de décharge appuient sur l'autre.

Il existe un assez grand nombre d'autres modèles de réducteurs circulaires. Citons, entre autres, les réducteurs Bardon et Leroy.

En général, les résistances employées sont en ferro-nickel.

Les réducteurs à chariot se composent en principe de deux barres parallèles, dont l'une en cuivre est en communication soit avec le circuit de charge, soit avec celui de décharge. L'autre est constituée par une série de blocs de cuivre en communication de deux en deux avec les éléments de réduction. Un chariot comprenant deux frotteurs et une résistance (comme pour les réducteurs circulaires) glisse le

long de ces deux barres. Ce chariot reçoit son mouvement d'une vis à pas rapide que commande un volant.

La figure 513 représente un modèle de réducteur à chariot du type Sage et Grillet. Outre la rangée de plots, le réducteur porte deux barres parallèles reliées entre elles par une résistance à boudins ; l'une de ces barres est reliée au circuit (décharge ou charge). Les

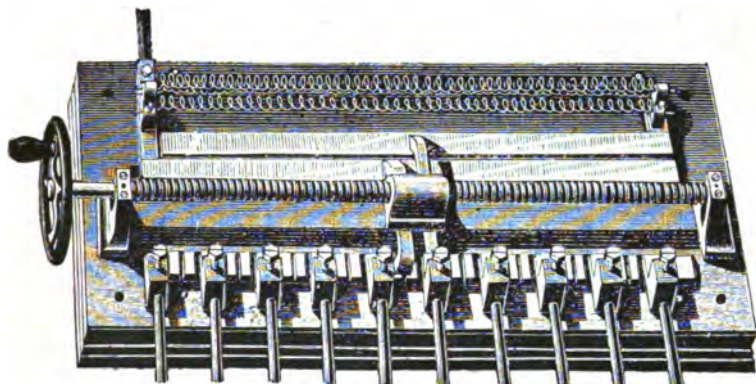


FIG. 513. — Réducteur à chariot Sage et Grillet.

deux frotteurs commandés par la vis sont isolés l'un de l'autre ; chacun d'eux frotte sur une des barres parallèles. On évite dans ces conditions la mise en court-circuit momentanée des éléments ajoutés, puisque la résistance à boudins est introduite dans chaque circuit entre le passage d'un plot au suivant. Ce réducteur est simple ; mais on peut monter deux réducteurs semblables sur le même socle (un pour la charge et l'autre pour la décharge) et constituer ainsi un réducteur double à chariot.

Des réducteurs à chariot reposant sur les mêmes principes sont construits par les maisons Genteur, Mornat et Langlois.

d) *Commande à distance des réducteurs.* — Il arrive fréquemment que la salle des accumulateurs se trouve à une assez grande distance de la salle du tableau. Comme la manœuvre de tous les appareils de réglage est centralisée au tableau, le réducteur doit trouver là sa place et être par conséquent très éloigné de la batterie. Il en résulte une dépense considérable de câbles, puisque chaque élément de réduction doit être relié à un plot du réducteur.

On évite cette dépense en installant le réducteur tout à côté de la batterie et en le commandant à distance du tableau.

Parmi les différents modèles de réducteurs commandés à distance, signalons celui de la Société alsacienne de Constructions mécaniques. L'appareil, représenté en figure 514, est un réducteur double. A la

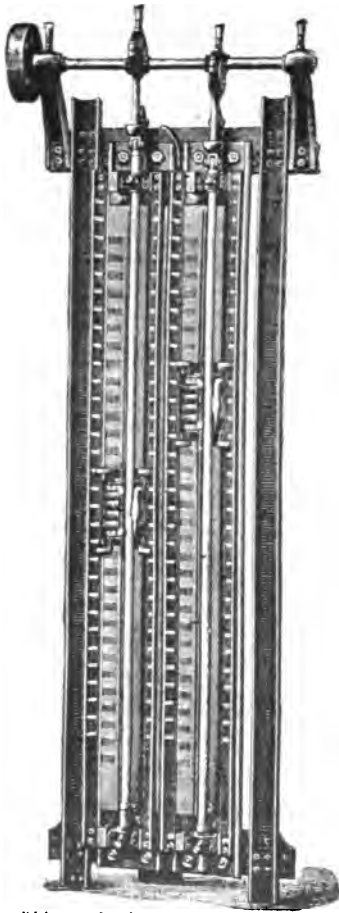


FIG. 514. — Réducteur de la Société alsacienne de Constructions mécaniques.

partie supérieure, il porte un arbre mù par une poulie et faisant environ vingt-cinq tours par minute. Chacun des deux chariots porte-balais peut être entraîné par une crémaillère actionnée par un excentrique calé sur l'arbre. Le mouvement de chaque crémaillère est alternatif et les chariots peuvent monter ou descendre. Une course correspond exactement à la distance qui sépare les centres de deux plots consécutifs du réducteur.

La figure 515 montre les détails du fonctionnement. Devant deux électro-aimants E_1 , E_2 , que l'on actionne à distance, se déplacent deux leviers en fer doux A_1 et A_2 mobiles autour des points O_1 et O_2 . Ces leviers sont terminés à l'extrémité supérieure par deux crochets B_1 , B_2 de forme telle que l'un d'eux, B_1 , est entraîné dans un sens et échappe en sens inverse, alors que l'autre n'est entraîné que dans ce dernier sens et échappe dans le premier.

A l'état de repos, le ressort R écarte les deux crochets de la crémaillère, qui se déplace seule.

Au tableau de l'usine, deux boutons permettent d'envoyer à volonté le courant dans l'un ou l'autre des électro-aimants E_1 et E_2 , un bouton correspondant à l'augmentation et l'autre à la diminution du nombre d'éléments. Le courant traversant un des électro-aimants attire l'armature correspondante, et le crochet venant en prise avec la crémaillère fait monter ou descendre le chariot. Celui-ci porte les balais b_1 et b_2 , qui frottent d'un côté sur la rangée

de plots en relation avec les éléments de réduction ; de l'autre côté, chaque balai frotte sur une barre dont l'une communique avec le circuit de charge ou de décharge. Une résistance S fixée entre les deux barres évite la mise en court-circuit des éléments, comme il a été précédemment expliqué.

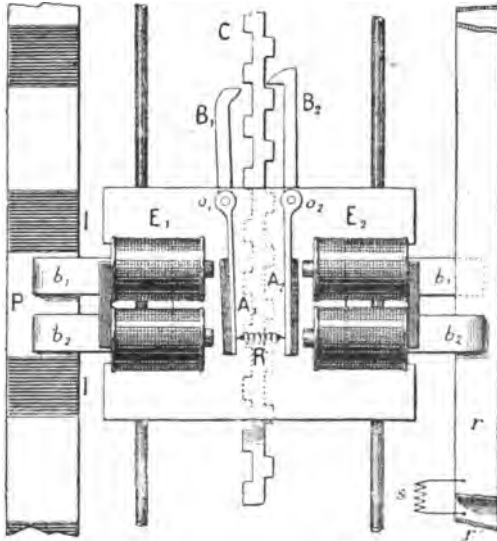


FIG. 515. — Détails de fonctionnement à distance du réducteur.

Si on appuie d'une façon permanente sur un des boutons, le chariot continue à avancer d'un plot par tour de l'arbre. Afin d'éviter les fausses manœuvres, le circuit de l'électro-aimant est coupé automatiquement lorsque le chariot arrive à l'extrémité de sa course, en haut et en bas du réducteur.

Comme il est indispensable que l'électricien du tableau sache sur quel plot se trouve le réducteur, on installe au tableau un petit répéteur automatique représenté en figure 516. Celui-ci est composé de deux bobines E_1 , E_2 et d'une armature a , en forme d'ancre. Cette armature porte deux roues à rochet dont les dents sont disposées en sens inverse et commande une aiguille indicatrice qui se déplace devant un cadran portant des numéros correspondant aux plots du réducteur.

Dès que le chariot du réducteur commence son mouvement, le courant d'une pile est envoyé dans l'une des bobines E_1 ou E_2 par l'intermédiaire d'un petit balai auxiliaire que porte le chariot et qui

vient appuyer sur un petit contact isolé. Si c'est la bobine E_1 qui est actionnée, l'aiguille du répéteur avance d'une division; elle recule, au contraire, si la bobine E_2 reçoit le courant. La manœuvre

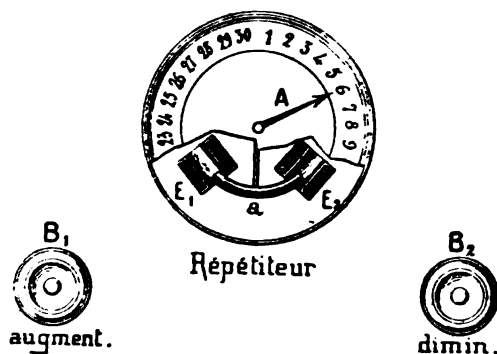


FIG. 516. — Commande à distance du réducteur.

est ainsi indiquée au tableau dès qu'elle est commencée, ce qui permet de juger du moment où on doit cesser d'appuyer sur le bouton.

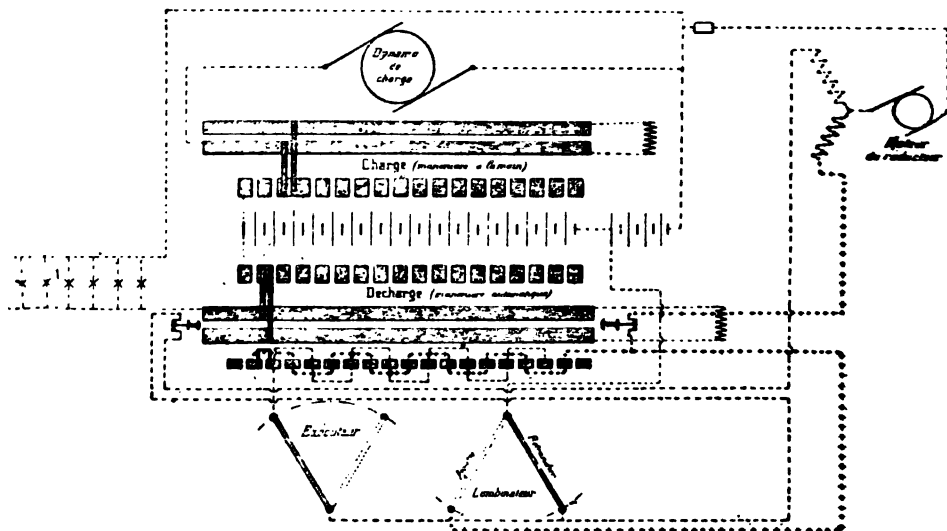


FIG. 517. — Schéma de commande à distance des réducteurs du secteur de la place Clichy.

Le système de commande à distance employé depuis de longues années au secteur de la place Clichy¹ est représenté schématiquement en figure 517.

1. Montpellier, *les Accumulateurs électriques*, p. 185.

Le réducteur est double et du type à chariot précédemment décrit. Le réducteur de charge est manœuvré à la main. Celui de décharge peut également fonctionner à la main ; mais il est ordinairement commandé du tableau de distribution. A cet effet, un petit moteur qui reçoit le courant de quelques accumulateurs actionne la vis sans fin sur laquelle est placé le chariot porte-balais, par l'intermédiaire d'un pignon, d'une chaîne Galle et d'une roue dentée. L'inducteur de ce moteur possède deux enroulements en sens inverse. Selon que l'un ou l'autre de ces enroulements est utilisé, le moteur tourne dans un sens ou dans l'autre et, par suite, ajoute ou retranche des éléments. Lorsque le courant passe à la fois dans les deux enroulements, le champ résultant étant nul, le moteur reste au repos.

Le combinateur et l'exécuteur sont placés sur le tableau de distribution de l'usine. Quand l'électricien veut augmenter ou diminuer le nombre d'éléments de la batterie, il met la manette du combinateur sur le plot correspondant, puis il lance le courant dans le moteur en plaçant l'exécuteur dans la position de la figure. Le courant passe par l'un ou l'autre des enroulements inducteurs, selon la position (ajouter ou retrancher) du combinateur, et le moteur agit dans le sens correspondant.

Lorsque le chariot a avancé d'un plot et se trouve en bonne position, le moteur s'arrête automatiquement. A cet effet, le chariot porte, en outre, les deux balais, une fourche isolée des balais et qui se déplace le long d'une série de petits plots représentés sous les barres dans le schéma de la figure 517. Quand les balais sont en bonne position, la fourche se trouve à cheval sur deux petits plots, et il en résulte que le courant passe alors dans les deux enroulements inducteurs du moteur, ce qui a pour effet d'arrêter celui-ci. Comme il est indispensable que le moteur s'arrête instantanément, on le munit d'un frein automatique très puissant. Lorsque le moteur tourne, le sabot de ce frein est maintenu écarté de la poulie du moteur par l'aimantation même des inducteurs. Celle-ci devenant nulle, le sabot retombe brusquement sur la poulie, et le moteur s'arrête.

Si on veut continuer la manœuvre et ajouter ou retrancher un second élément, on laisse le combinateur dans sa position et on ouvre le circuit à l'exécuteur. Le second enroulement n'est plus alors traversé par le courant, et le moteur reprend son mouvement dans le même sens jusqu'à ce que, la fourche reliant les deux autres plots suivants, il se produise un nouvel arrêt du moteur.

A chaque extrémité du réducteur, on a disposé un interrupteur qui,

automatiquement, empêche le chariot de dépasser les plots extrêmes. Arrivé au bout de sa course, le chariot agit en effet sur l'interrupteur et coupe ainsi le courant dans l'enroulement correspondant au sens de marche. Le mouvement du chariot ne peut plus se faire alors qu'en sens inverse.

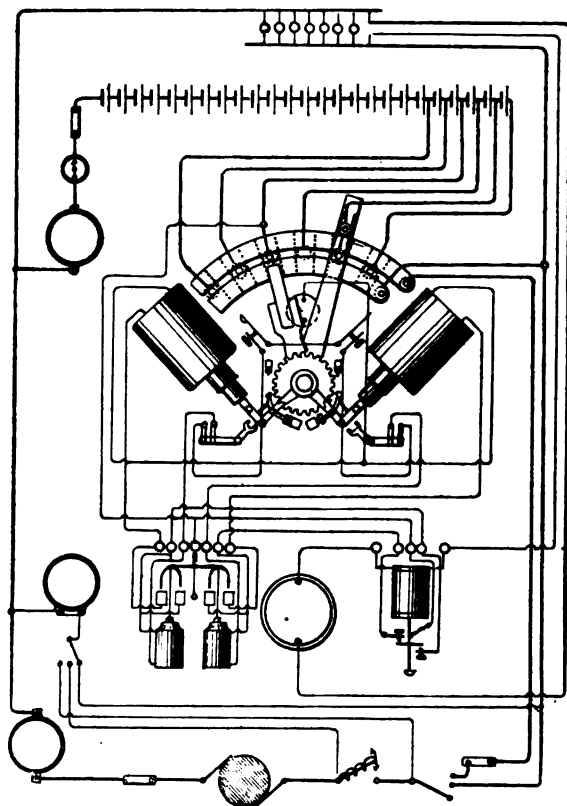


FIG. 518. — Réducteur automatique Trumpy.

L'ensemble est complété par un répéteur électrique semblable à celui précédemment décrit et qui, placé au tableau, donne à tout instant la position du chariot.

e) *Réducteurs automatiques.* — Dans les appareils précédents, que le réducteur soit commandé directement ou qu'il soit commandé à distance, la manœuvre nécessite toujours l'intervention de l'électricien chargé de la surveillance du tableau. Pour éviter cette intervention, on a créé des réducteurs qui agissent automatiquement

et, pendant la décharge de la batterie, maintiennent la tension constante en augmentant successivement le nombre des éléments.

Dans cette catégorie se range le réducteur Trumpy¹, représenté schématiquement en figure 518. Un relais figuré à la partie inférieure et à droite est relié au réseau d'éclairage ou à la ligne de charge. Si la tension est insuffisante, le noyau du relais s'abaisse et établit la

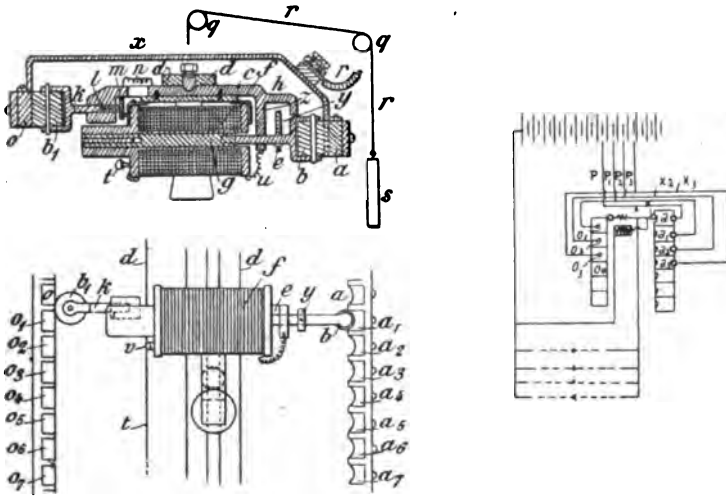


FIG. 519, 520 et 521. — Réducteur automatique Jacoby.

communication avec la vis inférieure; si, au contraire, elle est trop élevée, le noyau se relève et le contact est établi avec la vis supérieure. Dans chacun de ces cas, le courant est envoyé dans l'une ou l'autre des bobines du commutateur représenté en bas et à gauche.

Par les godets de mercure le courant passe alors dans l'un des électro-aimants du réducteur. Celui-ci attire son noyau et entraîne une fourchette. La dent d'arrêt mord dans la roue d'encliquetage et fait avancer d'un plot le frotteur fixé sur le même axe.

Pour les gros réducteurs, les électro-aimants sont remplacés par un moteur qui transmet son mouvement à une vis sans fin qui commande le chariot porte-balai.

Les figures 519, 520 et 521 montrent la disposition employée dans le réducteur G. Jacoby².

1. *L'Industrie électrique*, t. II, p. 238 ; 25 mai 1893.

2. *Centralblatt f. Accumulatoren -und Elementenkunde*, t. II, p. 250 ; 15 septembre 1901.

La figure 519 est une coupe horizontale; la figure 520, une vue en élévation, et la figure 521, un schéma de la disposition.

Les surfaces de contact a et o en communication avec les éléments sont placées en regard, mais avec un décalage, de telle sorte que, lorsqu'une des roues, b par exemple, est en contact avec la surface correspondante, l'autre b_1 repose sur la couche isolante qui sépare deux surfaces voisines. Les roues de contact sont établies sur un dispositif de traîneau qui comprend une bobine, placée en dérivation sur la canalisation, solidement établie sur une bride de support c et isolée des roues de contact b, b_1 . Le support e de la roue de contact b traverse la bride c et est fixé solidement au noyau de fer g , qui se trouve à l'intérieur de la bobine f . Le jeu de ce noyau est juste suffisant pour permettre à la roue b de quitter la profondeur d'un des contacts pour glisser sur la couche isolante et arriver au contact suivant.

En dehors de la bride c , le support e est muni d'un anneau y , qui est relié à cette bride à l'aide d'un ressort-spirale x isolé.

De l'autre côté, la roue b_1 est munie du support k , qui peut se déplacer dans la bride par l'intermédiaire du ressort l , réglable à volonté au moyen de la vis m . De ce côté les surfaces de contact et isolantes sont situées sur un même plan. Le ressort l a comme simple but d'assurer un bon contact des parties conductrices; une résistance n , également placée de ce côté, empêche l'établissement de court-circuits entre deux éléments voisins. Les deux contacts correspondants sont reliés électriquement par la connexion x , et le courant arrive des éléments par les conducteurs p .

L'enroulement de la bobine f est relié, d'un côté, en u , directement à la bride c , pendant qu'à l'autre côté est fixé un contact glissant v qui reste, pendant le déplacement, en communication constante avec le conducteur t relié à l'autre pôle de la batterie.

Tout l'appareil est mobile et suspendu sur les poulies q par une corde ou une chaîne r , à l'extrémité de laquelle est fixé le contre-poids s .

Le fonctionnement de ce réducteur est le suivant: le courant, partant d'un pôle de la batterie, passe par le conducteur t , le contact glissant v , pour traverser l'enroulement de la bobine f , puis la bride c et arriver ainsi par un des contacts b ou b_1 aux surfaces a ou o , reliées par la connexion x et le conducteur p à l'autre pôle de la batterie.

Supposons que le contact a soit sur le premier élément de réduc-

tion, et que la tension du réseau baisse d'une certaine quantité. La bobine f n'étant plus traversée par un courant suffisant, l'attraction du noyau de fer g n'est plus suffisante pour équilibrer la tension du ressort z . Celui-ci rappelle alors, par l'intermédiaire de la bague y et du bras e , la roue b du fond du contact a , et tout le mécanisme descend par glissement sur les rails d . Dans ce mouvement, la roue b_1 vient d'abord en contact avec la surface o_1 , et un deuxième élément de réduction est mis en circuit par la connexion x_1 et le conducteur p_1 . A ce moment la roue b n'a pas encore quitté le contact a , de sorte que le premier élément de réduction serait en court-circuit par $pabc_b, o_1, x_1, p_1$, si on n'avait pas pris la précaution de disposer une résistance n dans la bride c .

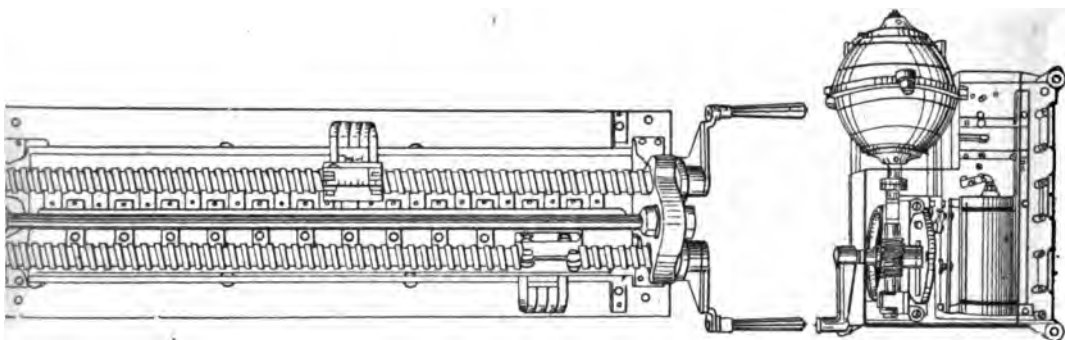


FIG. 522. — Réducteur automatique Thiemé.

Dès que la roue b a quitté le contact a , la bobine f est placée en dérivation sous une tension supérieure, le circuit se fermant maintenant par o_1 sur le deuxième élément de réduction. L'attraction du noyau de fer est alors redevenue suffisante pour vaincre à nouveau la tension du ressort z . L'ensemble du système continue son mouvement de descente jusqu'à ce que la roue b soit entrée dans le creux du contact a , par lequel passe maintenant le courant pendant que la roue b_1 repose sur la partie isolante.

Quand la tension baisse à nouveau d'une quantité suffisante, les mêmes actions se répètent. Le mouvement est entravé par un arrêt placé sur les rails d , lorsque le dernier élément de réduction a été introduit dans le circuit.

Le réducteur automatique P. Thiemé¹, construit par la maison

1. *Elektrotechn. Zeitschr.*, t. XXIII, p. 174; 27 février 1902.

P. Meyer A.-G. et représenté en figures 522, 523 et 524, offre quelques dispositions intéressantes.

Le réducteur proprement dit *fig. 522* est à chariot: c'est un réducteur double dont la vis supérieure charge: est commandée à la main. La vis inférieure décharge: qui fait avancer le chariot d'un plot par tour, est commandée automatiquement. A cet effet un moteur sphérique, représenté à droite de la figure 522, actionne, à l'aide d'une vis sans fin, une roue dont l'axe porte au-dessus une manivelle qu'on relie à celle du réducteur, et au-dessous un plateau

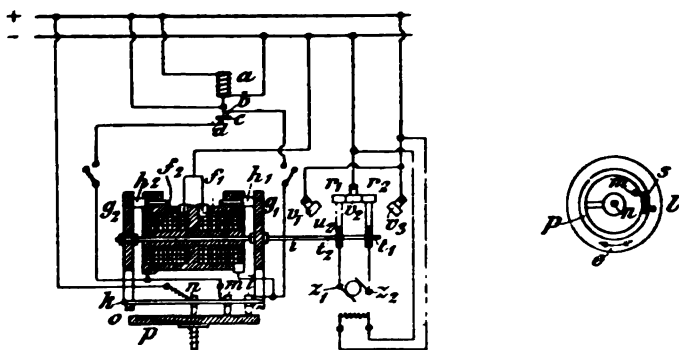


FIG. 523 et 524. — Réducteur automatique Thiemé.

spécial. Le relais est disposé sous ce plateau. Ce relais est représenté en coupe dans la figure 523, qui donne en outre le schéma du montage. Il comprend deux bobines f_1 , f_2 et deux armatures solitaires g_1 , g_2 , maintenues en position moyenne par les ressorts h_1 , h_2 . Ces armatures sont réunies au-dessus (au-dessous dans la figure) par un pont k qui porte trois plots de contact l , m , n , frottant sur le plateau spécial o dont il est parlé plus haut. La tige i transmet le mouvement des armatures à deux contacts en charbon r_1 , r_2 , mobiles autour des points u_1 , u_2 . Dans la position moyenne, ces deux contacts sont sur v_2 et, comme ils sont réunis aux bornes x_1 , x_2 , du moteur, celui-ci est en court-circuit. L'excitation du moteur est indépendante.

Si on suppose que la tension diminue, c vient en contact avec d ; le courant traverse la bobine f_2 ; l'armature g_2 étant attirée, r_2 communique avec v_2 et r_1 avec v_1 . Un courant traverse le moteur, qui tourne dans un certain sens, entraînant dans sa rotation le plateau o . Par suite du déplacement du pont k avec l'armature g_2 , les contacts n , m , l glissent sur la droite. Dans ce mouvement, n reste en

communication avec le cercle conducteur central du plateau o , tandis que m vient appuyer sur l'anneau conducteur p de ce même plateau. Comme l'anneau et le cercle sont reliés électriquement, il en résulte qu'à partir de cet instant le courant passe dans la bobine f_2 indépendamment du circuit cd . Par conséquent, lorsque le mouvement réducteur est commencé, il ne peut s'arrêter que lorsque le chariot a avancé d'un plot.

Il s'arrête en effet à ce moment, car l'anneau du plateau o possède une partie isolante a , et le circuit de la bobine f_2 est interrompu après un tour exact. Si, en même temps, la tension a suffisamment remonté pour que le circuit soit interrompu en cd , la bobine f_2 n'étant plus traversée par aucun courant, l'armature g_2 , et par suite la tige i , est rappelée, et le moteur est mis en court-circuit par r_1, v_2, r_2 ; il y a freinage électrique et, par suite, arrêt brusque du moteur. Si, au contraire, la tension n'a pas suffisamment remonté, le contact cd subsiste, et le mouvement recommence pour un second tour.

Dans le cas où la tension est trop élevée, le contact s'établit en bc , l'armature g_1 est attirée et, le courant traversant le moteur en sens inverse, celui-ci tourne dans un sens opposé au précédent, il y a diminution du nombre d'éléments. Le mécanisme reste le même que ci-dessus, le contact l venant en communication avec l'anneau conducteur du plateau o .

Comme dans les réducteurs précédents, des interrupteurs de sûreté coupent le circuit des bobines lorsque le chariot du réducteur arrive à bout de course.

Le réducteur automatique R. Thury, construit par H. Cuénod, à Genève, est représenté en figure 525. C'est un réducteur circulaire. Le mécanisme, nettement indiqué par la figure 526, est le suivant : l'appareil de mesure du régulateur est formé d'un inducteur à circuit mécanique fermé, sauf un entrefer unique de forme annulaire, dans lequel se meut la bobine B placée en dérivation sur le réseau ou aux bornes de la batterie dont on veut maintenir la tension constante. La bobine B, très légère, est fixée sur un des bras d'un levier contre-coudé, qui porte à une extrémité un ressort de réglage A, et, à l'autre, une butée C en acier trempé.

Si la tension est normale, le courant traversant la bobine ainsi que l'enroulement inducteur est normal, et le levier prend une position moyenne. Lorsque la tension augmente, la bobine est soulevée par l'action magnétique et la butée C occupe sa position inférieure. La tension diminuant, au contraire, la butée prend sa position supérieure.

C'est cette butée qui assure le réglage sans faire varier la sensibi-

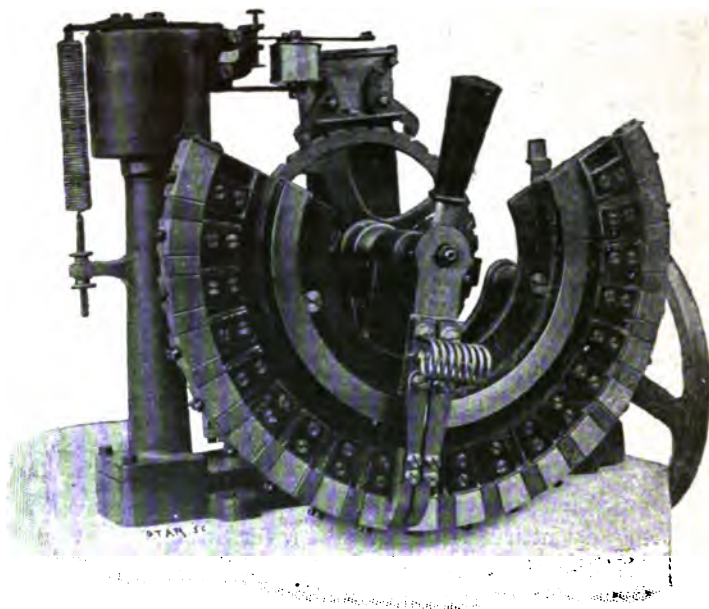


FIG. 525. — Réducteur automatique Thury.

lité de l'appareil de mesure utilisé. A cet effet, la butée C se trouve

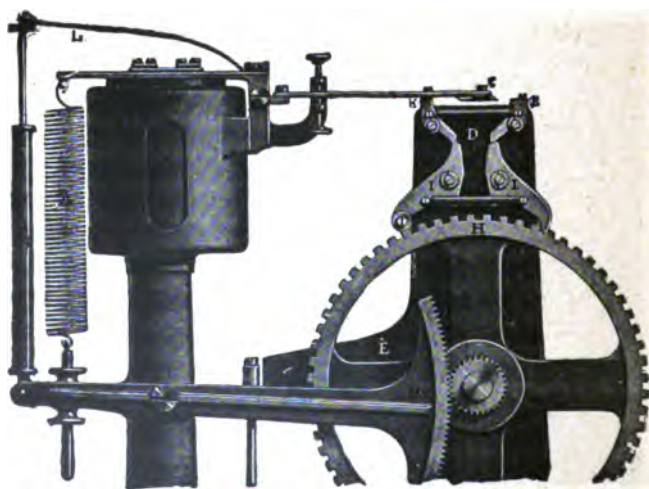


FIG. 526. — Mécanisme du réducteur automatique Thury.

sur la trajectoire du système d'encliquetage D, qui, par la pièce E,

reçoit un mouvement régulier de balancement autour de l'axe de l'appareil.

Quand la butée est dans sa position moyenne pendant ce mouvement, elle n'est pas touchée par les leviers coudés K qui servent d'arrêts aux cliquets, l'un de ceux-ci passant par-dessus et l'autre par-dessous la butée. La tension augmentant, C butera contre le petit levier coudé de droite, qui se relèvera et laissera ainsi tomber le cliquet I correspondant sur la roue dentée qui sera entraînée dans un sens. Celle-ci sera entraînée en sens inverse si la tension vient à diminuer. La manette du réducteur suit les mouvements de la roue dentée H.

CHAPITRE III

BATTERIES-TAMPON

Nous étudierons spécialement ces batteries, quoiqu'elles appartiennent aux types à poste fixe, parce que leur fonctionnement présente des particularités intéressantes.

On appelle batterie-tampon ou batterie-volant toute batterie d'accumulateurs placée soit dans une station centrale (d'éclairage ou de tramways), soit encore en un point quelconque d'un réseau électrique, et qui, branchée en parallèle avec les machines, a pour fonction de régulariser le débit de celles-ci et de maintenir plus constante la tension du réseau.

On utilise à cet effet la propriété que possède l'accumulateur d'avoir une force électromotrice peu variable et une résistance intérieure faible. Dans ces conditions, si on suppose un réseau électrique assez étendu et à charge variable, alimenté seulement par des machines, il pourra se produire en certains points des variations de tension inacceptables. Une batterie convenablement choisie, 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. Non seulement la batterie régularisera la tension, mais encore son effet bienfaisant se fera sentir sur le débit des machines qui deviendra presque constant. Il en résulte, comme on le verra plus loin, des avantages considérables au point de vue de l'économie d'installation et d'exploitation.

C'est surtout sur les réseaux de tramways, dont la charge est, comme on sait, essentiellement variable, que sont utilisées les batteries-tampon.

Calcul d'une batterie-tampon. — Dans la première partie de ce traité nous avons étudié en détail les variations de la différence de potentiel des accumulateurs, en fonction de l'intensité et dans les différents états. C'est dire que tous les éléments de fonctionnement d'une batterie-tampon nous sont maintenant connus.

Si on trace, comme en figure 85, la courbe représentant, pour une batterie donnée, la variation de la différence de potentiel en fonction de l'intensité (charge à droite de oa et décharge à gauche), la caractéristique ainsi obtenue permettra de juger de l'efficacité de la batterie employée comme volant. La batterie parfaite à ce point de vue posséderait une caractéristique horizontale. Une telle batterie devrait avoir non seulement une résistance nulle, mais encore une force électromotrice absolument invariable.

Si la courbe caractéristique représente la variation de la différence de potentiel instantanée en fonction de l'intensité, il est bien évident qu'en chaque point de la courbe la résistance intérieure de la batterie sera déterminée par :

$$R = \operatorname{tg} \alpha.$$

L'action régulatrice d'une batterie dont on connaît la caractéristique, fonctionnant en parallèle avec une dynamo dont on connaît également la caractéristique, peut se déterminer aisément à l'aide de la méthode graphique de Moritz Köhn ¹.

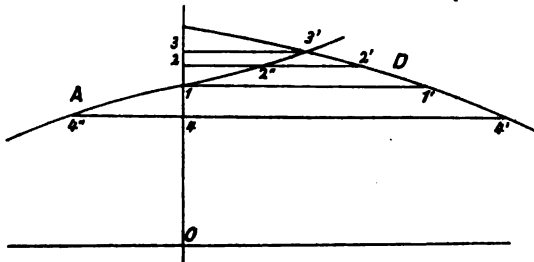


FIG. 527. — Méthode graphique M. Köhn.

La figure 527 représente, en A, la caractéristique de la batterie ; en D, celle de la dynamo.

On voit clairement que, pour la différence de potentiel $e = \overline{O1}$, la

1. *Elektrotechn. Zeitschr.*, t. XXI, p. 78 ; 25 janvier 1900.

machine débite un courant d'intensité $i = \overline{11'}$ entièrement utilisé dans le circuit extérieur, la batterie étant en repos. Si la différence de potentiel vient à croître, la batterie charge; ainsi, au point $e = \overline{02}$, la machine débite un courant d'intensité $i = \overline{22'}$ dont une partie $\overline{22''}$ charge la batterie, et l'autre $\overline{2'2''}$, le réseau. Au point $e = \overline{03}$, il n'y a plus de courant sur le réseau, toute l'intensité de la machine passant dans la batterie.

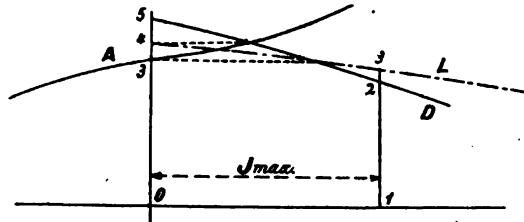


FIG. 528. — Méthode graphique M. Kœhn.

Au contraire, si la différence de potentiel descend au-dessous de $\overline{01}$, la batterie débite concurremment avec la machine, sur le réseau; ainsi, pour $e = \overline{04}$, la batterie fournira au réseau un courant d'intensité $i = \overline{44''}$ et la machine $i = \overline{44'}$, l'intensité totale dans le circuit extérieur devenant égale à $\overline{4'4''}$.

A l'aide de ces deux courbes, on représentera facilement la variation de la différence de potentiel avec l'intensité sur le réseau. Cette courbe caractéristique L du circuit extérieur peut être tracée soit à droite de l'axe des ordonnées, comme en figure 528, soit à gauche, comme dans les figures suivantes. La figure 528 montre très nettement l'influence de la batterie-tampon; entre les deux valeurs $i_{\max} = \overline{01}$ et $i_{\min} = 0$, la différence de potentiel du réseau oscillerait entre $e = \overline{05}$ et $e = \overline{12}$, si la machine alimentait seule le réseau. L'emploi de la batterie réduit cette variation entre $e = \overline{04}$ et $e = \overline{13}$.

Si on connaît la variation de l'intensité du réseau, on déterminera de la façon suivante, en fonction du temps, la variation de l'intensité de courant de la batterie et de la machine.

On représentera (Voir fig. 529) les caractéristiques D et A, ainsi que la courbe S de variation du courant dans le réseau, l'axe inférieur des ordonnées représentant les temps, et celui des abscisses, les intensités. Pour la consommation maxima $ab = a'b'$, la batterie fournira $a'c' = ac$. Quand l'intensité extérieure sera $g'h' = gh$, la batterie sera au repos. L'intensité extérieure devenant nulle, la bat-

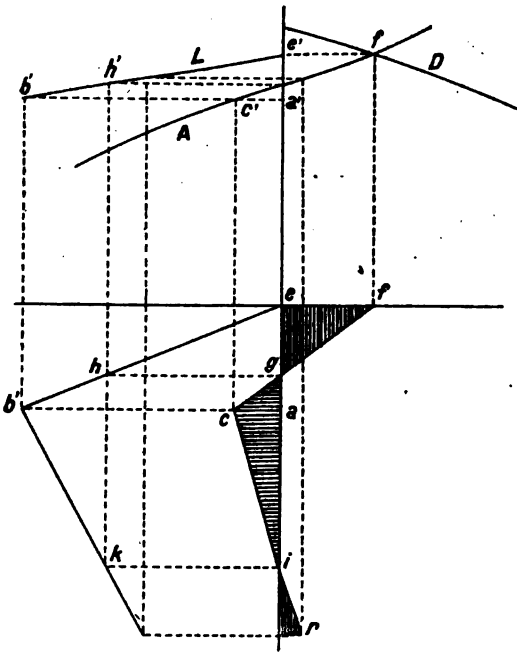


FIG. 529. — Méthode graphique M. Kœhn.

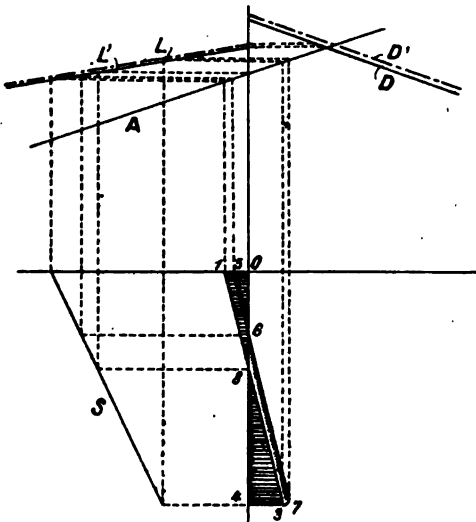


FIG. 530. — Méthode graphique M. Kœhn.

terie chargera $e'f = ef$. En prenant un nombre suffisant de points on pourra tracer la courbe scr , dont la surface hachurée horizontalement représente les ampères-heures débités par la batterie, et la surface à hachures verticales, la charge de celle-ci en ampères-heures.

Le rapport entre la quantité d'électricité fournie par la batterie et celle qu'elle charge varie essentiellement avec la caractéristique de la machine, ainsi que le montre la figure 530, dans laquelle le rapport

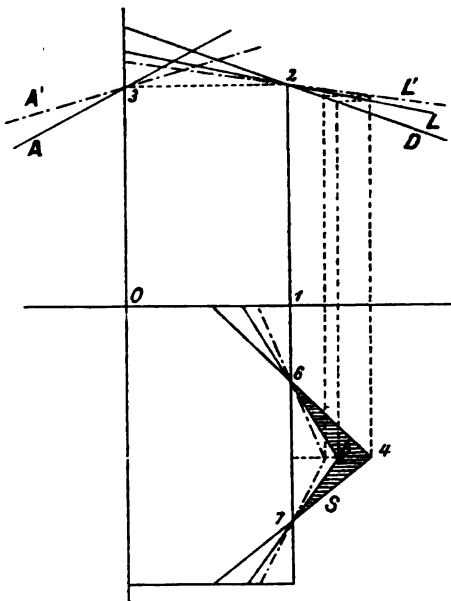


FIG. 531. — Méthode graphique M. Kœhn.

considéré est celui des surfaces 0, 1, 2, à 2, 3, 4 dans le cas de la caractéristique D, et celui des surfaces 0, 5, 6 à 6, 7, 4 dans le cas d'une caractéristique légèrement différente D'.

L'influence de la caractéristique de la batterie est également considérable: ainsi, pour la caractéristique D de la machine et A de la batterie, on obtient comme caractéristique extérieure L (Voir fig. 531), et la quantité d'électricité débitée par la batterie pendant la période S est représentée par la surface 6, 5, 7, 4. Avec une batterie plus parfaite de caractéristique A', cette surface deviendrait 6, 8, 7, 4.

Une batterie absolument parfaite de résistance nulle fournirait toute la quantité d'électricité représentée par la surface 6, 7, 4 et

correspondante à l'intensité extérieure supérieure à l'intensité moyenne $\overline{O1}$.

Ces graphiques montrent qu'une batterie-tampon ne peut être efficace qu'en présence d'une dynamo ayant une caractéristique tombante, ce qui exclut le cas des dynamos série, compound et hypercompound. Une batterie-tampon ne peut donc fonctionner qu'en pré-

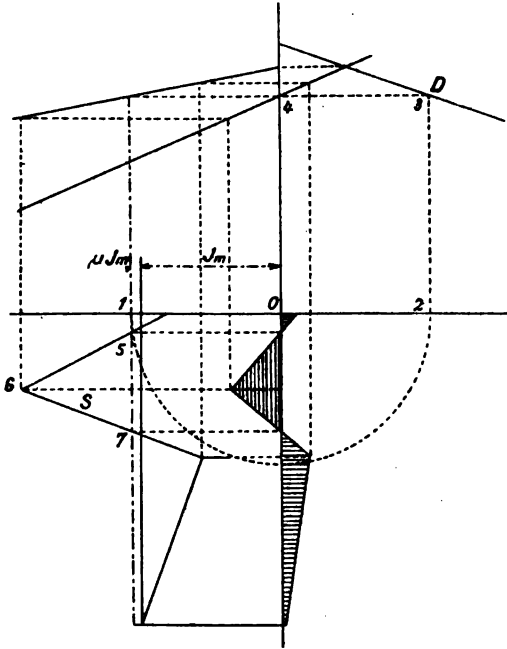


FIG. 532. — Méthode graphique M. Kœhn.

sence d'une dynamo shunt. Plus la caractéristique de cette dynamo sera tombante et plus la batterie agira efficacement quant à la régularisation de l'intensité de la dynamo.

Pour calculer une batterie-tampon d'une exploitation dont on connaîtra les variations d'intensité S' (fig. 532), on tracera d'abord la caractéristique D de la machine.

On supposera que la batterie doit rester au repos pour une intensité extérieure égale à l'intensité moyenne \underline{J}_m , ou mieux pour une intensité légèrement supérieure $J_m(1 + \mu) = \overline{O1}$, de façon que la batterie débite un peu moins qu'elle ne charge. Ce courant moyen devant être fourni par la machine seule, la différence de potentiel

de la machine sera alors $e = \overline{23}$, et la force électromotrice de la batterie $\overline{04} = \overline{23}$.

Connaissant la force électromotrice e_2 d'un élément, le nombre d'éléments sera donné par :

$$n = \frac{e_0}{e_2}$$

Une batterie parfaite fournirait en ampères-heures, pour la période où l'intensité extérieure est supérieure à $J_m (1 + \mu)$, une quantité correspondante à la surface 5, 6, 7.

En réalité, la batterie ne fournira qu'une fraction 1/2 à 2/3 de cette surface. Pour le choix de la batterie, il faut considérer, d'une part, que sa capacité doit être au moins égale à celle que nécessite la plus forte période de décharge. Il faut, d'autre part, que la batterie puisse supporter sans inconvénient l'intensité maxima. En général, c'est cette dernière condition qui prime, les capacités exigées pendant les périodes de décharge étant relativement faibles pendant le fonctionnement en tampon. Dans ce cas, on choisit souvent en pratique le type de batterie qui peut donner pendant une heure l'intensité maxima de décharge.

Si on se donne une limite de la variation de tension du réseau, c'est-à-dire la caractéristique extérieure, on en déduira d'après les courbes la caractéristique de la batterie et, par suite, la grosseur des éléments. La répartition du courant entre la dynamo et la batterie se déterminera comme ci-dessus en faisant passer la caractéristique de la batterie par le point 4.

Pour le nombre d'éléments, avec les concentrations d'acide ordinairement employées, on prend en pratique n compris entre

$$\frac{e_0}{2} \quad \text{et} \quad \frac{e_0}{2,05}$$

la force électromotrice d'un élément étant comprise entre 2 et 2,05 volts.

D'autres considérations peuvent également intervenir dans le choix d'une batterie-tampon. C'est ainsi que très souvent, outre l'action régulatrice, on tire profit des autres qualités précieuses que possède la batterie. Dans les réseaux de tramways notamment, on exige de la batterie qu'elle assure seule le petit service, le matin et le soir, ce qui permet de faire tourner moins longtemps les machines

et, en outre, de n'utiliser celles-ci qu'à pleine puissance. On devra dans ces cas prendre en considération la capacité nécessaire pour assurer le service demandé.

Comme montage, les batteries-tampon ne diffèrent pas des batteries ordinaires à poste fixe ; cependant, comme en général les intensités sont très élevées, il convient de calculer en conséquence la section des connexions. Les meilleures conditions d'utilisation ont été étudiées dans la première partie ; nous n'y reviendrons pas ici.

Résultats pratiques sur la régularisation de la tension ainsi que de la charge des dynamos. — La méthode graphique nous a montré

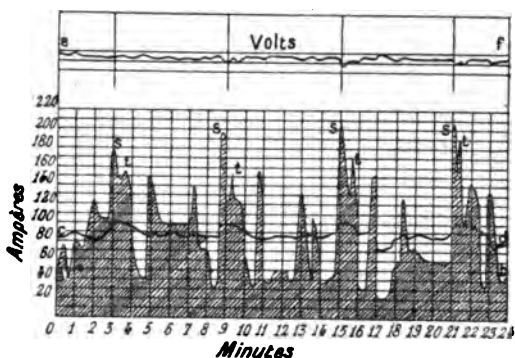


FIG. 533. — Courbes de l'usine des tramways de Zurich.

l'action régulatrice que produit une batterie-tampon sur un réseau à charge variable. La tension du réseau se maintient beaucoup plus constante, et l'intensité débitée par les machines oscille dans de bien moins grandes limites.

Il est intéressant de constater par quelques exemples que ces excellents résultats se confirment en pratique.

La figure 533 représente les courbes relatives à une des premières installations avec batterie-tampon. C'est l'usine des tramways de la ligne Zurich-Hirslanden, dans laquelle la batterie, installée en 1894, fonctionna comme batterie-tampon à partir de 1896.

Sans vouloir entrer dans les détails de l'installation¹, mentionnons cependant que l'usine comprend deux génératrices shunt de 60 kilowatts sous 350 volts. La batterie se compose de 270 éléments

1. *L'Éclairage électrique*, t. XIII, p. 78; 9 octobre 1897.

du type Tudor, d'une capacité de 240 ampères-heures au régime de 21 ampères.

Sur la figure, la courbe *ab* représente l'intensité fournie au réseau, la courbe *cd* indique la variation du courant des machines après adjonction de la batterie-tampon, et la courbe *ef*, la tension du réseau dans ce dernier cas. Tandis que, sur le réseau, l'intensité varie de 20 à 210 ampères, avec une valeur moyenne de 90 ampères, le courant débité par les dynamos ne varie qu'entre 72 et 102 ampères, limites rarement atteintes, et plus généralement entre 85 et 90 ampères. La tension du réseau ne varie que de 533 à 560 volts.

Depuis cette installation, très nombreuses sont devenues les exploitations par batterie-tampon. Dans les unes, la batterie agit seule comme régulatrice; dans les autres, que nous étudierons dans la suite, l'action régulatrice est rendue plus parfaite par l'adjonction à la batterie d'un organe automatique (régulateur, survolteur, etc.).

Parmi les exploitations avec batterie-tampon seule, citons encore celle des tramways de Reichenberg¹ (Autriche-Hongrie). Les deux machines dynamos sont à excitation shunt et peuvent donner chacune 184 ampères sous 600 volts. La batterie-tampon, du type G. Hagen, se compose de 290 éléments d'une capacité de 264 ampères-heures au régime d'une heure. Elle peut débiter 530 ampères pendant de courts intervalles et se charger à 164 ampères comme intensité maxima. Cette batterie ne sert pas seulement de régulatrice, mais encore assure seule l'exploitation pendant les heures de moindre trafic, le matin de six heures et demie à huit heures, et le soir de huit heures jusqu'à la fin du service.

Les courbes de la figure 534 montrent les variations d'intensité et de tension dans le cas de l'exploitation par machine seule.

La figure 535 donne les mêmes éléments pour l'exploitation par batterie seule, le matin avant huit heures.

La figure 536 se rapporte à la marche en parallèle : la courbe *a* représente l'intensité fournie par la machine; *b*, celle fournie ou reçue par la batterie, et la courbe *c*, les variations de tension.

L'examen de ces courbes montre que tandis que, dans le cas d'exploitation par machine seule, le courant de celle-ci oscille entre 12 et 190 ampères, par l'adjonction de la batterie-tampon il ne varie plus que de 87 à 105 ampères. Dans le premier cas, les limites extrêmes de la tension sont 558 et 620 volts, alors qu'elles ne sont plus que

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXII, p. 418; 17 mars 1900.

586 à 628 dans le second cas. Si on considère maintenant les varia-

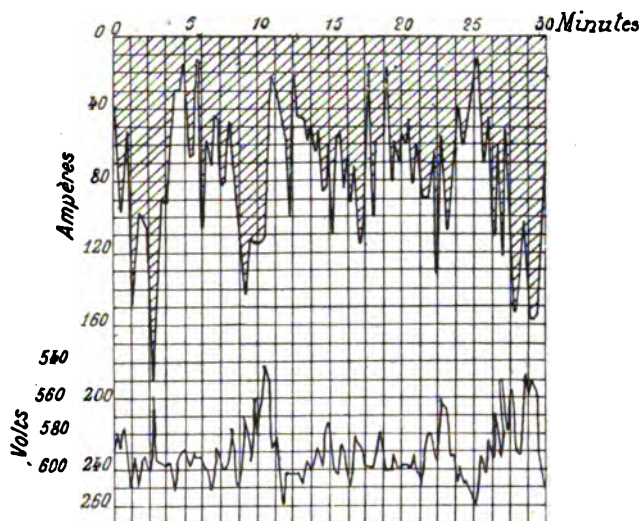


FIG. 534. — Courbes des tramways de Reichenberg.

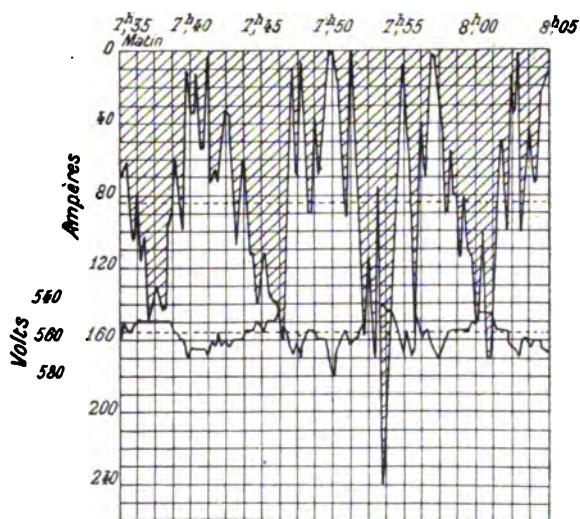


FIG. 535. — Courbes des tramways de Reichenberg.

tions de puissance de la machine, elles ne sont plus comprises qu'entre 61 et 54 kilowatts au lieu de 106 à 7 kilowatts.

Dans la première partie de ce traité, nous avons montré que le rendement des accumulateurs fonctionnant en tampon peut être très élevé.

Ce fait est également constaté en pratique. Signalons comme exemple une batterie-tampon du type T. E. M installée à l'usine des

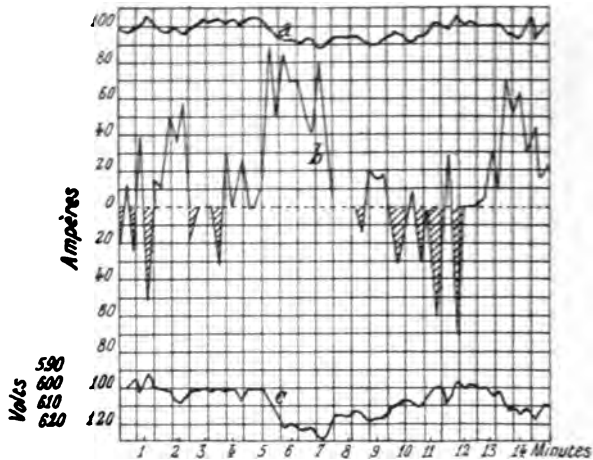


FIG. 536. — Courbes des tramways de Reichenberg.

tramways de Saint-Ouen et sur laquelle nous avons trouvé un rendement en ampères-heures égal à 96 0/0 pendant le fonctionnement en tampon. Les périodes successives de charge et de décharge étaient cependant assez longues et atteignaient parfois cinq à six minutes. Les génératrices débitaient à intensité presque constante malgré les énormes variations (0 à 300 ampères) du réseau. La tension du réseau était presque constante, les valeurs limites, rarement atteintes, étant 440 volts et 463 volts.

Sur les avantages économiques résultant de la présence d'une batterie-tampon. — Dans une installation à charge variable, on tire grand avantage, au point de vue économique, à employer une batterie-tampon et à ne calculer les machines que pour le débit moyen. Dans ces conditions, le prix d'achat de la batterie compense en général l'économie faite sur l'acquisition des chaudières, machines à vapeur et dynamos. On bénéficie alors de tous les avantages offerts par la batterie-tampon et qui sont :

1° Economie de charbon, suffisante dans bien des cas pour compenser l'achat des accumulateurs ;

2° Diminution du temps de marche des machines, par suite de l'alimentation directe par la batterie du réseau, pendant les heures de faible trafic, le matin et le soir ;

3° Diminution de l'usure des machines par suite d'une plus grande uniformité de la charge ;

4° Sécurité d'exploitation, la batterie pouvant momentanément assurer seule le service, lors d'un accident de machine.

Pour des installations de tramways à grand trafic, la variation de la charge des machines peut devenir relativement faible, de sorte que, dans ce cas, le prix d'achat des accumulateurs peut n'être pas compensé par l'économie sur l'achat des machines. Néanmoins les avantages mentionnés ci-dessus sont suffisants pour justifier l'achat de la batterie.

Dans le cas des lignes de tramways à long parcours, la présence d'une batterie-tampon sur la ligne même peut amener une économie considérable dans la canalisation.

On comprend en effet qu'à perte égale de tension dans la ligne, la section du fil pourra être prise plus faible lors de la présence de la batterie, puisque, dans ce cas, il n'y a à considérer que l'intensité moyenne, beaucoup plus faible que l'intensité maxima du réseau.

Voici, par exemple, quelques chiffres relatifs à la ligne Haspe-Gevensberg, à Hagen, en Westphalie. La ligne était déjà en exploitation sur 2 kilomètres, et il s'agissait de prolonger la ligne de 6^{km},1.

Valait-il mieux faire l'exploitation directe ou placer une batterie-tampon ? Pour résoudre la question, on a calculé¹ les coûts d'installation et d'exploitation dans les deux cas.

Avec la batterie-tampon installée à 2^{km},5 de l'extrémité de la ligne, on avait :

CALCUL DU COUT D'INSTALLATION

	Francs
Batterie de 165 ampères-heures, au régime d'une heure....	22.746,60
Construction	4.444,45
Acquisition du terrain.....	987,65
Tableau de distribution.....	2.222,20
Conducteurs	35.042,70
Isolateurs, montage.....	10.765,30
TOTAL.....	<u>76.208,90</u>

1. L. Gebhard, *Conférence du 12 avril 1899 à la Société des Électriciens de Berlin.*

COUT D'EXPLOITATION

	Francs
Accumulateurs, 5 0 0 d'intérêt, amortissement en 10 ans et reprise du vieux matériel pour 15 0 0 du prix d'achat....	2.683,50
Construction, 5 0 0 d'intérêt, amortissement en 40 ans.....	256,50
Tableau — — en 20 ans.....	177,90
Conducteurs — — en 20 ans.....	3.664,60
Terrain, —	49,40
Visite de batterie.....	1.353,10
TOTAL	8.185,50

Par exploitation directe, les frais d'installation s'élevaient à :

	Francs
Conducteurs	144.664,55
Matériel isolant et montage	38.271,05
TOTAL	182.935,60

En supposant un intérêt à 5 0 0 et un amortissement en vingt ans, les frais annuels d'exploitation, correspondant à ce chiffre, montaient à 14.634 fr. 85.

Ainsi la batterie-tampon a permis de réduire ici les frais d'installation et d'exploitation.

Lorsqu'on doit augmenter le trafic d'une ligne déjà existante, on peut également adopter une batterie-tampon, qui réduit les frais d'installation.

Comme exemple d'un tel cas, citons la ligne Chestmit Hill, de Philadelphie¹. Le trafic augmentant, les câbles existants n'étaient plus suffisants pour assurer le service. Comme, en outre, la ligne devait être prolongée, s'il avait fallu augmenter la section et la longueur des câbles, la dépense aurait été d'environ 1.375.000 francs.

Deux autres solutions étaient à étudier :

1° Établir vers l'extrémité de la ligne une petite usine génératrice spéciale ;

2° Au lieu de cette usine, installer une batterie-tampon.

L'usine, devant être prévue pour 750 kilowatts, aurait coûté 425.000 francs. Le prix de revient du kilowatt-heure produit aurait été assez élevé, 7,5 centimes (non compris frais généraux, intérêt, amortissement).

La batterie qui fut choisie n'entraîna que 125.000 francs de

1. Ch. Hewitt, *l'Éclairage électrique*, t. XII, p. 122 ; 10 juillet 1897.

dépenses d'installation (y compris terrain, bâtiments, batterie et accessoires).

Si on ajoute à ce chiffre le prix d'un survolteur (40.000 francs) installé à l'usine, on a comme frais de premier établissement 165.000 francs, d'où économie de 260.000 francs. Dans les deux cas, l'installation de nouveaux câbles et la transformation des anciennes canalisations coûtaient 65.000 francs.

Quant aux dépenses d'exploitation, elles se chiffraient comme suit pour un mois :

USINE GÉNÉRATRICE SUPPLÉMENTAIRE

	Francs
134.848,919 kilowatts-heures à 0 fr. 075 fournis par la station régulatrice à la ligne.....	10.113,65
Intérêt, 5 0/0 sur 25.000 francs.....	1.770,85
Dépréciation.....	1.770,85
Assurances, impôts, etc.....	1.000
TOTAL.....	<u>14.655,35</u>

STATION D'ACCUMULATEURS

	Francs
Kilowatts-heures fournis (136.576,919) et kilowatts-heures engendrés par le survolteur (34.234,648) = 170.811,567 kw.-h. à 0,035 =	5.978,40
Main-d'œuvre et matières premières à la station régulatrice.....	898,65
Dépréciation de la batterie, 5 0/0 par an.....	416,65
Intérêt à 5 0/0 par an, sur 165.000 francs.....	687,50
Assurances, impôts, etc.....	160
TOTAL.....	<u>8.141,20</u>

En résumé, l'emploi de la batterie a permis de réaliser une économie de 260.000 francs sur les frais de premier établissement, et de 75.000 à 78.000 francs par an sur les dépenses d'exploitation.

Nous avons indiqué précédemment, comme autre avantage résultant de l'emploi d'une batterie-tampon, l'économie de charbon que l'on réalise en faisant fonctionner constamment les machines à pleine charge. Pour donner une idée de cet avantage, nous prendrons comme exemple le réseau de la Compagnie des tramways d'Alger. La batterie-tampon se compose de 270 éléments Union d'une capacité de 400 ampères-heures au régime d'une heure.

Avant sa mise en service, il était nécessaire de marcher avec deux

groupes de 200 kilowatts pendant la majeure partie de la journée, afin de parer aux à-coups atteignant parfois 800 à 1.000 ampères, et faisant donner aux machines 50 0/0 en plus de leur puissance normale.

Depuis l'installation de la batterie, le service est assuré par celle-ci de quatre heures et demie du matin à cinq heures et demie du matin. De cinq heures et demie du matin à cinq heures et demie du soir, la batterie fonctionne en parallèle avec une seule machine ; de cinq heures et demie du soir à dix heures et demie du soir, deux machines et la batterie sont nécessaires ; enfin, de dix heures et demie du soir jusqu'à la fin du service, la batterie débite seule et assure, en outre, l'éclairage du dépôt pendant toute la nuit.

Dans ces conditions, les machines travaillent constamment à leur puissance normale, c'est-à-dire dans les meilleures conditions de rendement. L'économie de charbon procurée par la présence de la batterie ressort clairement du tableau suivant.

MOIS	CONSOMMATION DE CHARBON en kilogrammes PAR KILOWATT-HEURE	OBSERVATIONS
Avril 1901.....	2,846	
Mai.....	2,940	
Juin.....	2,776	
Juillet.....	2,623	
Août.....	2,623	
Septembre.....	2,429	
Octobre.....	2,232	
Novembre.....	1,934	
Décembre.....	1,855	
Janvier 1902...	1,921	
Février.....	1,940	
Mars.....	1,944	

Mise en service de la batterie,
le 22 septembre 1901.

Il est à remarquer que les premiers jours après la mise en route de la batterie ont été employés à la désulfatation et au réglage.

Ce tableau montre que la consommation moyenne pour les cinq mois (avril, mai, juin, juillet, août) d'exploitation par machines seules atteint 2^{ks},74 par kilowatt-heure. Pour les cinq mois (novembre, décembre, janvier, février, mars) d'exploitation avec batterie-tampon, la consommation descend à 1^{ks},918 de charbon par kilowatt-heure, ce qui représente une économie de 30 0/0 sur le combustible.

Ajoutons que la présence de la batterie-tampon a permis à la Compagnie des Tramways algériens d'augmenter sa production et de fournir du courant en dehors du réseau de tramway, chose qu'elle ne pouvait faire antérieurement.

Utilisation des batteries-tampon en présence de génératrices compound. — Nous avons vu précédemment que, pour qu'il y ait régulation avec une batterie-tampon, il est nécessaire que la caractéristique de la machine soit plongeante. Ce n'est pas le cas des génératrices compound, et cependant celles-ci sont très employées dans les réseaux à charge variable, comme le sont les réseaux de tramways. Si, dans ce cas, on veut installer une batterie-tampon pour régulariser le débit des machines, il est nécessaire de changer la caractéristique de celles-ci sans pour cela modifier les enroulements. On ne peut songer à shunter l'enroulement

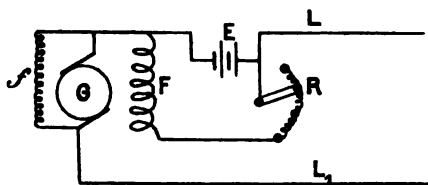


FIG. 537. — Dispositif pour l'utilisation des génératrices compound.

série en ne laissant que l'enroulement shunt, car, dans ce cas, la dynamo ne pourrait plus fournir la force électromotrice normale à l'intensité normale. On peut alors avoir recours à l'artifice représenté en figure 537.

G est la génératrice; F et f , ses excitations série et shunt; E, une batterie d'accumulateurs à faible tension (1 ou 2 éléments, en général); R, une résistance variable en tension avec l'excitation série. Quand le débit de la génératrice est normal, la chute de potentiel dans F et R est égale à la tension de la batterie. L'intensité de la machine augmentant, le produit $(F + R) I_x$ devient supérieur à la force électromotrice de la batterie E qui se charge. Lorsque le débit de la machine diminue, $(F + R) I_x$ devient plus petit que la force électromotrice de la batterie qui se décharge. Dans les deux cas, le courant tendra à rester constant dans F + R. L'excitation génératrice peut alors être considérée comme la somme d'une excitation constante et d'une excitation inversement proportionnelle au débit; sa caractéristique sera ainsi semblable à celle d'une machine shunt.

Aux tramways de Bordeaux (usine de la Bastide), l'excitation série des dynamos est shuntée par une résistance suffisante pour

laisser prédominer l'enroulement en dérivation. Un élément de la batterie est placé lui-même en opposition sur l'excitation série. La valeur du shunt est telle que, pour l'intensité moyenne fournie par la dynamo, la différence de potentiel aux bornes de l'excitation est égale à la force électromotrice de l'accumulateur qui n'est traversé par aucun courant. Le fonctionnement est le même que ci-dessus.

Deux éléments assurent ce service ; l'un est en charge pendant que l'autre est en décharge ; un dispositif de verrouillage automatique sur les interrupteurs commandant ces éléments empêche toute fausse manœuvre et rend impossible la mise en service des deux éléments en même temps.

Sur la charge des batteries-tampon. — En ce qui concerne la charge, il est très difficile, en pratique, d'établir exactement, les quantités d'électricité débitées et reçues dans une journée ; aussi ne peut-on prendre, comme indication de fin de charge, que la tension maxima. Lorsque la batterie ne fonctionne qu'en tampon, on a vu que celle-ci est établie de façon à charger un peu plus qu'elle ne débite. Cependant il est bon en pratique de donner périodiquement, toutes les semaines par exemple, une charge complète à la batterie, charge que l'on fait à intensité normale et que l'on arrête lorsque la tension a atteint et est restée quelque temps sur le palier supérieur de la courbe. En opérant ainsi on n'a pas à craindre une sulfatation accidentelle.

La charge des batteries-tampon se fait comme celle des batteries à poste fixe, en mettant en tension avec le réseau de distribution un survolteur shunt, ainsi qu'il est représenté en figure 497. Le calcul de ce survolteur se fait comme il a été indiqué pour les batteries à poste fixe.

Cette façon de charger est la plus fréquente. Cependant on adopte, dans quelques petites usines, la charge par parties. Aux tramways de Brockenzell-Tettnang¹, par exemple, on charge la batterie-tampon directement par la génératrice en mettant en tension deux groupes de la batterie divisée en trois parties, ainsi qu'il a été décrit déjà pour les batteries à poste fixe.

Sur l'emploi des batteries-tampon avec survolteurs. — Si la présence d'une batterie-tampon sur un réseau de distribution à charge

1. *L'Éclairage électrique*, t. XIII, p. 79 ; 9 octobre 1897.

variable rend beaucoup plus constants et la tension et le débit des génératrices, ce réglage n'est cependant pas parfait, comme on l'a vu nettement d'après la méthode graphique. La tension notamment est encore assez variable et ne pourrait être admise sur un réseau d'éclairage. La batterie-tampon seule, qui a pour elle l'avantage de la simplicité, trouve son emploi sur 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 adjoindre à la batterie des organes régulateurs.

Ceux-ci peuvent être des régulateurs automatiques agissant sur le réducteur, tel le système Thury décrit dans un précédent chapitre. Mais ces organes ne possèdent pas l'instantanéité d'action suffisante; or on sait que c'est très brusquement (à cause des démarrages) que varie la charge d'un réseau de tramways.

S.-C.-C. Currie¹ a proposé le dispositif suivant, en vue de régulariser la charge du moteur de commande de la génératrice : sur l'arbre même de la génératrice principale, on monte une seconde génératrice à enroulement compound. L'enroulement série de cette dernière est placé dans le circuit de la génératrice principale, et il tend à diminuer le champ produit par l'excitation shunt. La batterie d'accumulateurs est placée en dérivation sur la génératrice auxiliaire.

Quand l'intensité de la génératrice principale tend à augmenter, la tension de la dynamo auxiliaire diminue, de sorte que la batterie se décharge dans celle-ci qui agit comme moteur et fournit l'excès de puissance demandé. Dans le cas contraire, la batterie charge, et il y a absorption de la puissance en excès.

Mais ce n'est là qu'une solution imparfaite et qui entraîne des pertes d'énergie.

La solution du problème est résolue par l'adjonction à la batterie-tampon d'un survolteur placé dans son circuit et dont le rôle est de compenser les petites variations de tension de la batterie, de façon à rendre constante la tension du réseau, quelles que soient les variations de l'intensité de celui-ci.

a) *Survolteur à excitation shunt.* — Outre l'emploi que l'on fait couramment de celui-ci pour la charge, signalons son utilisation dans un procédé de régulation automatique imaginé par M. Thury. On intercale dans le circuit de la batterie-tampon l'induit du sur-

1. *L'Éclairage électrique*, t. V, p. 518; 14 décembre 1895.

volteur actionné par un moteur électrique branché sur les barres à potentiel constant du réseau de distribution.

Le courant d'excitation du survolteur est également dérivé sur ces barres et traverse, en outre, un rhéostat réglable à l'aide d'un régulateur Thury, semblable à celui décrit précédemment (le réducteur étant remplacé par un rhéostat circulaire). Suivant que la tension tend à monter ou à descendre, le régulateur fait varier le courant d'excitation qu'il peut inverser également, de sorte que l'induit du

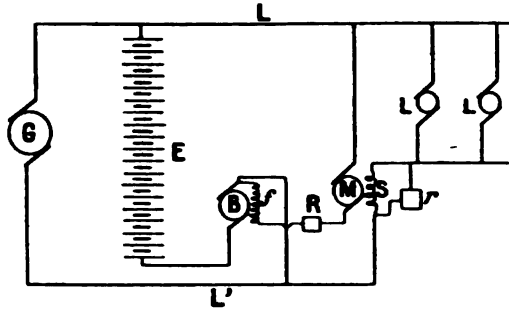


FIG. 538. — Dispositif de la « Gould Storage Battery Co ».

survolteur ajoute ou retranche sa tension plus ou moins grande à celle de la batterie, qui prend alors successivement les positions de déchargé ou de charge, selon les variations d'intensité du réseau; il en résulte que la tension aux bornes peut être maintenue constante, ainsi que le débit de la génératrice.

La figure 538 représente une disposition adoptée par la « Gould Storage Battery Company »¹. M est l'induit d'une génératrice auxiliaire dont la force électromotrice s'oppose au passage du courant dans l'excitation f du survolteur. L'excitation S de la dynamo auxiliaire est traversée par un courant proportionnel à celui du réseau (à cause de la présence du rhéostat r). La force électromotrice du survolteur s'oppose à celle de la génératrice G. Comme la dynamo auxiliaire s'oppose au passage du courant dans f et que sa tension varie proportionnellement à l'intensité extérieure, la tension du survolteur doit varier en sens inverse de celle-ci. Quand l'intensité extérieure diminue, il y a augmentation de la force électromotrice du survolteur et, par suite, charge de la batterie. Avec l'augmentation d'intensité extérieure, au contraire, la batterie décharge, les varia-

1. Brevet du 12 juin 1900.

tions étant proportionnelles dans les limites de saturation magnétique de l'excitation de M .

Le procédé Highfield¹ se rapproche du précédent. La figure 539 indique le schéma du montage. Le survolteur c a son induit dans le circuit de la batterie. Son excitation d est placée dans un circuit dérivé qui renferme la petite dynamo auxiliaire b à excitation shunt et calée sur le même arbre que le survolteur. Lorsque tend à baisser la tension sur le circuit gh , la tension de b devient supérieure à celle de la batterie, et le courant qui traverse d provoque au sur-

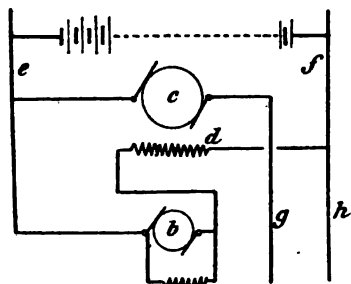


FIG. 539. — Procédé Highfield.

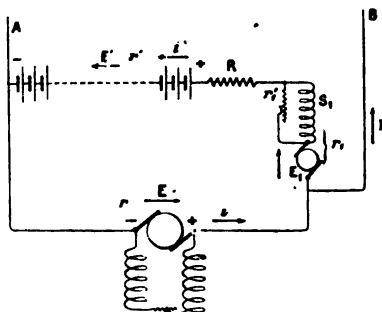


FIG. 540. — Batterie-tampon et survolteur-série.

volteur une force électromotrice de même sens que la batterie, ce qui relève la tension. Dans le cas contraire, le courant inversé dans d provoque une diminution de la tension du réseau qui tend à s'élever.

b) *Survolteur à excitation série.* — Dans ce cas, les connexions entre la génératrice, la batterie et le survolteur sont représentées par la figure 540. L'induit et l'excitation série du survolteur sont placés dans le circuit de la batterie. Lorsque la tension du réseau 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. Si la tension s'abaisse, le survolteur, traversé par un courant inverse, prend une tension de même sens que celle de la batterie dont il provoque la décharge.

Parmi les applications, signalons celle de l'usine de Bercy² (Métropolitain). Chaque survolteur à excitation série a une tension variable de -25 à $+25$ volts pendant le fonctionnement en tampon ; un

1. Brevet anglais 537, du 10 janvier 1899.

2. *L'Industrie électrique*, 25 novembre 1902.

enroulement shunt permet en outre d'élever à 150 volts la tension lorsqu'on veut charger la batterie. Celle-ci comprend 270 éléments Tudor de 1.600 ampères-heures au régime d'une heure.

Si on suppose constantes la force électromotrice E' et la résistance r' de la batterie, la variation de tension de la batterie pour un courant i' est $r'i'$. Par conséquent, si on veut maintenir constante la tension du réseau, il faut que la force électromotrice E_1 du survolteur compense à chaque instant la perte $r'i'$ plus celle r_1i' due à la résistance du survolteur lui-même.

Cette condition peut s'écrire :

$$E_1 = (r' + r_1) i' = ki',$$

ce qui signifie que le survolteur série doit travailler dans la partie droite, au-dessous du coude de la caractéristique. L'équation ci-dessus permet de calculer le survolteur.

Il est à remarquer que ce système ne peut être employé qu'avec une génératrice à caractéristique tombante (dynamo shunt ou dynamo compound modifiée spécialement). De plus, le réglage n'est pas parfait. On sait en effet que la force électromotrice et la résistance intérieure de la batterie varient entre certaines limites.

On peut, il est vrai, remédier aux variations lentes de ces deux facteurs, comme l'a proposé P. Girault¹, soit en intercalant une résistance R du même ordre de grandeur que celle de la batterie, de façon à rendre moins sensibles les variations de celle-ci, soit 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 qui peut être réglée avec un rhéostat, d'après les variations de E' et de r' .

Le survolteur série peut être employé également, comme l'a proposé C.-O. Mailloux², en disposant l'excitation série dans le circuit de ligne. La figure 341 montre la disposition employée; la batterie E est en série avec l'induit B d'un survolteur dont l'enroulement série S est traversé par le courant total fourni à la ligne LL' . G est la génératrice. La force électromotrice du survolteur, proportionnelle à l'intensité du réseau, dans les limites de saturation, est de sens opposé à celle de la génératrice et tend à décharger la batterie. Quand l'intensité extérieure est faible, la batterie peut se charger; elle

1. *L'Industrie électrique*, t. VIII, p. 213; 25 mai 1899.

2. Brevet du 24 juin 1890.

décharge au contraire quand, l'intensité extérieure augmentant, le survolteur élève la tension du circuit de la batterie.

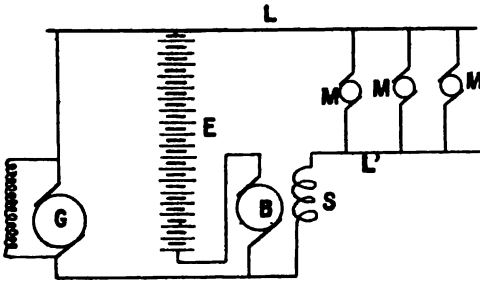


FIG. 541. — Dispositif Mailloux.

c) *Survolteur à excitation compound.* — Dans ce cas, le montage est celui représenté en figure 542. G est la génératrice (à excitation en dérivation); B, l'induit du survolteur dont F et f sont les excitations série et shunt; R est un rhéostat et S un inverseur permettant d'ajouter ou de retrancher les deux excitations; M et N sont des moteurs sur le réseau.

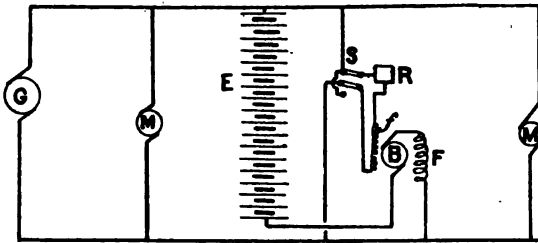


FIG. 542. — Batterie-tampon et survolteur-compound.

Avec M. Lamar Lyndon ¹, étudions le fonctionnement dans ce cas.

En marche normale, l'excitation shunt produit une force électromotrice de même sens que celle de la batterie. E_0 étant la tension de la génératrice, E_a et V celles de la batterie et du survolteur, on a :

$$E_0 - V = E_a \quad (8)$$

lorsque aucun courant ne passe dans la batterie. Lorsque l'intensité d'utilisation croît, E_0 s'abaisse et il y a décharge de la batterie. Ce courant de décharge traversant l'enroulement série, il y a production

1. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, t. XVIII.

d'une force électromotrice additionnelle, ce qui accentue encore la décharge. La batterie aide ainsi d'autant plus la génératrice que l'intensité d'utilisation est plus élevée, de sorte que la tension de la génératrice remonte à nouveau vers sa valeur normale. Quand l'intensité extérieure baisse, c'est un courant de charge qui se produit, accentué par l'excitation série qui donne alors une tension opposée à celle de l'enroulement shunt.

En réalité, il n'y a pas de changements d'état proprement dits, mais plutôt des tendances à ceux-ci, tendances immédiatement contrariées lors de leur production.

I_0 et I_x étant les intensités du réseau et de la génératrice, l'induit et l'excitation série du survolteur devront être calculés pour une intensité correspondante au maximum de $I_0 - I_x$.

Appelons :

I_a , l'intensité moyenne du réseau;

E_m , la tension maxima de la génératrice;

E_a , la tension de la batterie à vide;

E_n , la tension normale de la batterie;

h , la constante de chute de tension de la génératrice, dont la caractéristique est supposée une ligne droite;

R , la résistance intérieure de la batterie;

k , la tension de l'induit par ampère-tour inducteur, en supposant une perméabilité constante;

N , le nombre d'éléments de la batterie $= \frac{E_a}{2}$.

Le nombre de tours T de l'enroulement série est donné évidemment par l'équation :

$$Tkl = RI,$$

d'où

$$T = \frac{R}{k}. \quad (9)$$

Quand $I_x = I_0$, il n'y a aucun courant dans la batterie, et

$$E_m - hI_x - V = E_a, \quad (10)$$

d'où

$$I_x = \frac{E_m - V - E_a}{h}. \quad (11)$$

Dans le cas où l'enroulement shunt est en dérivation sur le réseau, toutes ces valeurs sont des constantes, et I^2 est constant pour toute

valeur donnée de E_a , quelle que soit l'intensité extérieure. Le survolteur fait agir la batterie comme si elle n'avait pas de résistance intérieure.

Dans le cas où l'enroulement shunt est, au contraire, placé en dérivation aux bornes de la batterie, on a :

$$I_x = \frac{E_m - \frac{VE_a}{E_n} + I_0 \frac{RV}{E_n} - E_a}{h + \frac{RV}{E_n}} \quad (12)$$

Ici, le courant de la génératrice varie avec le courant extérieur.

En général, on prend, pour la tension V du survolteur correspondant à la tension normale de la batterie, une valeur faible, 5 à 10 volts par exemple. L'excitation shunt doit cependant être capable de maintenir l'équation (10), quand E_a est minima, ainsi que l'équation suivante :

$$E_m - hI_x + V = E_{a \max}, \quad (13)$$

lorsque E_a est maxima, l'excitation étant alors inversée et la tension V opposée à celle de la batterie, ce qui est le cas de la charge.

Comme

$$E_{a \max} = 1,15E_a,$$

on a évidemment

$$V_{\max} = 0,15 E_a - V,$$

dans le cas de l'excitation dérivée sur le réseau, et

$$V_{\max} = \frac{0,15E_a}{1,15} - V,$$

quand l'excitation est prise sur la batterie.

Pour la valeur de V_{\max} correspondant à $E_{a \min}$, on a de même

$$V_{\max} = 0,1E_a + V$$

dans le premier cas, et

$$V_{\max} = \frac{0,1E_a}{0,9} + V$$

dans le second, car on sait que

$$E_{a \min} = E_a \frac{1,8}{2} = 0,9E_a.$$

Ces considérations permettent de calculer l'enroulement shunt ainsi que son rhéostat qui doit être capable de faire varier la tension par degrés n'excédant pas 3 volts.

La puissance du moteur de commande doit correspondre à la puissance maxima du survolteur qui survient quand la batterie, à sa tension minima, débite son courant maximum. A la décharge à I_{max} , la tension du survolteur est égale à $0,1E_a + V + T\kappa I_{\text{max}}$, de sorte que la puissance maxima est :

$$I_{\text{max}} (0,1E_a + V + T\kappa I_{\text{max}}).$$

En pratique, comme ce maximum ne dure que très peu de temps, on donne au survolteur 70 0/0 de cette puissance calculée.

Si le survolteur est monté de telle façon qu'en fonctionnement normal sa force électromotrice due à l'excitation shunt s'oppose à la force électromotrice de la batterie, on a :

$$E_m - hI_x = E_a - V \quad (14)$$

et le nombre d'éléments de la batterie doit être plus grand que dans le cas précédent. Dans cette hypothèse, l'intensité du courant fourni par la génératrice est :

$$I_x = \frac{E_m + \frac{VE_a}{E_n} - I_0 \frac{RV}{E_n} - E_a}{h - \frac{RV}{E_n}} \quad (15)$$

Cette équation indique que le montage serait irrationnel, puisque l'intensité de la génératrice varierait en raison inverse de l'intensité extérieure, ce qui exposerait la batterie à une décharge excessive au moment du maximum d'intensité.

Le mode d'emploi des survolteurs compound avec batteries reposant sur la variation de tension de la génératrice avec l'intensité, exige que cette génératrice soit une machine en dérivation ou une machine compound transformée comme il a été indiqué précédemment. La batterie et le survolteur peuvent être placés sur un feeder de tramway, au point de chute maxima. La batterie peut aussi aider l'usine génératrice aux pointes du diagramme de consommation, à condition de manœuvrer le rhéostat quand E_a s'abaisse.

Les survolteurs étant à grande intensité et à faible tension exigent des surfaces de collecteurs et de balais beaucoup plus grandes pro-

portionnellement que dans les machines ordinaires. Pour cette raison, et afin d'utiliser les dimensions courantes de collecteurs et de balais, on emploie souvent deux collecteurs placés de chaque côté de l'induit et reliés en parallèle.

En résumé, le survolteur compound est automatique dans certaines limites de charge de la batterie. Le courant de la génératrice variera cependant lors d'une variation sensible de la tension de la batterie, à moins qu'on ne manœuvre le rhéostat de manière à ramener $E_a + V$ à sa valeur normale.

Une variation brusque d'intensité extérieure affectera cependant les lampes et influera un peu sur le débit de la génératrice par suite du retard d'aimantation dans le champ du survolteur. A ce point de vue, le survolteur compound est inférieur aux survolteurs différentiels et à courant

constant. Comme fonctionnement, il est semblable au survolteur série, mais exige un nombre d'éléments un peu plus faible dans la batterie.

On trouvera en figure 543 le schéma des connexions d'un tableau de tramways avec ce mode de survolteur. Les connexions du voltmètre V n'ont pas été représentées pour simplifier ; elles permettent de lire la tension de la batterie, celle de la batterie et du survolteur, et celle de la génératrice. Les ampèremètres A et B indiquent respectivement les intensités passant dans la batterie et dans la génératrice.

d) *Survolteur différentiel*¹. — L'emploi de celui-ci est indiqué sur les réseaux de tramways ou de moteurs quand la charge varie instantanément et dans de grandes limites.

La figure 544 représente la disposition imaginée par Pirani : ici on a ajouté au survolteur un enroulement shunt f qui est opposé à l'en-

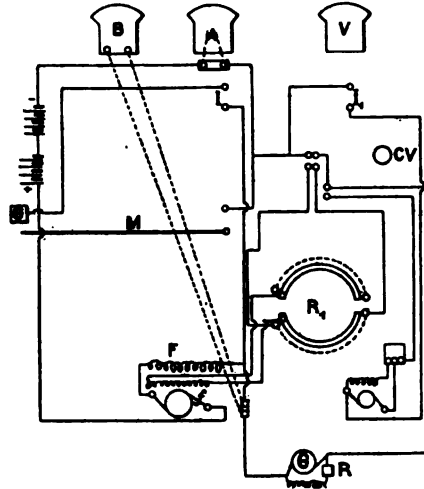


FIG. 543. — Schéma de tableau pour batterie et survolteur-compound.

1. Lamar Lyndon, *loc. cit.*

roulement série S et tend à produire une force électromotrice de même sens que celle de la génératrice. A intensité normale, les deux excitations s'équilibrent; lorsque l'intensité extérieure augmente,

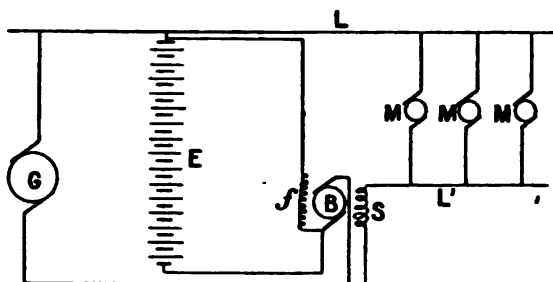


FIG. 544. — Dispositif Pirani.

l'enroulement série prédomine et la batterie décharge; elle charge au contraire quand l'intensité extérieure baisse, l'enroulement shunt devenant prédominant.

Ce dispositif est appliqué aux tramways de Poitiers et de Fontainebleau.

La figure 545 se rapporte à l'emploi le plus répandu du survolteur différentiel d'après le brevet J.-B. Entz, du 16 mai 1899.

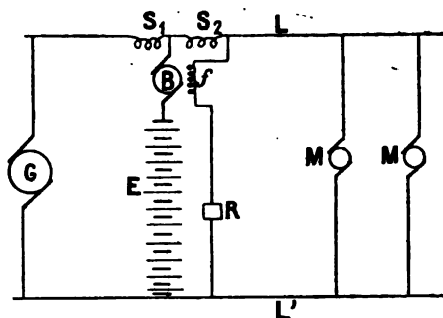


FIG. 545. — Dispositif Entz.

Le survolteur B a son excitation shunt avec rhéostat R en dérivation sur le réseau. S_1 et S_2 sont des enroulements traversés respectivement par le courant de la génératrice et celui du réseau. Ils agissent ensemble pour produire une force électromotrice opposée à celle de f .

Le dispositif tendant à maintenir le courant de la génératrice

constant, on peut considérer que S_1 reste constant. A intensité normale

$$f - S_1 - S_2 = 0$$

et, la force électromotrice du survolteur étant nulle, la batterie ne sera traversée par aucun courant. S_2 variant proportionnellement à l'intensité du réseau, toute augmentation de celle-ci donnera lieu à une décharge, et toute diminution, à une charge de la batterie. On se trouve ainsi dans les mêmes conditions qu'avec le système Mailloux, à condition de comparer dans celui-ci l'excitation shunt à l'excitation $f - S_1$.

Le but de l'enroulement S_1 est d'empêcher l'équilibre de se détruire lors d'une variation considérable de la force électromotrice de la batterie. Si celle-ci est plus faible que la normale, elle ne déchargera pas assez rapidement, et la génératrice tendra à fournir un courant supérieur au courant normal; mais alors, la bobine S_1 étant également traversée par ce courant plus élevé, la valeur $f - S_1$ diminue et la batterie tend à décharger davantage.

De même, si la force électromotrice de la batterie est supérieure à sa valeur normale, la batterie tendra à se décharger trop rapidement; mais alors la réduction du courant dans S_1 s'y opposera.

Le système est donc absolument automatique. Le rhéostat R permet de faire varier l'excitation en dérivation f pour compenser les changements de force électromotrice de la batterie.

Ce système trouve son application dans les réseaux mixtes d'éclairage et de moteurs; les feeders d'éclairage sont reliés au réseau entre le survolteur et la génératrice; ils ne subissent ainsi aucune fluctuation. Les feeders qui peuvent subir des fluctuations sans inconvénient sont reliés au delà du survolteur.

Ce survolteur peut être employé avec les génératrices compound.

Le calcul du survolteur se fait de la façon suivante: Quand l'intensité est normale, il ne doit y avoir aucun courant dans la batterie, et la tension du survolteur doit être nulle.

N étant le nombre d'éléments, la tension normale est $2N$, et la tension maxima de la batterie chargée, $2,3N$. La tension due à l'excitation shunt ne doit pas être inférieure à:

$$2,3N - 2N = 0,3N.$$

Désignons par:

E_m , la tension maxima de la génératrice;

E_a , la tension de la batterie ;

V , la tension due à l'excitation shunt du survolteur ;

I_x , l'intensité du courant de la génératrice ;

R , la résistance de la batterie et de l'induit du survolteur ;

t_1 , le nombre de tours de la bobine S_1 ;

t_2 , le nombre de tours de la bobine S_2 ;

I_o , l'intensité du courant extérieur ;

K , la tension produite par ampère-tour d'excitation du survolteur ;

h , la chute de tension de la génératrice par ampère.

En prenant d'abord I_x comme intensité moyenne de la génératrice,

$$E_m - hI_x = E_o$$

est la tension normale aux bornes de la batterie et de son survolteur.

Si la génératrice est compoundée :

$$h = 0,$$

et, si elle est hypercompoundée, h est négatif, de sorte que l'on a :

$$E_m + hI_x = E_o.$$

Comme la tension du survolteur doit être nulle quand I_o est égal à l'intensité moyenne de la génératrice, on a :

$$K(t_1 + t_2) I_x = V,$$

d'où

$$t_1 + t_2 = \frac{V}{KI_x} \quad (16)$$

Quand l'intensité extérieure croît, la tension due aux bobines série doit dépasser celle de l'excitation shunt V d'une quantité égale à la perte en volts dans le circuit de la batterie. On doit donc avoir :

$$K(t_1 I_x + t_2 I_o) = V + R(I_o - I_x). \quad (17)$$

Comme I_x doit rester constant, l'accroissement de la force magnétomotrice série doit être donné exclusivement par la bobine S_2 , ce qui implique la condition :

$$t_2 = \frac{R}{K} \quad (18)$$

Ces équations permettent de calculer les trois enroulements.

L'excitation shunt étant prise sur la ligne, on a :

$$Kt_1 I_x + Kt_2 I_0 - V + E_a + RI_x - RI_0 - E_m + hI_x = 0, \quad (19)$$

d'où on déduit, en remplaçant Kt_2 par sa valeur R ,

$$I_x = \frac{V + E_m - E_a}{Kt_1 + R + h}, \quad (20)$$

équation qui montre bien que I_x est indépendant de l'intensité extérieure pour une valeur donnée de E_a .

Si, au contraire, l'excitation shunt est prise aux bornes de la batterie, V est alors variable et peut être exprimée par :

$$\frac{VE_a + VRI_0 - VRI_r}{E_n}, \quad (21)$$

en appelant E_n la valeur normale de la tension E_a .

L'équation (19) devient ainsi :

$$Kt_1 I_x + Kt_2 I_0 - \frac{VE_a}{E_n} - \frac{VRI_0}{E_n} + \frac{VRI_x}{E_a} + E_a + RI_x - RI_0 - E_m + hI_x = 0, \quad (22)$$

d'où

$$I_x = \frac{E_m - E_a + \frac{VE_a}{E_n} + \frac{VRI_0}{E_n}}{Kt_1 + R + h + \frac{VR}{E_n}} \quad (23)$$

qui montre que I_x varie avec I_0 ; mais il varie peu, car le facteur $\frac{VR}{E_n}$ est très faible. Quand la batterie est à l'état normal, on a $E_n = E_a$, et l'intensité I_x est alors :

$$I_x = \frac{V + \frac{VRI_0}{E_a}}{Kt_1 + R + h + \frac{VR}{E_a}}. \quad (24)$$

Dans la pratique, on munit très souvent ce type de survolteur d'un interrupteur permettant la mise en court-circuit des bobines S_1 et S_2 pour pouvoir effectuer la charge rapide au moyen de la seule excitation shunt.

Comme, en général, la puissance maxima de ce survolteur n'est

atteinte que rarement et pendant peu de temps, on ne compte que les 70 centièmes de la puissance calculée.

Dans le cas où les génératrices sont compound, la bobine S_1 est quelquefois insérée entre l'équilibreur et les barres-omnibus positives (fig. 546). La bobine, quoique n'étant pas traversée par le courant

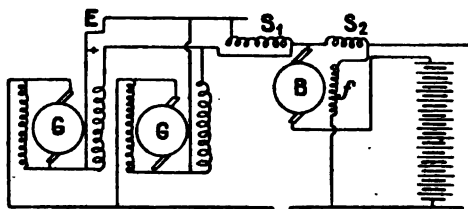


FIG. 546. — Survolteur différentiel et génératrices compound.

total de la génératrice, donne néanmoins une force électromotrice proportionnelle à ce courant, puisqu'elle est placée en parallèle avec les enroulements série de la génératrice. Dans le calcul de S_1 , il est alors néces-

saire de connaître la chute de tension des enroulements série. Ce mode de connexions est préférable lorsque le courant des génératrices est grand par rapport au courant maximum de la batterie ; il en résulte une diminution du diamètre du fil.

Le survolteur différentiel donne, en cas de surcharge, un courant instantané beaucoup moins élevé de la génératrice que le survolteur compound, à cause de la self-induction des bobines S_1 et S_2 , par lesquelles passe le courant total. L'avantage est moindre quand on emploie le montage de la figure 546, car il n'y a plus à considérer alors que la réactance de la bobine S_2 , qui est ordinairement beaucoup plus faible que celle de S_1 .

Dans les réseaux à basse tension, lorsque V est très petit et I , très grand, il peut être nécessaire d'employer des collecteurs doubles comme il a été dit pour le survolteur compound.

La figure 547 se rapporte au tableau de distribution avec survolteur différentiel. Ce tableau permet les différentes combinaisons suivantes :

- 1° La génératrice alimente directement le réseau, le survolteur étant hors de service ;
- 2° La génératrice alimente le réseau, la batterie étant en parallèle ;
- 3° Le survolteur et la batterie en série sont dérivés sur la ligne, les bobines d'excitation étant en service ;
- 4° Le survolteur est en série avec la batterie ; mais son enroulement série est mis en court-circuit et la batterie se charge.

e) *Survolteur à intensité constante*¹. — Le survolteur compound,

1. Lamar Lyndon, *loc. cit.*

ou différentiel, convient aux réseaux à longue ligne où la perte de charge est considérable. Il maintient alors la tension constante où il est branché, quelle que soit l'intensité extérieure. Quand la ligne est courte et la perte de charge faible, il vaut mieux souvent laisser baisser la force électromotrice en cas d'intensité extérieure trop élevée. Les démarrages de moteurs, causes de cette élévation d'intensité, prendront un courant plus faible si la tension diminue. C'est le cas des installations privées à départs et arrêts fréquents, comme par exemple les ascenseurs. Le survolteur à intensité constante est alors celui qui convient le mieux. La figure 548 indique ce genre de montage : G est la génératrice ; B, l'induit du survolteur ; E, la batterie ; S, l'excitation série ; f l'excitation shunt ; S_1 , l'interrupteur de mise en court-circuit de l'excitation série ; R, le rhéostat d'excitation shunt.

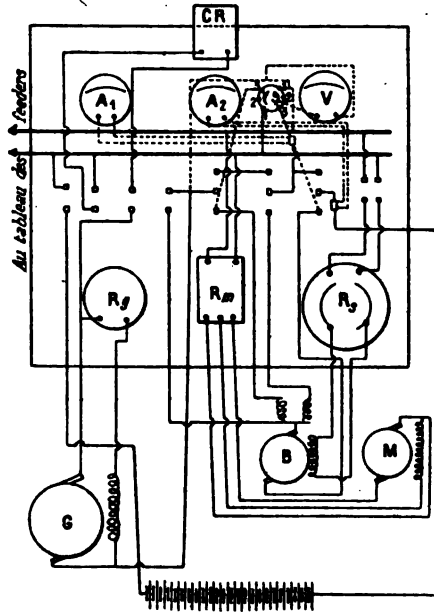


FIG. 547. — Tableau pour batterie et survolteur différentiel.

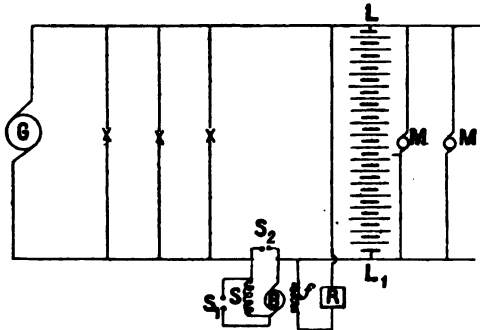


FIG. 548. — Survolteur à intensité constante.

La charge figurée à gauche est supposée fixe et nécessite une tension constante. Celle de droite, représentée par les moteurs M, M, est, au contraire, soumise à de grandes variations.

Le courant de ces moteurs passe entièrement dans l'induit et dans les bobines série du survolteur, qui n'a jamais à s'inverser. La tension appliquée aux moteurs dépasse celle de la charge fixe d'une quantité égale à la tension du survolteur.

L'excitation shunt produit une force électromotrice de même sens que celle de la génératrice; l'excitation série est opposée à celle-ci. Lorsque l'intensité dans les moteurs tend à augmenter, la génératrice tend à envoyer un courant plus élevé dans l'induit et dans l'excitation série du survolteur qui diminue de tension. Dans ces conditions, la génératrice fournit une intensité constante.

Le survolteur ne supporte ici que le courant soumis aux fluctuations et non le courant total, comme dans le cas des survolteurs série, compound et différentiel. Le survolteur à intensité constante est ainsi de moindres dimensions.

Appelons :

E_m , la tension maxima de la génératrice ;

E_o , la tension normale de la ligne à gauche du survolteur, du côté de la génératrice ;

E_n , la tension normale de la batterie ;

E_r , la tension de la batterie dans ses diverses conditions de charge ;

E_b , la tension du survolteur ;

V , la tension due à la bobine shunt pour la tension normale de la batterie ;

t , le nombre de tours de l'enroulement série ;

I_s , l'intensité du courant de la génératrice au réseau de moteurs ;

I_o , l'intensité du courant extérieur ;

R , la résistance de la batterie ;

r , la résistance de l'induit et de l'excitation série du survolteur ;

K , la tension par ampère-tour dans l'excitation du survolteur ;

N , le nombre d'éléments de la batterie ;

h , la chute de la tension de la génératrice par ampère.

La tension minima de la batterie doit être égale à celle de la génératrice, puisque la batterie doit pouvoir fonctionner, soit seule à certains moments pour assurer l'éclairage, soit directement en parallèle avec la génératrice, en mettant le survolteur en court-circuit par l'interrupteur S_2 . On doit donc avoir :

$$N = \frac{E_o}{1,8}$$

Le nombre d'éléments de réduction est :

$$N - \frac{E_0}{2,3} = \frac{E_0}{1,8} - \frac{E_0}{2,3} = 0,121E_0.$$

La tension maxima de la batterie est 2,5N ; sa tension moyenne, 2N. La tension due à l'enroulement shunt doit être prise égale à 2,5N - E₀.

Pour l'intensité extérieure normale et la batterie à son état moyen, la tension du survolteur est :

$$E_a - E_0 + rI_x \quad (25)$$

et la batterie reste au repos ; donc :

$$V - KtI_x = E_a - E_0 + rI_x, \quad (26)$$

et

$$t = \frac{V - E_a + E_0 - rI_x}{KI_x}, \quad (27)$$

ce qui détermine le nombre de tours t , la perméabilité étant supposée constante. Cette tension V correspondant à la tension normale E_a de la batterie deviendra pour la force électromotrice E_x :

$$\frac{VE_x - VRI_0 + VRI_x}{E_a}$$

L'équation (26) se transforme alors en :

$$\frac{VE_x - VRI_0 + VRI_x}{E_a} - KtI_x = E_x + R(I_x - I_0) - (E_0 - hI_x) + rI_x, \quad (28)$$

d'où

$$I_x = \frac{E_0 - E_x + \frac{VE_x}{E_a} + I_0 \left(R - \frac{VR}{E_a} \right)}{Kt + R + h + r - \frac{VR}{E_a}}. \quad (29)$$

Cette équation montre que l'intensité de la génératrice I_x varie avec l'intensité extérieure I_0 , la régulation étant d'autant meilleure que V est plus élevé.

Si l'enroulement shunt est branché en dérivation sur les barres-

omnibus de la génératrice, V reste constant, et l'équation (28) devient :

$$V - KtI_x = E_x + R(I_x - I_0) - (E_0 - hI_x) + rI_x, \quad (30)$$

d'où

$$I_x = \frac{E_0 - E_x + V + RI_0}{Kt + R + h + r}. \quad (31)$$

Dans ce cas, on voit que la régulation est moins bonne que dans le cas où l'enroulement shunt est branché aux bornes de la batterie.

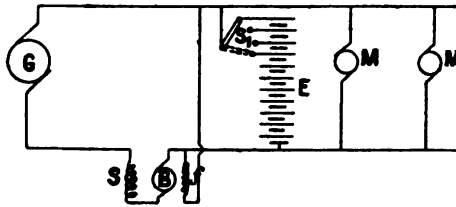


FIG. 549. — Disposition des éléments de réduction.

Le courant de la génératrice varie avec E_a ; mais on sait que cette valeur n'éprouve pas de variation subite. Elle ne varie que très peu

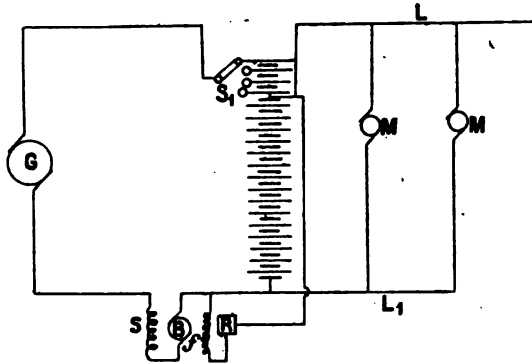


FIG. 550. — Disposition des éléments de réduction.

si la batterie est employée pour la régulation. Mais, si elle sert à alimenter pendant les heures de faible débit, ou si elle aide la génératrice à supporter la pointe, elle varie de 2,5N à 1,8N, et on doit agir sur le rhéostat pour le réglage.

Les éléments de réduction peuvent être disposés comme l'indiquent les figures 549 et 550. Dans la première, tous les éléments sont en série quand le réducteur est sur le dernier élément. Lorsque la

batterie doit alimenter seule le réseau, le réducteur doit être manœuvré de façon à mettre en série le nombre d'éléments correspondant à la tension normale du côté génératrice. La variation de

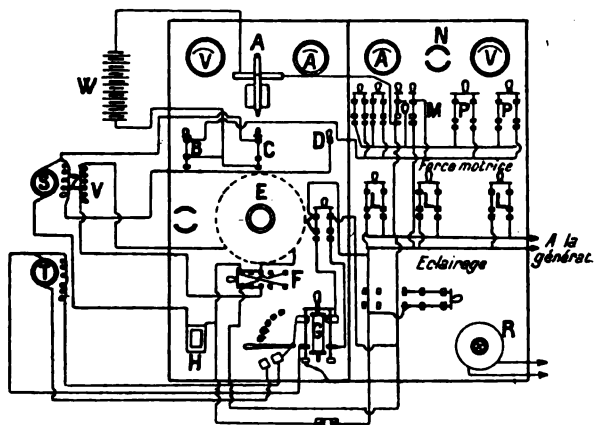


FIG. 551. — Tableau pour batterie et survolteur à intensité constante.

tension du côté des moteurs est alors de $2,5N$ à $1,8N$. La disposition de la figure 550 est préférable; il n'y a que le corps de batterie

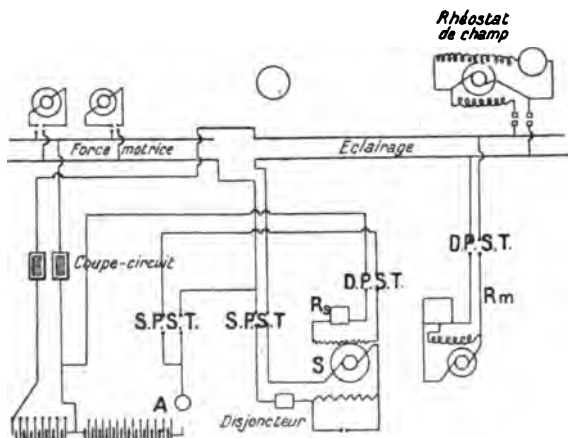


FIG. 552. — Tableau pour batterie et survolteur à intensité constante.

branché sur les moteurs; la batterie est reliée au côté génératrice par le réducteur S_1 . Comme il y a moins d'éléments en série sur les moteurs, la tension de ceux-ci est moindre, ainsi que la fluctuation maxima. Dans ce dernier cas, si on veut alimenter l'éclairage et les

moteurs par la génératrice seule, il faut avoir soin d'isoler la batterie du réseau pour ne pas mettre en court-circuit les éléments de réduction. On relie alors les deux barres-omnibus par un interrupteur à fiches et l'interrupteur S_2 (fig. 548).

Les connexions d'un tableau, dans le cas d'une installation d'éclairage et d'ascenseurs avec génératrice, batterie et survolteur à courant constant, sont représentées par la figure 531, dans laquelle on n'a pas tracé les connexions des ampèremètres et voltmètres pour ne pas compliquer. Un voltmètre est relié aux barres du réseau d'éclairage. L'autre, muni du commutateur N , permet de prendre la tension totale de la génératrice et du survolteur.

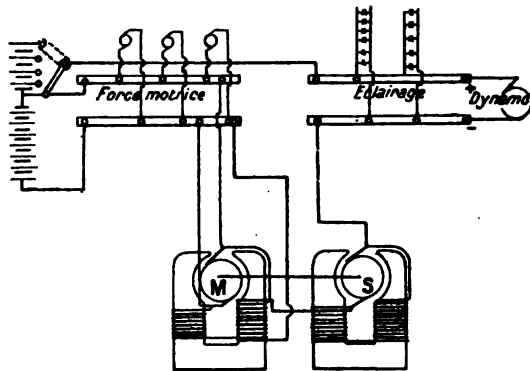


FIG. 533. — Survolteur à vitesse variable.

A est un disjoncteur à maximum; H, un disjoncteur à minimum; G, un dispositif de démarrage des moteurs; F, un interrupteur d'excitation permettant d'inverser l'enroulement shunt du survolteur; V est l'enroulement shunt du survolteur; Z, son enroulement série, et S, son induit; T est le moteur qui commande ce survolteur; E et R sont les rhéostats d'excitation shunt du survolteur et de la génératrice.

En fonctionnement normal, les interrupteurs C et M sont ouverts; les autres restent fermés. C met en court-circuit l'enroulement série du survolteur; M isole ce survolteur en reliant entre elles les barres des moteurs et de l'éclairage.

Dans le cas de la disposition indiquée en figure 530, le tableau peut être représenté schématiquement par la figure 532.

Le survolteur à courant constant peut être employé avec toutes les génératrices. Le facteur h variera dans les différents cas; nul dans

le cas d'une génératrice à tension constante, il deviendra négatif si la machine est hypercompoundée.

f) *Survolteur à vitesse variable.* — Lamar Lyndon a décrit un survolteur dont la tension varie par suite de variations de vitesse. La figure 553 montre la disposition employée : M est le moteur de commande du survolteur ; son excitation shunt est reliée aux bornes de la batterie ; le survolteur est également à excitation shunt.

Le courant part de la génératrice, traverse le survolteur qui élève la tension, puis passe dans l'enroulement série du moteur de commande pour aller aux barres des moteurs. La batterie est placée en dérivation sur ces barres. L'excitation série du moteur est dans le même sens que l'excitation shunt.

Dans les conditions normales, la tension totale de la génératrice et du survolteur suffit juste pour envoyer le courant exigé par le réseau, et la batterie reste au repos.

Si l'intensité extérieure vient à croître, l'excitation série du moteur M va tendre à augmenter ; par suite, la vitesse de ce moteur va tendre à diminuer, et avec elle diminuera la force électromotrice du survolteur. Une des causes de cette diminution est la tendance du moteur à agir comme générateur. Cette cause est très importante, car tandis que le changement de vitesse exige un temps appréciable, l'augmentation du champ du moteur se fait instantanément dès que l'intensité extérieure augmente, et le moteur devient pour un instant générateur, aidant ainsi la génératrice principale et produisant un courant proportionnel à l'augmentation de l'intensité extérieure.

Une faible variation de vitesse donne une variation notable de la force électromotrice du survolteur, celle-ci variant à peu près proportionnellement au carré de celle-là. En effet, en outre du changement de vitesse, il se produit une variation d'excitation shunt, qui agit dans le même sens pour faire varier la force électromotrice.

Sur l'emploi des batteries-tampon avec les commutatrices. — Depuis plusieurs années, le cas se présente assez fréquemment de stations centrales de tramways qui sont, en réalité, des sous-stations de transformation. Recevant du courant alternatif à haute tension, elles le transforment en courant continu de 500 à 600 volts à l'aide de commutatrices. Pour celles-ci le problème se pose, tout comme pour les génératrices à courant continu, de la régularisation de la charge. On ne peut songer ici à disposer une batterie-tampon

en parallèle avec la commutatrice; cette batterie n'aurait en effet aucune action, puisqu'une commutatrice, n'ayant pas de réaction d'induit, possède une caractéristique horizontale : sa tension ne varie pas en fonction de l'intensité.

Dans ce cas, la batterie-tampon doit être complétée par un survolteur. *A priori*, l'emploi du survolteur différentiel tel qu'il est représenté en figure 544 peut paraître parfait. M. J. Pagliano¹ a montré qu'il n'en est pas ainsi. Le fonctionnement avec le dispositif Pirani devient,

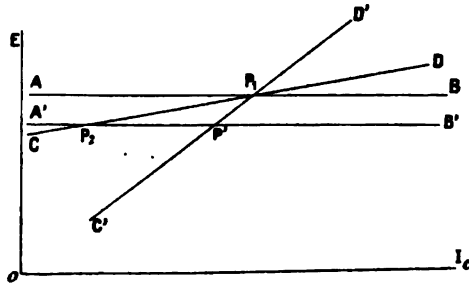


FIG. 554. — Méthode graphique Fabry.

en effet, instable, lorsqu'on remplace la génératrice par une commutatrice. Avec une génératrice shunt, le régime est stable, car, si le débit de cette génératrice descend au-dessous de la valeur normale, la tension à ses bornes augmente de manière à rétablir l'équilibre. Dans le cas de la commutatrice, le courant débité est bien indépendant du courant total si le réglage est parfait; mais il suffit de très petites variations, indépendantes du courant total, telles que variations de vitesse, d'excitation des alternateurs de l'usine, etc., pour faire passer tout le débit de la commutatrice à la génératrice ou *vice versa*. C'est bien ce que l'on a vérifié en pratique, aux tramways de Marseille notamment, où cette disposition a été essayée. Il ne faut pas oublier que le circuit commutatrice, batterie-survolteur a peu de résistance et pas de réaction d'induit, de sorte qu'une faible force électromotrice y fait naître des courants intenses.

Au contraire, le montage Entz, représenté en figure 543, donne toute stabilité grâce à la présence de l'enroulement supplémentaire S_1 , dont nous avons expliqué le rôle. Il est facile d'ailleurs de s'expliquer ce rôle par la méthode graphique indiquée par M. Fabry et représentée en figure 554. AB est la caractéristique de la commutatrice, CD la

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXXVI, p. 321; 29 août 1903.

variation de tension du groupe batterie-survolteur en fonction de l'intensité I_c de la commutatrice, en supposant supprimé l'enroulement série-commutatrice S_1 . Cette courbe monte légèrement, car, l'intensité I_c du réseau étant supposée constante, lorsque I_c diminue, le courant $I_c - I_c$ de la batterie augmente et la tension baisse un peu par suite de la petite résistance de la batterie. Le point de rencontre P_1 de ces deux lignes se rapporte au fonctionnement normal. Si la caractéristique AB de la commutatrice devient A'B' par suite d'une des circonstances examinées plus haut et indépendantes du courant total, le point de rencontre P_2 s'éloigne considérablement, et la répartition de la charge entre la batterie et la commutatrice est profondément modifiée. Si, au contraire, l'enroulement S_1 est disposé, la courbe CD devient C'D' beaucoup plus inclinée, de sorte que la stabilité est augmentée.

En pratique, le dispositif Entz appliqué aux tramways de Marseille a donné des résultats tout à fait satisfaisants, et l'intensité de la commutatrice est presque rigoureusement constante (270 ampères), tandis que l'intensité du réseau est extrêmement variable (230 à 430 ampères).

La Compagnie l'Industrie électrique de Genève a également créé un groupe survolteur-dévolteur¹, dont l'induit est placé dans le circuit de la batterie-tampon, et qui permet de maintenir constante l'intensité de la commutatrice, quelle que soit l'intensité du réseau.

A cet effet, l'inducteur de ce survolteur porte un double enroulement, l'un à fil fin, pris en dérivation aux bornes de la batterie et sur lequel agit le régulateur automatique à dé clic précédemment décrit; l'autre enroulement est à gros fil et parcouru par le courant total dont l'effet instantané est de survolter ou de dévolter la batterie suivant le sens de la variation d'intensité extérieure. Ce dernier enroulement effectue donc le réglage instantané, et le régulateur automatique, dont la course se trouve réduite, n'a plus qu'un travail d'ajustage à opérer. L'appareil de mesure du régulateur est ici wattmétrique et non voltmétrique, comme il a été décrit, parce que la commutatrice possède une tension invariable avec le régime et qu'il s'agit de maintenir constante sa puissance, et par suite son intensité. Le système inducteur de cet appareil de mesure est excité par une dérivation prise sur les barres du tableau; son système induit mobile est parcouru par le courant total de la commutatrice ou, ce qui

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXIX, p. 440; 21 décembre 1901.

est plus simple comme construction, par une dérivation de ce courant prise aux bornes d'une résistance fixe.

Ces groupes survolteurs avec batteries-tampon sont employés notamment dans les sous-stations de la ligne Porto-Ceresio à Milan de la Société italienne des chemins de fer de la Méditerranée, ainsi que dans la sous-station pour éclairage et tramways de Santa Radegonda, de la Société générale italienne Edison, à Milan.

CHAPITRE IV

BATTERIES TRANSPORTABLES. — BATTERIES DE TRAMWAYS

Ces batteries, destinées à être transportées, se distinguent des batteries à poste fixe par deux qualités dominantes : la légèreté et le faible encombrement. On sait que les grandes capacités spécifiques (massique ou volumique) ne sont obtenues qu'en sacrifiant sur la durée des plaques ; aussi les éléments transportables donnent-ils lieu à des frais d'entretien supérieurs à ceux des éléments à poste fixe. C'est pour cette raison que l'on n'a pas intérêt à choisir dans tous les cas les batteries les plus légères. Lorsque la chose est possible, il vaut mieux choisir des éléments à moindre capacité spécifique, mais à durée plus grande.

A ce point de vue, en ce qui concerne les batteries destinées à la traction électrique, nous aurons à distinguer ici les batteries pour tramways, chemins de fer, bateaux et les batteries pour voitures automobiles. Nous examinerons spécialement aussi les batteries pour éclairage des véhicules (trains, voitures, etc.) ainsi que les batteries pour inflammation des moteurs à explosion et enfin certaines applications diverses des éléments transportables.

La traction par accumulateurs comparée aux autres systèmes. — Sans vouloir entrer dans les détails de la traction électrique, qui fait l'objet de nombreux traités spéciaux, nous croyons utile de donner ici quelques considérations relatives à l'emploi des batteries d'accumulateurs.

Les batteries d'accumulateurs ont été les premières sources auxquelles les tramways électriques de Paris ont demandé leur énergie. Depuis, de nombreux systèmes sont entrés en concurrence : fil aérien, caniveau, contact superficiel. De tous ces systèmes, celui à fil aérien est sans conteste le plus économique dans la plupart des cas. Cepen-

dant, comme ce système n'est pas possible dans certains parcours des grandes villes, la traction par accumulateurs reste souvent la plus avantageuse à employer parmi les différents autres systèmes. Aussi voit-on fonctionner encore un nombre assez important de lignes à accumulateurs dans les grandes villes.

C'est que les frais de premier établissement sont moins élevés que pour le contact superficiel et surtout le caniveau; d'autre part, une fraction notable du capital engagé se retrouve sous forme de vieux plomb. Au point de vue de l'entretien proprement dit, il est vrai que le contact superficiel et surtout le caniveau peuvent être supérieurs au système par accumulateurs; mais, si on tient compte des dépenses d'amortissement et d'intérêts, ce dernier système peut l'emporter dans bien des cas. Ajoutons que la traction par accumulateurs ne demande aucune modification de la voie, qu'elle ne nécessite pas les nombreux travaux de viabilité imposés par l'installation ou l'entretien des deux autres systèmes, travaux qui sont une entrave à la circulation générale et rendent quelquefois très difficile l'exploitation de la ligne, dans le cas de l'entretien. En ce qui concerne l'exploitation, les voitures à accumulateurs étant absolument indépendantes donnent une plus grande sécurité, un accident à l'usine n'ayant aucune répercussion sur le trafic. La puissance demandée à l'usine pour la charge des batteries étant très régulière, et plus faible que dans les autres systèmes (les accumulateurs pouvant se charger également la nuit), il en résulte souvent une économie d'installation et d'exploitation de l'usine.

Lorsqu'il s'agit de lignes à faible trafic, les accumulateurs peuvent même être préférés au trolley au point de vue économique. On a remarqué à Hanovre¹, où l'exploitation par accumulateurs, ou plutôt l'exploitation mixte, trolley-accumulateurs, a succédé à l'exploitation par trolley, que les dépenses en combustible par kilomètre-voiture étaient les mêmes dans les deux cas. En effet, si, d'une part, la voiture à accumulateurs consomme plus d'énergie électrique (680 w.-h. par voiture-kilomètre) que la voiture à trolley (420 à 440 w.-h. par voiture-kilomètre), par suite du poids supplémentaire de la batterie et du rendement de celle-ci, d'un autre côté, l'usine fonctionnant dans de bien meilleures conditions de rendement avec les accumulateurs, 1 kilogramme de houille produit 600 à 650 watts-heures dans ce cas, tandis qu'il ne fournit que 425 watts-heures dans

1. *L'Industrie électrique*, t. VI, p. 160; 25 avril 1897.

le cas du trolley. Il en résulte que la dépense de houille par voiture-kilomètre reste sensiblement la même dans les deux cas.

Si on examine les frais d'installation, le prix du kilomètre de réseau aérien revient, d'après Uppenborn, à 18.500 francs pour voie simple et à 27.000 francs pour voie double. Comme une batterie revient à 3.750 francs (les voitures d'Hanovre pesaient à vide 9,4 tonnes, dont 2,9 tonnes de batterie), il en résulte que, pour un même capital engagé, on peut installer par kilomètre 3 batteries pour une voie simple et 7 pour une voie double.

Les dépenses d'entretien de la ligne aérienne peuvent s'évaluer à 3 0/0 d'entretien et de surveillance par kilomètre et par an, 6 0/0 d'intérêt et 3 0/0 d'amortissement. En tout 13 0/0. Pour la voie simple, la dépense annuelle est de 2.405 francs; elle monte à 3.500 francs pour le kilomètre de voie double. Dans le cas de la batterie, les dépenses d'entretien s'élèvent à 30 0/0 par batterie et par an, et celles d'entretien et d'amortissement à 8 0/0. Ces 38 0/0 représentent 1.500 francs par batterie et par an.

On voit donc qu'en tolérant les mêmes dépenses d'entretien pour l'exploitation à accumulateurs que pour celle à trolley, il est possible de faire rouler 1,6 voiture à accumulateurs (soit 0,8 dans chaque sens) par kilomètre de voie simple, et 2,25 voitures (soit 1,13 dans chaque sens) par kilomètre de voie double.

Ces chiffres montrent que, dans le cas examiné ici, à la vitesse de 12 kilomètres à l'heure, l'exploitation par accumulateurs, d'autant plus avantageuse que les départs sont moins fréquents, donnera les mêmes frais d'entretien que l'exploitation par trolley pour des intervalles de 6,52 minutes entre chaque voiture de même direction dans le cas de la voie simple et pour des intervalles de 4,5 minutes dans le cas de la voie double.

Les chiffres donnés ici ne sont évidemment pas absolus; mais l'étude de ce cas particulier montre bien que la traction par accumulateurs est d'autant plus avantageuse que le trafic est faible.

Calcul d'une batterie de tramway. — Étant donné un tramway de masse totale M non compris la batterie, le problème se pose de déterminer la masse x de batterie capable de faire parcourir à ce tramway un trajet aller et retour dont on connaît le profil.

On commence par calculer le travail total nécessité par le trajet d'une voiture qui aurait une masse totale (batterie comprise) de 1 tonne. Dans le trajet total, il y a à considérer, au point de vue des

résistances à la traction, les parties en palier, celles en rampe ou en pente, les courbes et les démarrages. En palier, on a pour le travail t relatif à un parcours de l mètres :

$$t = \frac{9,81f \cdot l}{3600} \text{ watts-heures,}$$

en appelant f le coefficient de traction, exprimé en kilogrammes par tonne. On prend en général comme valeurs de ce coefficient les valeurs suivantes, variables avec la nature de la voie :

NATURE DE LA VOIE	COEFFICIENT DE TRACTION EN KILOG. PAR TONNE	
	VOITURE AUTOMOTRICE	VOITURE REMORQUÉE
Rails saillants (Vignole).....	9	5
— à ornière (Marsillon) ..	13	8
— à gorge (Broca).....	14	9

Pour une déclivité égale à h exprimée en millimètres par mètre, il faudra ajouter au travail précédent

$$\pm \frac{9,81hl}{3600} \text{ watts-heures}$$

selon qu'il s'agira d'une rampe ou d'une pente. Le travail total dans ce cas devient :

$$t = \frac{9,81l}{3600} (f \pm h) \text{ watts-heures.}$$

Dans les parties en courbes, il y a en outre à ajouter à $f + h$ dans la formule précédente un effort supplémentaire variable avec le rayon de courbure, la largeur de la voie, la nature du truck de la voiture. Cet effort supplémentaire k peut prendre les valeurs suivantes¹, relatives à la voie de 1^m,44 de largeur :

Rayon de courbure en mètres	k en kilogrammes par tonne	
200	4	d'après Desdouts, avec rails Vignole.
150 à 140	6	—
14	16,5	d'après Perret.
7	25	—

1. Aucamus et Galine, *Tramways et Automobiles*, p. 6.

L'énergie totale dépensée sur un parcours de longueur l possédant une déclivité et un rayon de courbure connus sera :

$$t = \frac{9,81l}{3600} (f \pm h + k).$$

Il est à remarquer que, sauf le cas très rarement employé où il y a récupération, on ne devra jamais faire intervenir une valeur de t négative, même dans le cas où, en pente, on aurait :

$$h > f + k.$$

Dans ce cas, en effet, la descente se fait en freinant, de sorte que l'on doit considérer comme nulles toutes les valeurs particulières de t que le calcul indiquerait négatives.

Après avoir établi les valeurs de t pour chaque tronçon de la ligne, la dépense totale d'énergie relative à une masse totale de une tonne sera :

$$T = \Sigma t.$$

Mais il y aura en outre à tenir compte des démarrages. Chaque démarrage absorbe une énergie égale :

$$t' = \frac{1000v^2}{2 \cdot 3600} \text{ watts-heures}$$

par tonne, v étant la vitesse exprimée en mètres par seconde.

Si donc le parcours comporte un nombre n de démarrages, l'énergie totale deviendra :

$$T + nt' = K$$

par tonne, et on aura par conséquent :

$$\frac{1}{p} (M + x) K = 1000xe,$$

en appelant e l'énergie massique exprimée en watts-heures par kilogramme d'élément (poids total) pour le type d'accumulateurs que l'on a choisi et pour un régime correspondant au temps total de la décharge sur le parcours aller et retour. Cette valeur e est connue; c'est une caractéristique du type d'élément. De cette équation, on déduit la masse x en tonnes de la batterie, tous les autres termes étant

connus. ρ est le rendement des moteurs, engrenages compris, qu'on peut prendre égal à 0,75 environ.

En pratique, on ne calcule quelquefois que la dépense afférente au profil, et on multiplie par un coefficient d'environ 1,25 pour tenir compte des courbes et des démarrages.

Lorsqu'il s'agit d'un avant-projet, on se contente souvent d'appliquer la valeur moyenne de la consommation par tonne-kilomètre. Les nombreuses expériences faites sur différents réseaux ont montré que cette valeur est voisine de 50 watts-heures par tonne-kilomètre (avec variations de 40 à 60 selon le profil plus ou moins accidenté, l'état et la nature des rails et des voitures). La masse totale de la batterie se détermine d'après l'équation

$$50 (M + x) L = 1000xe,$$

dans laquelle L représente le parcours total en kilomètres.

Lorsqu'on connaît x , on détermine la masse d'un élément et, par suite, le type de celui-ci, en divisant par le nombre N d'éléments. Pour une tension moyenne U à la décharge, on devra prendre :

$$N = \frac{U}{1,9} \text{ environ.}$$

Il est à remarquer qu'en pratique il convient de prendre des éléments de capacité notablement supérieure à celle exigée par un voyage aller et retour. C'est qu'il est bon de prévoir en effet soit une consommation plus élevée que la moyenne (mauvais état de la voie, neige, etc.), soit une diminution de la capacité de la batterie.

Sur le montage des batteries de tramways. — En général, le poids et l'encombrement dont on peut disposer sont suffisants pour permettre le choix de plaques assez robustes. On dépasse rarement pour celles-ci la capacité massique 10 à 12 ampères-heures par kilogramme de plaques dans le cas des éléments à charge lente, et 4 à 6 ampères-heures par kilogramme de plaques pour les éléments à charge rapide.

Les plaques sont montées dans des bacs en ébonite qui souvent portent sur deux de leurs côtés des nervures permettant l'écartement des bacs voisins et sur leur fond des pieds en caoutchouc souple qui donnent de l'élasticité et évitent des ruptures en cas de secousses.

Les plaques de même polarité sont soudées entre elles, ce qui est

la meilleure disposition ; cependant, dans certains cas où la batterie est toujours facilement accessible, on réunit les plaques par des boulons.

Les connexions d'élément à élément sont des barrettes de plomb soudées, dont la section doit être assez forte à cause des hautes intensités aux démarrages. Dans le cas où les plaques sont boulonnées, on réunit les éléments par des bandes de cuivre serrées sur les boulons.

Les éléments peuvent être placés soit sous les banquettes, soit dans une caisse unique placée sous la voiture entre les deux essieux. Le premier procédé a l'inconvénient de nécessiter une manutention plus considérable des différentes caisses de la batterie. La figure 555 représente la disposition qui a été employée au début (1892) sur les tramways de Saint-Denis-Madeleine, Saint-Denis-Opéra et Saint-Denis-Neuilly. Les éléments du type T. E. M., au nombre de 108, sont répartis dans douze caisses en bois, six pour chaque côté de la voiture. Les 9 éléments d'une caisse sont groupés en tension et les pôles des petites batteries ainsi formées aboutissent chacun à une bande de cuivre fixée sur l'une des parois latérales de la caisse. Dans la voiture, des lames de laiton sont montées à ressort sur des supports en bois. En introduisant les caisses entre ces lames sur lesquelles frottent les bandes de cuivre, on établit automatiquement la mise en tension de toutes les caisses.

Quand une voiture rentre au dépôt pour échanger sa batterie déchargée contre une autre, sept wagonnets roulant sur des voies Decauville sont rangés de chaque côté de la voiture ; six supportent les caisses d'accumulateurs fraîchement chargés, le septième est vide.

On fait glisser la première caisse de la batterie contenue dans la voiture sur ce dernier wagonnet, et on l'emène sur le banc de charge. La première caisse chargée est introduite dans le compartiment libre de la voiture ; le wagonnet qui devient libre reçoit la deuxième caisse de la batterie déchargée qui est emmenée sur le banc de charge, et ainsi de suite. La plate-forme des wagonnets est mobile au moyen d'une vis et d'un volant, de façon à pouvoir être amenée exactement au niveau soit du banc de charge, soit de la voiture.

Quand la place est suffisante, on peut disposer les bancs de charge le long des voies et éviter ainsi la double manutention précédente.

Cependant, si l'inconvénient de l'immobilisation des voitures

n'existe pas par suite de la rapidité de la manœuvre qui peut être faite en cinq minutes, il n'en est pas moins vrai que ce système

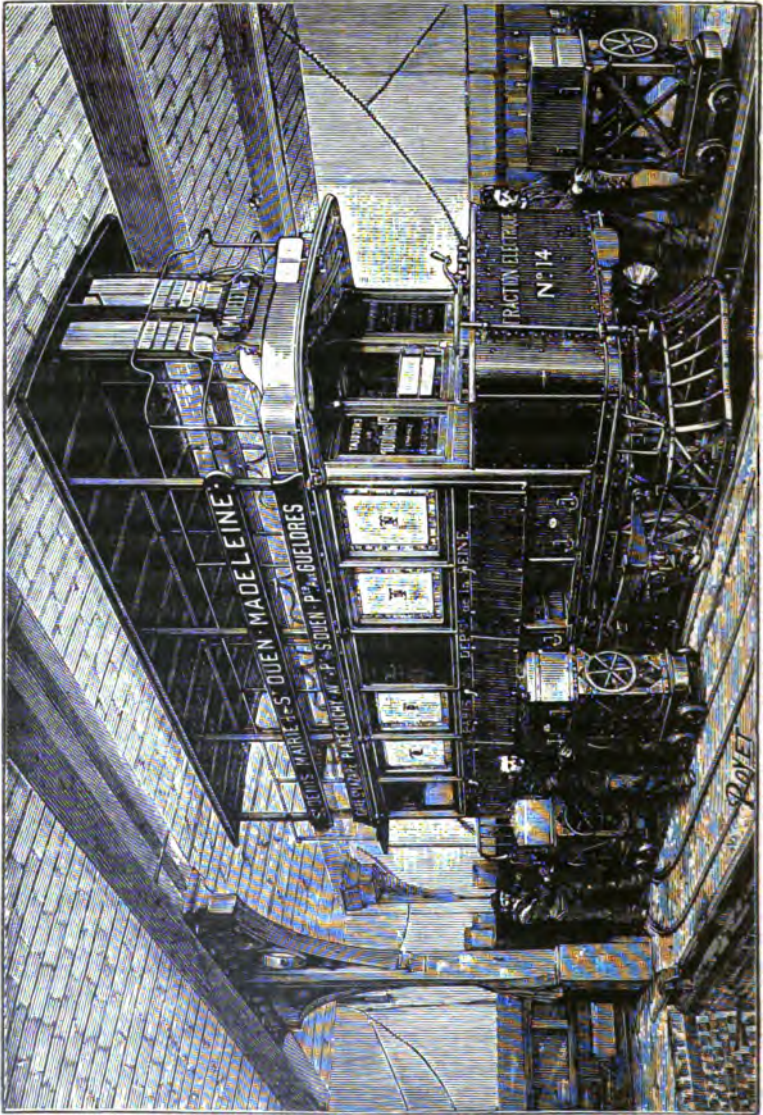


FIG. 533. — Tramway à accumulateurs logés sous les banquettes.

accroit sensiblement, par les frais de manutention, les dépenses totales d'exploitation.

Lorsqu'il s'agit de batteries à charge rapide et qu'on laisse sous la voiture pendant cette opération, cet inconvénient n'existe plus ; mais alors survient un inconvénient d'un autre ordre : les voyageurs sont incommodés par les dégagements gazeux avec entraînement d'acide, produits pendant la charge, ainsi que par la chaleur qui peut résulter de cette charge.

On évite ces inconvénients et on rend la manutention beaucoup plus simple en séparant complètement la batterie de la voiture et en logeant tous les éléments dans une caisse spéciale suspendue sous la voiture entre les deux essieux. Cette caisse est en bois ; elle est consolidée par un ensemble de ferrures.

On dispose quelquefois la batterie en deux caisses, l'une suspendue à l'avant et l'autre à l'arrière de la voiture ; mais la caisse unique est préférable. La manutention se fait mécaniquement à l'aide d'un monte-charge hydraulique ou électrique.

La figure 356, qui se rapporte aux tramways de la Compagnie des Chemins de fer nogentais ¹, montre la disposition employée. La caisse disposée sous la voiture, entre les deux essieux, renferme ici 210 éléments Union de 18 kilogrammes, répartis en six compartiments.

Ces tramways sont à traction mixte, trolley hors Paris et accumulateurs dans Paris.

Quel que soit le mode de montage employé, il est extrêmement important d'assurer un bon isolement des éléments ; cette précaution est d'autant plus recommandable que les batteries sont à plus haute tension et qu'elles chargent plus rapidement et sur la voiture même. Pour les batteries à charge rapide fonctionnant entre 500 et 600 volts (pendant la charge), si l'isolement est insuffisant, il peut en résulter des dangers d'incendie et même d'explosion. Pour assurer un isolement aussi élevé que possible, il faut d'abord choisir de bons bacs suffisamment épais ; on évite ainsi les fuites ou les suintements avec leurs fâcheuses conséquences. Comme il faut cependant prévoir le cas d'une fuite accidentelle ou d'un renversement d'acide (tamponnement de la voiture, par exemple), il est bon de prévoir un écoulement aussi rapide que possible de l'acide renversé. Les caisses en bois doivent, en outre, être garanties contre l'action de l'acide par une couche assez épaisse de matière inattaquable à l'acide.

Afin d'éviter des dérivations dangereuses entre des éléments

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXX, p. 133 ; 25 juillet 1902.

soumis à des potentiels très différents et toujours plus ou moins imbibés d'acide extérieurement par suite du dégagement pendant la

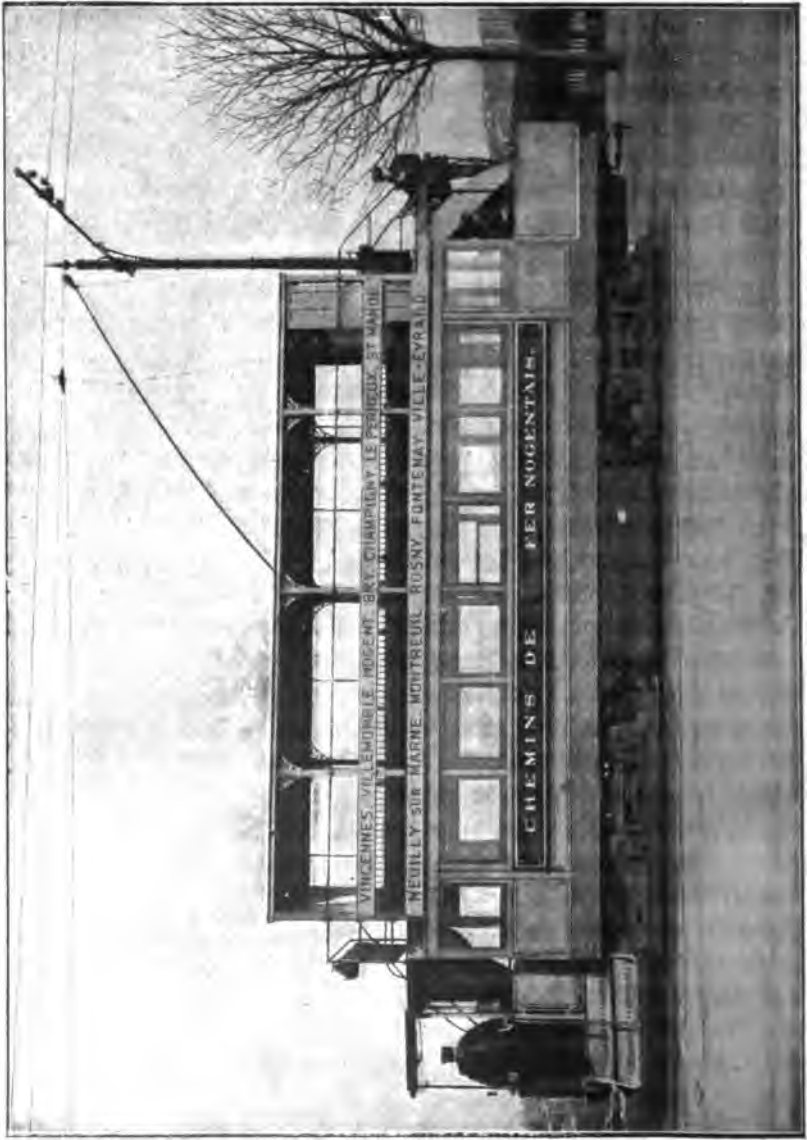


FIG. 536. — Tramway à accumulateurs logés dans une caisse unique suspendue entre les deux essieux.

charge, on doit sectionner autant que possible la batterie et grouper les éléments dans un certain nombre de petites caisses montées en

tension et isolées entre elles en même temps qu'elles sont isolées de la grande caisse.

Dans les petites caisses, le groupement des éléments doit se faire en éloignant le plus possible les éléments portés à des potentiels différents et en écartant, soit à l'aide de lames isolantes, soit par les nervures que possèdent les bacs, les différentes rangées de ceux-ci. Au fond, il faut également isoler les bacs des petites caisses.

Sur l'entretien des batteries de tramways. — Lorsque les batteries sont à charge lente effectuée en usine, leur entretien se fait dans les mêmes conditions que l'entretien des batteries à poste fixe. Comme il est possible de mesurer les différences de potentiel de chaque élément, on reconnaît facilement les éléments défectueux, que l'on visite librement après les avoir remplacés par des éléments toujours préparés d'avance et en bon état.

Quand la charge a lieu sur la voiture même, il est indispensable d'examiner périodiquement les différentes batteries à la fin du service, pendant la nuit. Ces visites doivent être fréquentes (en été au moins tous les deux jours et quelquefois même tous les jours) pour compenser les pertes de liquide, d'autant plus grandes que la température est plus élevée. Pendant ces visites, on mesure la tension individuelle des éléments, et une pratique assez recommandable consiste à ramener au dépôt les batteries à visiter dans leur état fin décharge; au besoin, on décharge quelques instants la batterie après sa sortie de la voiture, et on trouve ainsi au voltmètre les éléments défectueux que l'on remplace immédiatement.

Indépendamment des éléments qui sont ainsi visités prématurément par suite de circonstances accidentelles, il y a lieu d'effectuer de temps en temps un démontage et un remontage de la batterie. Cette opération, qui doit être faite en général tous les 3.000 à 6.000 kilomètres-voitures (selon les conditions d'exploitation et le type des batteries), a pour but principal d'enlever le dépôt de matière active qui, atteignant la partie inférieure des plaques ou formant pont entre deux électrodes voisines, viendrait occasionner des courts-circuits. En pratique, on est averti de la nécessité de cette opération lorsque la batterie commence à chauffer et prend pendant la charge une intensité supérieure à l'intensité normale, accidents dus à la présence des courts-circuits.

Lorsque les plaques ne possèdent plus la capacité suffisante, elles doivent être remplacées.

La durée des plaques s'exprime ici en nombre total de kilomètres-voitures effectués avant le remplacement. Cette durée est variable avec le type d'élément, le poids relatif de batterie par rapport à la voiture et les conditions d'exploitation. Elle est comprise le plus généralement entre 10.000 et 30.000 kilomètres-voitures pour les plaques positives, les plus importantes à considérer. Les plaques négatives à oxyde rapporté peuvent donner plus de 100.000 kilomètres-voitures, à condition de les réempâter lorsqu'elles n'ont plus la capacité.

La vérification de l'isolement doit être aussi exécutée périodiquement; on découvre facilement les points faibles par les mêmes méthodes que celles indiquées à propos des batteries à poste fixe. On peut trouver ainsi un bac qui fuit, un isolateur malpropre, un câble de groupement de caisse insuffisamment isolé, etc.

Dans une installation de tramways, il importe de prévoir une réserve d'un nombre suffisant de batteries pour permettre d'assurer l'entretien dans les conditions qui viennent d'être indiquées. Les batteries qui subissent un démontage et un remontage sont en effet immobilisées pendant un jour au moins, et le plus souvent pendant deux ou trois jours, s'il y a lieu de désulfater les plaques.

Comme frais d'entretien pour les batteries de tramways, on compte en général, selon le type d'accumulateurs et le genre d'exploitation, de 7 à 12 centimes par kilomètre-voiture (pour une voiture de 16 à 18 tonnes, à 50 personnes).

Différents modes d'utilisation des batteries de tramways. — a) *Batteries à charge lente.* — Au début de la traction par accumulateurs, on a cherché à obtenir, pour un poids donné de batterie, un parcours total aussi grand que possible pour une décharge. Après avoir effectué un certain nombre de trajets aller et retour sur la ligne, la voiture ramenait au dépôt sa batterie épuisée et repartait avec une autre batterie fraîchement chargée. Les tramways de Saint-Denis-Madeleine, Saint-Denis-Opéra et Saint-Denis-Neuilly ont ainsi fonctionné au début. Voici quelles étaient les principales constantes relatives aux accumulateurs du type T. E. M. ¹:

Nombre d'éléments.....	108
Nombre de plaques par élément.....	11

1. J. Sarcia, *Conférence à la Société des Électriciens*, 3 avril 1895.

Hauteur des plaques, en millim.....	200
Largeur —	200
Épaisseur — positives.....	8
— — négatives....	6
Poids des plaques, en kilogrammes.....	18
Capacité, en ampères-heures	230
Rendement, en énergie.....	0,70
Débit moyen, en ampères.....	35
— maximum, en ampères.....	100 à 120
Parcours total sur rails Broca, en kilomètres.	60
— — Vignole, —	120
Durée des plaques négatives, en km-voitures.	150.000
— positives —	14.000

Le poids total des voitures en ordre de route était de 14 tonnes, dont 3 tonnes de batterie et 3,5 tonnes de voyageurs (50 places).

Comme on le voit, la capacité massique des éléments employés est assez élevée; elle atteint près de 13 ampères-heures par kilogramme de plaques.

Cette capacité permettait d'effectuer quatre à six tours suivant la ligne (Opéra ou Madeleine). La batterie déchargée était descendue de la voiture par la manœuvre indiquée précédemment, puis on la chargeait à potentiel constant sous 260 volts. La charge était arrêtée lorsque la batterie avait reçu ce qu'elle avait débité (d'après des essais préliminaires), avec une augmentation correspondante au rendement en quantité des accumulateurs: 0,83. Elle durait en moyenne six heures, et le rendement en énergie de la batterie atteignait 0,70.

Les frais d'exploitation étaient les suivants, exprimés en francs, par kilomètre-voiture :

Entretien des accumulateurs.....	0,10
Manutention —	0,06
Force motrice.....	0,18
Entretien des trucks et moteurs.....	0,05
Waltman	0,08
	<hr/>
	0,47

Ils montrent les énormes dépenses de manutention des batteries, dépenses que nous avons fait prévoir.

Dans cette exploitation, les changements de vitesse étaient obtenus

nus par groupage des différents groupes de la batterie divisée en quatre sous-batteries. Mais c'est là une combinaison défectueuse, car le courant ne se répartit jamais également dans les sous-batteries en dérivation.

b) *Batteries à charge rapide.* — Les exploitations de tramways à charge lente ont comme inconvénient de nécessiter l'emploi d'un grand nombre de batteries. Depuis plusieurs années, on utilise, dans les installations de tramways par accumulateurs, les batteries à charge rapide. Ces batteries sont calculées pour effectuer un parcours, et elles rechargent avant chaque départ. On doit choisir pour ce service des plaques robustes et qui, par conséquent, possèdent une capacité spécifique relativement faible. La réserve de capacité doit être prévue très largement (on prend souvent des batteries de capacité double de celle exigée par un parcours). Outre une plus grande sécurité d'exploitation, on rend ainsi moins excessifs les régimes élevés de charge.

La charge rapide peut être effectuée de trois façons différentes :

1° Les voitures rentrent au dépôt après chaque course, et là on charge rapidement la batterie, soit sous la voiture, soit sur banc de charge. Dans le premier cas, on immobilise la voiture pendant la durée de la charge ; dans le second cas, on a l'inconvénient de la double manutention ;

2° Les batteries chargent au terminus, pendant le stationnement des voitures ; un coffret de charge est installé pour cet usage ;

3° Les batteries chargent pendant la marche même de la voiture sur une partie du trajet effectuée sans accumulateurs.

Le premier système a comme inconvénient d'occasionner à chaque voyage un parcours haut le pied, qui peut être considérable si l'usine est éloignée de la station terminus et peut créer dans certains cas des entraves à l'exploitation, par suite du grand nombre de voitures circulant sans cesse entre l'usine et le dépôt. En outre, ou bien la voiture est immobilisée pendant le temps de la charge, ou bien il faut faire une double manutention à chaque voyage.

Le second procédé ne possède pas le premier inconvénient du cas précédent ; mais il nécessite une immobilisation temporaire de la voiture, le stationnement devant être plus long qu'en temps normal, à moins d'adopter une rapidité de charge exagérée.

Enfin le troisième procédé n'a aucun de ces inconvénients, et son emploi paraît tout indiqué dans le cas des tramways de pénétration des grandes villes, lorsque la traction se fait par trolley *extra muros*

et par accumulateurs à l'intérieur de la ville. Ce système est appelé traction mixte.

Nous donnerons ici quelques exemples, choisis de préférence parmi les installations parisiennes, d'exploitations à charge rapide.

La charge rapide aux stations terminus est employée notamment sur les lignes Madeleine-Courbevoie-Neuilly (6^hm,7), Madeleine-Courbevoie (place Victor-Hugo) (6^hm,6) et Madeleine-Levallois (4^hm,7)¹.

Chaque voiture renferme 200 éléments Tudor d'un poids total de 18 kilogrammes chacun, soit pour la batterie 3.600 kilogrammes. Les dimensions des éléments sont les suivantes :

Longueur en millimètres	230
Largeur —	80
Hauteur totale —	340

Un élément renferme cinq plaques de dimensions 200 × 210 millimètres ; les positives ont 13 millimètres d'épaisseur, et les négatives 6 millimètres ; les bacs sont en ébonite. Le logement se fait sous les banquettes, en quatre rangées de 50 éléments qui restent toujours en tension. Les compartiments réservés aux accumulateurs sont badigeonnés à l'aide d'un vernis spécial à base de caoutchouc afin d'éviter la détérioration du bois par l'acide.

Après chaque trajet aller et retour, aux trois terminus de Levallois et de Courbevoie, les batteries chargent pendant quinze à vingt minutes, à une intensité moyenne de 120 ampères. La manœuvre du commutateur de charge a également pour effet de mettre en circuit deux petits moteurs électriques qui actionnent des ventilateurs ; ceux-ci sont placés à l'avant de la voiture sous les banquettes et produisent un appel d'air énergique entraînant les gaz dégagés pendant la charge.

La prise de courant de charge affecte extérieurement l'aspect d'un avertisseur d'incendie. C'est une colonne en fonte portant à la partie supérieure une boîte peinte en rouge et qui renferme la prise de courant et l'indicateur de fin de charge (fig. 557).

On relie la batterie au coffret par l'intermédiaire d'un câble souple à deux conducteurs. On évite toute erreur de pôle en donnant aux broches de contact positives la forme d'une croix (+), et aux négatives, la forme d'une fente (—).

L'indicateur de charge est représenté schématiquement en

1. *L'Industrie électrique*, t. VI, p. 154; 25 avril 1897.

figure 558. Une dérivation prise sur les bornes de la batterie traverse une résistance de réglage et un solénoïde renfermant un noyau mobile. Ce solénoïde se trouve donc



FIG. 557. — Poste de charge.

traversé par un courant proportionnel à la tension de la batterie en charge. Une bobine à gros fil, placée au-dessus du solénoïde, est traversée par le courant de charge et dans un sens tel qu'il contrarie l'action de ce solénoïde à fil fin.

L'attraction du noyau suit ainsi les variations de la force électromotrice. Vers la fin de la charge, lorsque la force électromotrice des accumulateurs augmente, le courant de charge diminue, la bobine à fil fin, dont l'action devient prépondérante, attire le noyau, et celui-ci, en se soulevant, vient fermer le circuit local d'une sonnerie qui avertit le wattman de la fin de la charge.

Un exemple d'exploitation avec charge rapide à l'usine est donné par les lignes de Neuilly-Maisons-Laffite et Neuilly-Colombes, de

la Compagnie des Tramways mécaniques des environs de Paris. Par suite de l'interdiction du trolley dans Neuilly, toute la partie du trajet comprise entre Neuilly et le dépôt de la Jatte, soit environ 3.800 mètres, est effectuée par accumulateurs. Ces accumulateurs, au nombre de 200, sont du type T. E. M. ; ils sont logés dans

un fourgon spécial qui est attelé à chaque convoi passant devant le dépôt et allant sur Neuilly. Au retour, ce même convoi abandonne son

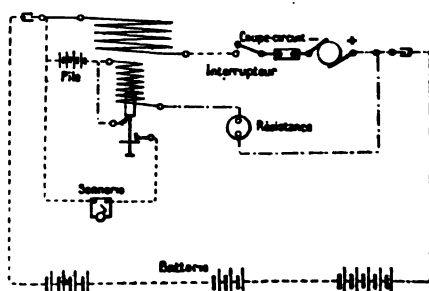


FIG. 558. — Schéma d'installation du poste de charge.

fourgon au passage devant le dépôt, et ce fourgon, qui est automobile et emprunte son énergie à la batterie, rentre à l'usine où s'effectue la charge rapide de la batterie. Un convoi comprend une voiture automotrice pesant 8,5 tonnes à vide, une voiture remorquée de 3,8 tonnes à vide, et enfin le fourgon à accumulateurs, d'un poids de 10 tonnes, dont 3 à 4 tonnes d'accumulateurs.

La charge rapide se fait à intensité décroissante; elle dure, en moyenne, quarante minutes.

La première exploitation par traction mixte, trolley et accumulateurs, a été réalisée à Hanovre. En 1898, cette ville possédait quatorze lignes exploitées par ce système. Les batteries de 202 éléments Tudor pesaient 2.000 à 2.500 kilogrammes, selon l'état d'usure; leur capacité était de 25 ampères-heures au régime d'une heure. D'après M. Krüger ¹, les dépenses d'entretien des accumulateurs pour les deux premières années d'exploitation s'élevaient à 2,616 centimes par kilomètre-voiture parcouru par accumulateurs. Mais il faut faire remarquer ici que, par suite de la grande différence existant entre les parcours des diverses lignes, on avait la possibilité de changer les batteries de service lorsque leur capacité diminuait, et, par suite, d'user complètement les plaques positives. Quant aux négatives, on les dégarnissait de leur vieille matière lorsque leur capacité devenait trop faible, et on réempâtait les quadrillages.

A Paris, les premières lignes exploitées par traction mixte, trolley et accumulateurs, ont été celles de Place de la République-Aubervilliers et Place de la République-Pantin. M. de Marchéna ² a donné sur ces lignes les renseignements suivants: la longueur des trajets *intra muros* (effectués aller et retour par une décharge de batterie) est de 4.670 mètres pour la première et 4.520 mètres pour la seconde. Des rampes assez longues, de 33 millimètres par mètre, doivent être franchies au retour.

Les batteries comprennent 224 éléments du type T. E. M., qui sont répartis dans huit petites caisses de 28 éléments chacune; ces huit caisses sont à leur tour logées dans une grande caisse munie de ferrures et suspendue sous la voiture, entre les deux essieux à bogies.

Les dimensions de cette caisse sont: longueur, 1^m,725; largeur, 2,080; hauteur, 0^m,605.

1. Congrès des Tramways, Genève, 1898.

2. Conférence de M. de Marchéna, *Bulletin de la Société internationale des Électriciens*, t. XV, p. 517; 1898.

Le poids détaillé d'un élément est le suivant :

3 plaques positives.....	5,0 kilog.
4 — négatives.....	4,0
Acide à 25° B.....	2,5
Connexions et bac.....	1,5
TOTAL.....	<u>13,0</u>

Le poids total de la batterie en ordre de service est égal à 3.812 kilogrammes, comprenant :

Poids des 224 éléments.....	224 . 13 =	2912
— des 8 petites caisses.....	8 . 50 =	400
— de la grande caisse.....		<u>500</u>
TOTAL.....		3812

Tous les éléments sont reliés en série d'une manière permanente; les connexions sont en plomb et soudées.

Le poids total de la voiture en ordre de route (y compris la batterie et 56 voyageurs) est de 17 à 18 tonnes.

La capacité des éléments est de 45 à 48 ampères-heures, soit une capacité environ double de celle exigée par un parcours aller et retour.

Au dépôt, on a installé un élévateur hydraulique pour la visite des batteries. Par un premier mouvement ascensionnel, on soulève légèrement la caisse pour la dégager de ses supports sous la voiture. Un second mouvement de translation l'amène à proximité des chaînes d'un pont roulant de 6 tonnes qui dessert l'atelier d'entretien des accumulateurs. La double manœuvre d'un changement de batterie peut être ainsi effectuée en trois à quatre minutes.

La recharge des batteries se fait sur le parcours à trolley; elle dure environ trente minutes; au début, l'intensité de charge atteint 80 à 100 ampères, puis elle tombe à 60 ampères au bout de cinq minutes et diminue ensuite graduellement jusqu'à 20 ampères environ à la fin de la charge.

c) *Considérations relatives à l'utilisation des batteries à charge rapide.*

— La traction mixte par trolley et accumulateurs, après avoir pris en Allemagne un essor considérable, est tombée assez subitement en discrédit, dans ce pays, à la suite de nombreuses interruptions d'exploitations dues à l'épuisement prématuré des batteries. C'est

qu'il ne semble pas qu'on ait pris là toutes les précautions nécessaires à une exploitation de ce genre¹.

Disons d'abord que le logement des accumulateurs sous les banquettes est à condamner ici à cause de la gêne et quelquefois du danger qui peuvent résulter pour les voyageurs des émanations et de la trop grande proximité d'une batterie chargeant à très haute intensité.

D'autre part, le point délicat dans les exploitations de ce genre est la détermination des conditions exactes de la charge.

L'expérience a montré qu'il peut résulter les plus graves inconvénients à ne pas suivre celle-ci d'une façon toute spéciale et à ne considérer comme important que le facteur temps de charge. Ces inconvénients sont multiples : ils visent avant tout la sécurité d'exploitation ; il est évident que, si la charge est insuffisante, il peut en résulter des dangers de panne dus à l'épuisement prématuré de la batterie. Ils touchent, d'autre part, au côté économique par deux points différents : consommation de courant et entretien des accumulateurs. Or une charge excessive provoquera non seulement un gaspillage coûteux d'énergie, mais encore une détérioration plus rapide des éléments.

Deux cas particuliers sont à examiner selon que la charge rapide se fait pendant la marche de la voiture, par exemple dans le parcours *extra muros*, s'il s'agit d'exploitation mixte à accumulateurs et trolley, ou qu'elle se fait à poste fixe à la station terminus ou à l'usine. Dans le premier cas, la tension de charge, qui est la tension du trolley, est, comme on sait, essentiellement variable. Comme la charge que prend une batterie dépend, en outre de la quantité d'électricité débitée, principalement de la tension et du temps de charge, les grandes variations de cette tension sont très préjudiciables à l'obtention d'une charge rationnelle. A certains moments, les batteries peuvent surcharger pendant qu'à d'autres elles chargent insuffisamment. Les diminutions de tension sont parfois telles que

1. En 1900, le réseau de traction mixte, à Berlin, comportait 321 voitures motrices d'un poids de 15 à 16 tonnes, dont 3 tonnes de batterie. Le prix d'achat de ces batteries représentait une somme de 3.125.000 francs. Chaque batterie comprenait 200 éléments de 30 ampères-heures au régime d'une heure.

La cause des détresses nombreuses survenues en hiver provenait de l'irrégularité de la tension du réseau ; on observait en effet des variations de 400 à 600 volts, et les batteries, dans certains cas, chargeaient insuffisamment, alors que la présence de la neige dans les ornières des rails augmentait considérablement les efforts de traction.

les batteries débitent au lieu de charger. Le fait se produit notamment lorsque, après un accident sur la voie ou un simple embarras de voitures (et ceux-ci sont fréquents dans les grandes villes), les tramways arrivent par séries sur le même tronçon de ligne à trolley.

Les inconvénients ci-dessus ne sont pas sans remèdes. En ce qui concerne la tension, il suffit d'établir les lignes de section suffisante ou multiplier les feeders, ou encore placer en certains points des batteries-tampon, de façon à éviter les trop grandes variations, car les batteries peuvent, en général, fort bien s'accommoder de petites variations (5 à 7 0/0 par exemple), pourvu que les voitures soient munies d'un appareil de contrôle indiquant la fin de charge. Un compteur de quantité¹ représente le meilleur moyen de réaliser le contrôle. Un tel compteur peut être établi de façon à marquer dans un sens pendant la décharge et à démarquer pendant la charge; un dispositif spécial et simple peut permettre de tenir compte du rendement de la batterie pendant la charge, de telle sorte que le wattman est assuré de la charge de sa batterie lorsque le compteur est revenu au zéro. Si, par suite d'une tension un peu plus faible que la tension moyenne, la batterie n'est pas complètement chargée après le temps normal prévu et que les horaires ne permettent pas de charger plus longtemps, il ne doit pas en résulter d'inconvénients, car il ne s'agit que d'un faible nombre d'ampères-heures, dont le compteur tient d'ailleurs compte, et que les batteries à charge rapide doivent être toujours capables d'une capacité beaucoup plus grande que celle exigée par un voyage (on prévoit souvent une capacité plus que double).

Au lieu de la charge à potentiel constant, on a intérêt à adopter la charge à potentiel légèrement croissant, de façon à réduire un peu l'intensité très élevée au début de la charge. Avec l'exploitation mixte, on réalise quelquefois cette condition en éloignant le feeder du point où la voiture prend le trolley au retour.

Lorsqu'il s'agit de charge rapide à la station terminus, la tension peut être maintenue suffisamment constante. Malgré cela, il convient de s'assurer également ici de la fin de charge des batteries et de ne pas s'en rapporter uniquement au temps de charge, pour cette raison que, à égalité de tension et de temps de charge, la quantité d'électricité que charge une batterie dépend de ce qu'elle a débité et

1. Un tel compteur, soumis aux trépidations de la voiture, doit présenter des qualités spéciales.

de son état. Il convient de combattre à ce propos une opinion assez couramment admise dans les exploitations de ce genre, c'est que les batteries doivent se charger automatiquement, c'est-à-dire ne prendre de charge qu'autant qu'elles en ont besoin. Ceci serait exact si on adoptait comme tension de charge celle qui correspond à la valeur de la force électromotrice des accumulateurs chargés. Ici l'intensité baisse jusqu'à zéro à la fin de la charge, et la batterie ne prend plus rien à partir de cet instant. Mais l'adoption de cette tension conduirait à un temps de charge trop élevé pour les exploitations à charge rapide. Avec les tensions plus élevées que l'on est obligé d'adopter, l'intensité à la fin de la charge prend une valeur encore élevée, et la prolongation de celle-ci provoque un gaspillage d'énergie et une usure prématurée des plaques; en même temps il se produit un dégagement gazeux abondant, avec entraînement de vésicules d'acide qui incommode les voyageurs et occasionnent une diminution d'isolement des batteries.

Il y a lieu de tenir compte également de l'état des batteries. Celles qui, déjà anciennes, peuvent avoir quelques éléments en courts-circuits possèdent une force électromotrice moins élevée et prennent sous la même tension une intensité supérieure à celle des batteries normales. Maintenues trop longtemps en circuit, ces batteries absorbent souvent deux ou trois fois la quantité d'électricité nécessaire, dépense de courant non seulement inutile, mais même nuisible puisqu'il en résulte un échauffement et une détérioration de la batterie. De faibles différences dans la densité de l'acide provoquant également des différences dans les forces électromotrices des batteries, celles-ci, par suite, chargent différemment sous la même tension.

Pour ces raisons, il est également nécessaire d'avoir recours ici aux indications, soit d'un indicateur de fin de charge, soit, mieux encore, d'un compteur, car le premier ne tient pas compte des variations d'état des batteries.

Quand cela est possible, le mieux est d'effectuer la charge rapide à l'usine, car on peut disposer là non seulement des instruments de mesure indiquant l'état de charge des batteries, mais encore des rhéostats de réglage permettant de faire varier la tension d'après l'état des batteries.

En résumé, dans toute exploitation à charge rapide, il ne suffit pas de maintenir les facteurs de charge : tension et temps, d'après leur détermination pour des conditions normales d'exploitation; mais il faut tenir compte en outre des variations importantes de débit ou

d'état des batteries. La meilleure solution est l'adoption d'un compteur (de préférence compteur de quantité) sur chaque voiture. Dans ce cas, on doit donner comme instructions de couper la charge lorsque le compteur la signale terminée, même si le temps moyen n'est pas atteint. D'autre part, la batterie doit avoir une réserve suffisante de capacité pour pouvoir assurer le service, même si sa charge n'est pas complètement terminée, après le temps réglementaire indiqué par les horaires. Le compteur tenant compte des insuffisances de charge, il est toujours possible de parfaire celle-ci, soit à certains moments de la journée quand le trafic est réduit, soit le soir à la rentrée au dépôt.

Ce n'est que dans une exploitation ainsi assurée qu'il peut être permis de parler du rendement des batteries. Les chiffres assez faibles qui ont été quelquefois donnés avec la prétention de s'appliquer au rendement des batteries à charge rapide sont absolument faux, car ils expriment non le rendement des accumulateurs, mais le rendement d'une mauvaise exploitation, dans laquelle, pour être certain d'assurer une charge suffisante dans des conditions défavorables, on est obligé de surcharger dans les conditions normales.

L'application des batteries à charge rapide n'a pas toujours été faite d'une façon très rationnelle. Il est certain en effet qu'elle n'est possible que pour des parcours qui ne sont pas trop longs; sans quoi ou bien on est conduit à des poids inadmissibles de batteries, ou bien celles-ci, calculées trop juste, ne tardent pas à devenir insuffisantes comme capacité, et les détresses dues aux épuisements se multiplient.

On a également exagéré la rapidité de charge. Si celle-ci doit être telle que la tension à maintenir atteigne 2,6 à 2,7 volts et quelquefois même davantage par élément, le dégagement gazeux se produit tumultueusement dès le début de la charge et les voyageurs sont incommodés par les émanations et par la chaleur dégagée, même si la batterie est enfermée dans une caisse spéciale sous la voiture, tandis que l'isolement de la batterie devient impossible à conserver et qu'il peut en résulter des dangers d'incendie ou d'explosion, sans parler des frais d'entretien plus élevés. Si on se tient dans des limites raisonnables, la traction par accumulateurs à charge rapide est susceptible d'applications encore assez nombreuses, et elle peut donner une solution avantageuse aux cas delignes mixtes, où le fil aérien ne peut être employé dans certaines parties du parcours et où il n'y a de possibles, outre les accumulateurs, que le caniveau, qui coûte très cher et néces-

site des travaux qui entravent la circulation, ou les contacts superficiels, qui, malgré leurs perfectionnements, ont comme principal inconvénient de présenter un danger pour la sécurité publique. L'augmentation de poids peut d'ailleurs être très réduite, s'il ne s'agit que de petits parcours et surtout d'une série de petits parcours entre lesquels la batterie peut recharger.

Disposant d'une grande réserve de capacité dans ce cas, la batterie pourrait être utilisée comme une batterie-tampon. Elle aurait un excellent rendement, ne produirait presque pas de dégagement gazeux en charge et donnerait lieu à des dépenses assez faibles d'entretien. Une charge complète devrait néanmoins être faite périodiquement, tous les soirs, à la rentrée au dépôt par exemple.

Sur la récupération. — Un avantage assez important de la traction par accumulateurs réside dans la possibilité de récupérer une certaine quantité d'énergie dans les descentes dont l'inclinaison, exprimée en millimètres par mètre, est supérieure au coefficient de traction, exprimé en kilogrammes par tonne. M étant la masse totale en tonnes de la voiture, f le coefficient de traction, et h l'inclinaison sur un parcours de l mètres, on aura pour le travail récupéré en watts-heures :

$$t = 0,7 \frac{9,81}{3600} M (h - f) l \text{ watts-heures,}$$

en supposant pour la batterie un rendement de 0,7 en énergie. Le coefficient de récupération k , rapport entre l'énergie récupérée à la descente et celle dépensée à la montée sur une même déclivité, est :

$$k = 0,7 \frac{h - f}{h + f}.$$

Ce rapport¹ est d'autant plus grand que la pente est forte et que le coefficient de traction est faible.

Les figures 559 et 560 montrent les énergies respectivement dépensées et récupérées en pratique sur la ligne Saint-Denis-Madeleine, d'une part sur l'avenue de Saint-Ouen, et d'autre part sur la rue de Rome.

Dans un parcours aller et retour Saint-Denis-Madeleine-Saint-Denis, des expériences² ont montré qu'avec une voiture de 12 tonnes

1. J. Sarcia, *L'Industrie électrique*, t. IV, p. 521 ; 10 décembre 1895.

2. *L'Industrie électrique*, t. IV, p. 209 ; 25 mai 1895.

on dépense, sous 105 volts, 87,64 ampères-heures, et on récupère 16,82 ampères-heures. Alors que la dépense atteint 0,383 ampère-heure par tonne-kilomètre sans récupération, elle descend à 0,309 ampère-heure par tonne-kilomètre avec la récupération.

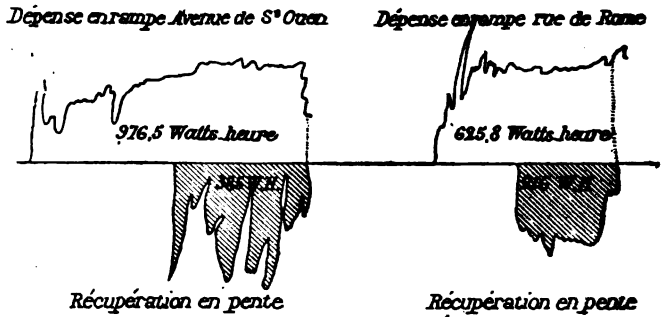


FIG. 559 et 560. — Courbes de récupération.

Malheureusement, l'avantage très réel qu'on peut retirer de la récupération est en partie compensé par les inconvénients résultant de la nécessité d'employer dans ce cas des moteurs shunt qui, comme on le sait¹, dépensent plus que les moteurs série aux démarrages.

Pour cette raison, la récupération ne s'est pas développée sur les tramways.

1. P. Bunet, *l'Industrie électrique*, t. VIII, p. 464; 23 octobre 1899.

CHAPITRE V

CHEMINS DE FER A TRACTION PAR ACCUMULATEURS

Quoiqu'il n'y ait que peu d'exploitations de chemins de fer par accumulateurs, nous mentionnerons ici les essais entrepris dans cette voie par quelques Compagnies de chemin de fer.

Si elle était économique, la traction par accumulateurs serait en effet des plus avantageuses, puisqu'elle permettrait l'utilisation des voies et du matériel existant. Le calcul d'une batterie de locomotive électrique se fait exactement comme celui d'une batterie de tramway, le coefficient de traction étant alors beaucoup plus faible. Cependant, comme la vitesse est élevée, il y a lieu, en outre, de tenir compte de la résistance opposée par le vent.

En appelant S la section opposée à l'air, en mètres carrés, et v la vitesse en mètres par seconde, on a, comme effort supplémentaire de traction, environ

$$f = 0,08S \frac{v^2}{4} \text{ kilogrammes}$$

et, par suite, pour le travail supplémentaire sur un parcours l en mètres,

$$T = \frac{9,81}{3600} 0,08Sl \frac{v^2}{4} \text{ watts-heures.}$$

Parmi les premiers essais, citons la locomotive construite vers 1892 par la Compagnie des chemins de fer du Nord, et fonctionnant à l'aide d'une batterie d'accumulateurs du type T. E. M. installée sur la locomotive même.

La Compagnie Paris-Lyon-Méditerranée possède actuellement une

locomotive à accumulateurs ¹. Ici la batterie est logée dans un fourgon spécial. Elle se compose de 192 éléments Fulmen comportant chacun 90 kilogrammes d'électrodes et ayant une capacité de 1.000 ampères-heures au régime moyen de 500 ampères.

En outre, la locomotive porte deux batteries de 9 éléments chacune ayant une capacité de 1.500 ampères-heures au régime de 500 ampères et dont chaque élément renferme 140 kilogrammes d'électrodes. Ces deux batteries reliées en tension fournissent le courant d'excitation aux moteurs et le courant nécessaire à la compression de l'air, à l'éclairage, etc. Elles peuvent également être utilisées pour actionner la locomotive à une faible vitesse, de 3 à 6 kilomètres à l'heure.

Les éléments sont montés dans des bacs en bois imprégné, doublés de plomb et de celluloïd. Les plaques positives sont entourées d'une toile d'amiante, puis d'une enveloppe en celluloïd perforé. Les négatives sont simplement entourées d'une enveloppe en celluloïd perforé. Les plaques sont séparées par des baguettes de celluloïd. Pour permettre le contrôle des éléments, les bacs restent découverts.

La batterie principale, de 192 éléments, est divisée en deux demi-batteries que l'on couple à volonté à l'aide du coupleur, en quantité ou en tension, pour faire varier la vitesse.

À la plus grande vitesse (batteries en tension, moteurs en parallèle), on atteint en palier une vitesse de 100 kilomètres à l'heure avec une charge remorquée de 100 tonnes (non compris la locomotive, mais en comptant le fourgon à accumulateurs). Dans ces conditions, la puissance absorbée est d'environ 500 kilowatts. En ordre de marche, la locomotive pèse 44,5 tonnes, et le fourgon à accumulateurs 43,8 tonnes.

Sur certains réseaux de chemins de fer, on a essayé des voitures automotrices à accumulateurs. La voiture des chemins de fer de l'Etat belge ², d'un poids de 48 tonnes à vide, renferme une batterie de 160 éléments répartis en quatre caisses disposées aux quatre angles de la voiture.

La Société italienne de la Méditerranée a mis en service sur la ligne Milan-Monza ³ une voiture à quatre-vingt-dix places, pesant 58 tonnes (sans les voyageurs) et renfermant une batterie de 130 éléments. Ceux-ci sont logés dans deux caisses installées sous la voi-

1. *L'Électricité à l'Exposition de 1900* : 8^e fascicule, *Traction électrique*, p. 1.

2. *L'Électricité à l'Exposition* : 8^e fascicule, *Traction électrique*, p. 16.

3. *L'Électricité à l'Exposition de 1900* : 8^e fascicule, *Traction électrique*, p. 15.

ture entre les bogies. Chaque élément, du type Hagen, pèse 103 kilogrammes et comprend 11 plaques positives et 12 négatives. D'un poids total de 20 tonnes, cette batterie est capable d'assurer sans recharge deux parcours aller et retour entre Milan et Monza, soit 50 kilomètres, à la vitesse moyenne de 40 kilomètres à l'heure.

Nous donnerons un peu plus de détails sur l'exploitation de la ligne Bologna-San Felice (42^{km}, 48), qui doit être prolongée jusqu'à Poggio-Rusco (en tout 60 kilomètres), et de la ligne Bologna-Modena (37 kilomètres), appartenant à la Società delle Strade ferrate Meridionali. La première ligne possède des rampes maxima de 50 millimètres par mètre, et la seconde, de 55 millimètres par mètre.

Chaque voiture automotrice renferme une batterie de 288 éléments de la Société italienne Cruto, renfermés dans 12 caisses formant trois sous-batteries que l'on peut grouper à volonté en tension ou en parallèle.

Chaque caisse de 24 éléments est divisée en 4×6 cases par des cloisons qui supportent les bacs en ébonite à épaulements (Voir la description, p. 722). Les figures 561, 562 et 563 montrent une caisse en coupe transversale, en coupe longitudinale et en plan. Ces caisses, munies de ferrures, sont logées, comme le représente la figure 564, dans le vide du châssis des voitures; elles reposent sur des traverses en bois et sont forcées entre une cloison intérieure verticale (avec interposition d'une bande de caoutchouc) et un longeron extérieur en bois. Les caisses touchent ainsi la voiture qui les supporte par l'intermédiaire de dix roulettes, deux traverses en bois et une bande de caoutchouc. Les poulies et le caoutchouc sont à l'abri des intempéries, car ils sont placés sous le châssis de la voiture et les traverses sont, en outre, recouvertes par les couvercles extérieurs des caisses. Les éléments sont reliés entre eux par des connexions en plomb soudées. Les pôles extrêmes de chaque caisse aboutissent à un tableau placé dans le fourgon à bagages de la voiture; un voltmètre et un commutateur permettent de lire rapidement la tension de chaque caisse. Dans ces conditions, si pendant la marche qui se fait toujours avec les trois sous-batteries en série, il se produit une interruption dans le circuit (bac fuyant, rupture de connexion, etc.), le wattman, relié au chef de train par sonnerie électrique et porte-voix, avertit ce dernier qui recherche la caisse défectueuse et l'élimine du circuit¹. Cette opération ne durant que quelques minutes, il

1. Cet accident, très rare, ne se serait produit que deux fois sur 188.510 kilomètres parcourus.

n'y a pas d'interruption, la voiture continue sa route avec $1/12$ de la tension en moins.

Le tableau du fourgon sert aussi à découvrir, après chaque décharge, les caisses qui renferment des éléments defectueux.

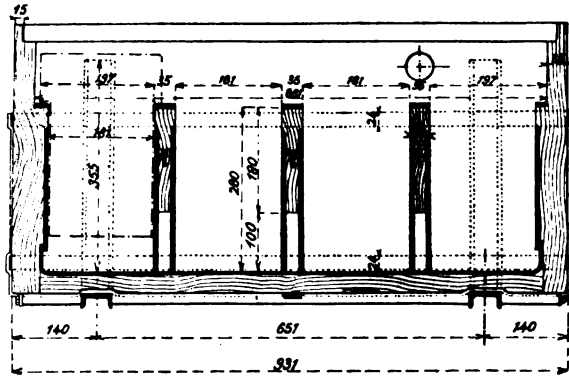


FIG. 561. — Caisse d'accumulateurs (coupe transversale).

En général, on ne trouve pas plus d'un ou deux éléments à vérifier. La caisse correspondante s'enlève très facilement, et les douze caisses

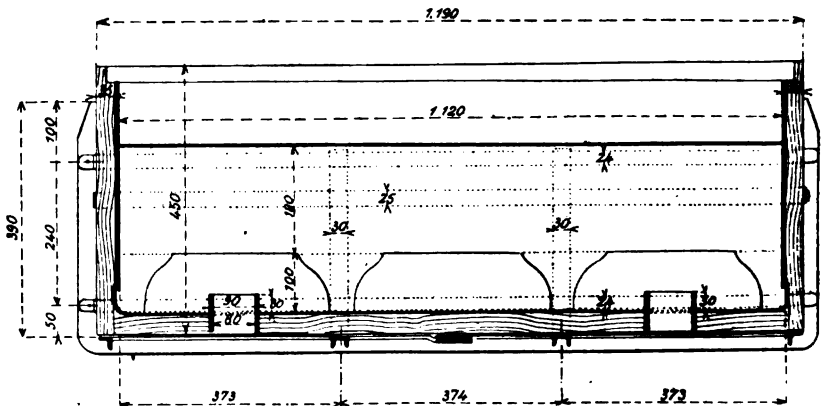


FIG. 562. — Caisse d'accumulateurs (coupe longitudinale).

peuvent être sorties en moins de dix minutes, à l'aide de deux hommes. On ne sort complètement les caisses que pour renouveler toutes les plaques. Pour la visite et la charge après chaque décharge, on ne sort que partiellement les caisses, comme il est représenté en figure 564.

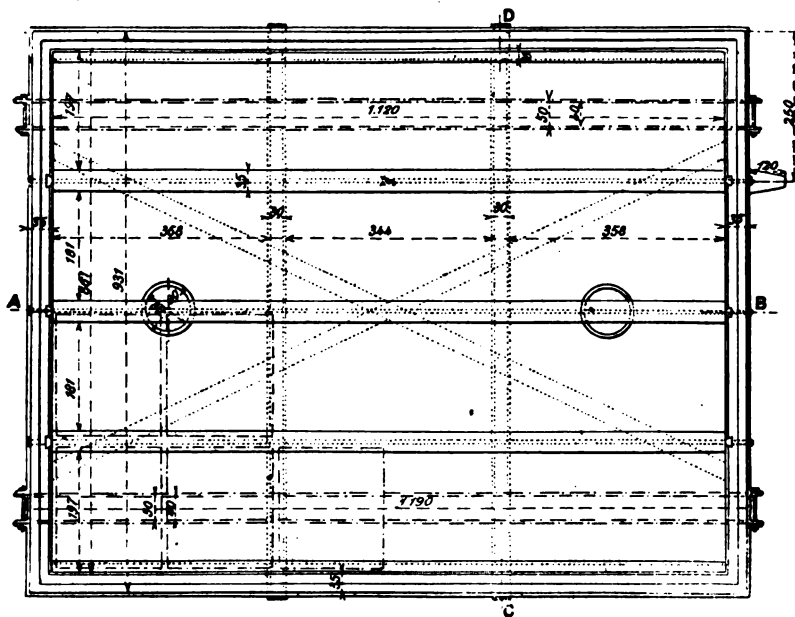


FIG. 563. — Caisse d'accumulateurs (plan).

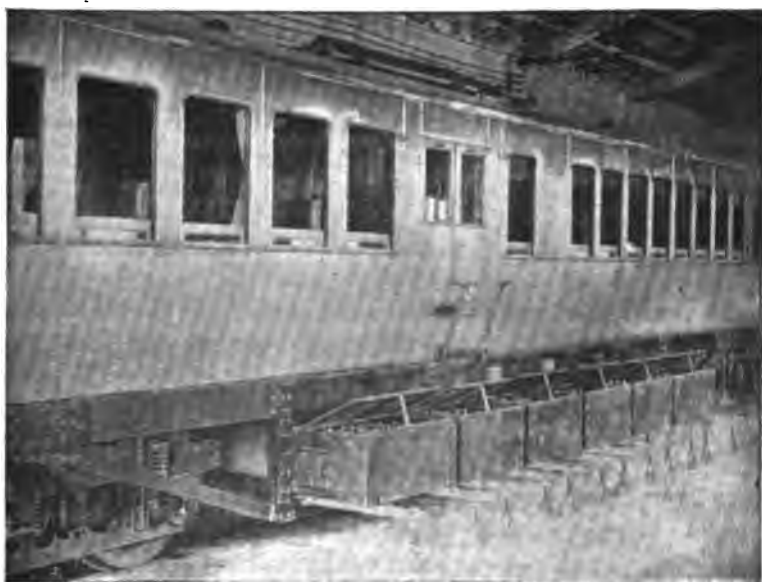


FIG. 564. — Caisnes d'accumulateurs sorties de leur logement sous la voiture.

D'après M. Enrico Bignami¹, par suite de l'augmentation de trafic sur ces lignes en exploitation depuis deux ans, on aurait résolu de construire des locomotives à accumulateurs, qui seraient plus économiques que celles à vapeur, d'après les résultats fournis par la pratique. Le tableau suivant donne les caractéristiques principales dans les deux cas.

	Locomotive à vapeur	Locomotive électrique
Poids total sur les roues, en tonnes.....	30	50
Effort de traction maximum (petite vitesse), en kilogrammes.....	5.300	5.300
Puissance en chevaux effectifs, au crochet....	500	600
Poids en service, par cheval effectif, en kilogr.	150	130
Puissance de la batterie, en kilowatts.....		600
Capacité de la batterie, décharge 1 heure, en kilowatts-heures.....		600
Capacité de la batterie, décharge 2 heures, en kilowatts-heures.....		804
Capacité de la batterie, décharge 3 heures, en kilowatts-heures.....		900
Poids total de la locomotive, en tonnes.....	70	80

La puissance de 600 chevaux permet de remorquer des trains de plus de 600 tonnes à grande vitesse en palier. Avec 250 tonnes (80 de locomotive et 170 de train), on peut atteindre les vitesses suivantes en rampe :

40 km : h. pour une rampe de 15 p. 1.000			
35	—	—	20 —
25	—	—	25 —
20	—	—	30 —

Pour la durée totale du parcours que permet la batterie, on compte, d'après les résultats des lignes Bologna-Modena et Bologna-Ferrara, 10 à 11 watts-heures par tonne-kilomètre à la vitesse commerciale de 33 kilomètres à l'heure, et 14 à 17 watts-heures à la vitesse de 60 km. : h., en comprenant 26 démarrages dans les résultats. On obtient des parcours de longueur suffisante et comparable à ceux obtenus avec les locomotives à vapeur ; sur le réseau italien, en effet, 30 0/0 des locomotives à vapeur parcourent moins de 50 kilomètres ; 75 0/0 ne dépassent pas 100 kilomètres ; 17 0/0 fournissent

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXXV, p. 5 ; 4 avril 1903.

de 100 à 150 kilomètres, et enfin 70/0 seulement dépassent 150 kilomètres.

Au point de vue économique, la comparaison est donnée par les tableaux suivants, relatifs au coût de la traction pour un train de 200 tonnes.

Avec la locomotive à vapeur, on a par kilomètre-train :

	Francs
Combustible	0,543
Eau	0,009
Transport du combustible.....	0,042
Lubrification et nettoyage de la locomotive...	0,014
Renouvellement des parties mécaniques de la locomotive.....	0,238
Petit et grand entretien.....	0,354
TOTAL du coût par train-kilomètre.	1,200

La locomotive à accumulateurs donne les dépenses suivantes :

	Francs
Énergie.....	0,200
Renouvellement des plaques.....	0,360
Personnel d'entretien.....	0,120
Personnel de dépôt et lubrification.....	0,100
Entretien des parties électriques	0,036
Renouvellement des parties électriques de la locomotive.....	0,040
TOTAL du coût par train-kilomètre..	0,856

Ces résultats montrent l'avantage de la locomotive à accumulateurs dans ce cas. Les prix relatifs à l'entretien de la batterie supposent que les plaques positives peuvent effectuer 400 décharges, et les plaques négatives, près de 800 décharges.

On emploie également avec intérêt des voitures automotrices à accumulateurs sur des lignes de chemins de fer secondaires. C'est ainsi qu'en Allemagne, depuis 1897, on fait circuler sur la ligne Ludwigshafen-Mandernheim¹ quatre voitures à accumulateurs, seules ou avec remorque. Les batteries placées sous les sièges ont une capacité de 200 ampères-heures. La vitesse peut atteindre 52 km. : heure.

La consommation dans des conditions favorables est de 18 watts-

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXX, p. CLXV; 22 mars 1902.

heures par tonne-kilomètre; mais elle peut atteindre 27 watts-heures avec de forts vents debout. Les poids sont les suivants :

	Tonnes
Voiture automotrice, à vide.....	11
Batterie.....	9,3
Moteur.....	4,1
Total.....	24,4
Voiture remorquée..	10
Poids total d'un train complet.....	40

Ce système est avantageux lorsque le trafic est trop faible et les distances trop longues pour employer économiquement le trolley.

Les voitures à accumulateurs suivent les trains express et s'arrêtent aux stations que passent ceux-ci.

CHAPITRE VI

BATTERIES D'AUTOMOBILES

Une application qui a pris une certaine extension depuis cinq à six ans est celle des batteries d'accumulateurs en automobilisme.

Nous n'avons pas à établir ici un parallèle entre les voitures à pétrole, à vapeur et les voitures électriques, les accumobiles, comme les appelle M. Hospitalier. Cette question est traitée dans de nombreux ouvrages spéciaux. On sait que l'accumobile est la voiture idéale, par suite de sa simplicité, de sa propreté, de sa douceur et de sa sûreté de fonctionnement.

Si son emploi n'est encore limité qu'à l'automobilisme urbain, c'est par suite, d'une part, du parcours réduit (nous verrons plus loin qu'il ne dépasse pas 100 kilomètres) que peuvent procurer les accumulateurs et, d'autre part, des difficultés de la recharge (absence de postes de recharge ou de remplacement de batteries sur les routes).

Dans certains cas, des considérations économiques peuvent aussi donner la préférence aux voitures à pétrole ou à vapeur.

Quoi qu'il en soit, l'accumobile rend actuellement de grands services dans les villes; elle est assez souvent employée en outre pour le service des châteaux. Indépendamment des voitures particulières, on trouve aussi des omnibus à accumulateurs, des voitures de livraison, etc., etc.

Calcul des batteries d'automobiles. — Une batterie d'automobile se calcule exactement comme une batterie de tramways. Nous renverrons donc au chapitre correspondant de la traction par tramways. Dans les formules établies dans ce chapitre, il faudra donner au coefficient de traction une valeur beaucoup plus considérable que pour

la traction sur rails. Voici quelles sont les valeurs que l'on prend habituellement dans le cas de roues à bandages élastiques pleins :

Nature du terrain	Coefficient de traction en kilogr. par tonne
Pavé de grès, en mauvais état.....	60
Terrain couvert d'herbe.....	50
Route empierrée.....	80 à 160
Pavé.....	22
Asphalte.....	10 à 15
Macadam sec, en bon état.....	15
Macadam défectueux, sec.....	18
Macadam bon, mais mou.....	20
Macadam défectueux et mou.....	22
Macadam détrempe.....	25

Avec les bandages rigides, on peut compter 10 0/0 en plus.

On voit combien la consommation est dépendante de la nature du terrain.

Si on considère qu'une automobile parcourt des trajets essentiellement variables et comme nature des terrains et comme déclivités, que, d'autre part, le nombre des démarrages (dans les villes) est également très variable, on comprend que l'application des formules ne conduise qu'à des résultats approchés et pour lesquels il est nécessaire d'appliquer un large coefficient de sécurité.

En général, lorsqu'il s'agit de calculer une batterie devant assurer un parcours évalué en kilomètres dans Paris, on simplifie beaucoup la formule en réunissant en un seul terme tous les efforts de traction, d'après de nombreuses expériences effectuées à Paris. On estime qu'une voiture bien construite consomme en moyenne 80 watts-heures par tonne-kilomètre. On aura donc, en appelant M la masse totale de la voiture (sans la batterie), x la masse de la batterie, et e l'énergie massique de celle-ci exprimée en watts-heures par kilogramme d'élément :

$$80 (M + x) = 1000xe,$$

d'où on déduira x , masse de la batterie. En pratique, les constructeurs adoptent une valeur comprise entre 23 et 33 0/0 pour le rapport de la masse de la batterie à celle de la voiture en ordre de route.

Nous verrons dans le chapitre suivant que les accumulateurs industriels les plus légers ne permettent pas de dépasser 100 kilomètres

sans recharge. Aussi doit-on choisir les types d'éléments qui donnent les capacités spécifiques les plus élevées.

Dans certains cas cependant, on peut avoir intérêt à adopter des plaques de capacité spécifique plus réduite, mais moins coûteuses d'entretien. C'est le cas notamment d'un service d'omnibus à faible parcours avec adoption soit du changement de batterie, soit de la charge rapide au terminus, comme cela se fait pour les tramways (Berlin possède un service d'omnibus avec charge rapide aux terminus).

De même pour une exploitation de fiacres, il peut être économique dans certains cas de choisir un type d'élément à capacité spécifique moyenne, mais peu coûteux d'entretien ; les voitures rentrant alors au dépôt dans la journée soit pour changer de batterie, soit pour charger rapidement. Un examen minutieux de chaque cas particulier peut seul indiquer le système le plus avantageux. On remarquera en effet que, si chaque voiture doit changer de batterie dans la journée, le nombre total de batteries de l'exploitation doit être plus élevé, il faut créer des dépôts spéciaux et, en outre, les rentrées au dépôt donnent lieu à un certain nombre de kilomètres haut le pied.

Un cas particulier est celui de la voiture mixte ou pétroléo-électrique. On sait que dans ces voitures la batterie n'est là que pour aider le moteur à pétrole accouplé avec la dynamo, dans le cas où la puissance dépasse la puissance moyenne, et pour absorber l'excédent de puissance en se chargeant, dans le cas contraire. Comme les automobiles à pétrole, ces voitures peuvent permettre des parcours illimités. Les batteries qui sont utilisées dans ce système n'ont besoin que d'une faible capacité ; elles fonctionnent comme des batteries-tampon. Aussi peut-on choisir des éléments assez robustes sans élever par trop le poids. Le rapport entre le poids de la batterie et celui de la voiture reste plus faible que dans l'accumobile ordinaire. Sur la voiture Pieper, par exemple, la batterie pèse 125 kilogrammes pour une voiture de 600 kilogrammes à vide.

Parcours total qu'une accumobile peut fournir sans recharge. — Des différents essais de consommation effectués dans Paris, on peut conclure que la dépense moyenne d'énergie électrique est égale à 80 watts-heures par tonne-kilomètre. En admettant une vitesse de marche de 20 km. : heure, il en résulte, pour la puissance moyenne d'une automobile, la valeur 1.600 watts par tonne de poids total (voyageurs compris).

Si nous déterminons maintenant le poids de la batterie par rapport au poids total de la voiture en ordre de route, nous trouvons qu'il peut varier de 25 à 35 0/0, selon le type de la voiture. On a pu élever très notablement cette proportion; mais, comme il s'agissait plutôt dans ce cas de voitures de course que de voitures pratiques, nous admettrons que la proportion 35 0/0 n'est pas dépassée; encore supposons-nous qu'elle tient compte non seulement du poids des éléments, mais encore de celui de la caisse qui les renferme ainsi que des différents accessoires : connexions et câbles, séparateurs de bacs, etc.

Dans le cas où la batterie est tout entière renfermée dans une caisse unique suspendue sous la voiture, voici quels sont, d'après une exploitation existante, les poids de ces différents accessoires :

Caisse en bois, avec ferrures, et couvercles....	95 kg.
Calages et séparateurs divers entre les bacs....	14
Connexions (2 par élément) et câbles.....	9
Éléments complets.....	<u>780</u>
Poids total.....	898 kg.

le poids total se rapportant à une voiture de 2.500 kilogrammes en ordre de route, le rapport

$$\frac{898}{2500} = 0,36$$

concorde bien avec la proportion que nous admettons ici.

Des poids détaillés ci-dessus, on peut déduire, pour le rapport entre le poids total de la batterie montée dans sa caisse et le poids des éléments, la valeur :

$$\frac{898}{780} = 1,15.$$

Par tonne de voiture en ordre de route, nous pouvons donc disposer de 350 kilogrammes de batterie montée, soit de

$$\frac{350}{1,15} = 304 \text{ kilogrammes d'éléments.}$$

Pour déterminer la puissance massique rapportée au kilogramme de plaques, il importe maintenant de connaître le coefficient d'accessoires d'un élément, c'est-à-dire le rapport entre le poids total de

l'élément et le poids de plaques de celui-ci. Voici quel est ce coefficient, d'après différents constructeurs :

TYPE D'ACCUMULATEUR	COEFFICIENT D'ACCESSOIRES
T. E. M., Société pour le Travail électrique des métaux.	1,59
B. G. S., Bouquet, Garcin, Schivre.....	1,49
Phénix, type 1900, à vase poreux.....	1,39
Fulmen.....	1,45
Max.....	1,60
Heinz.....	1,33
Phœbus.....	1,42
Blot-Fulmen.....	1,36

On voit que ce coefficient est assez variable : d'une part, il est d'autant plus élevé que les plaques sont plus légères ; d'autre part, il varie surtout en raison de l'intervalle laissé entre les plaques et au-dessous des plaques. Lorsqu'il s'agit de plaques légères, comme celles imposées par l'automobilisme, et quand on a en vue une exploitation économique, nous estimons que ne prendre, par exemple, que 3 millimètres d'intervalle entre les plaques, comme le font certains constructeurs, est tout à fait insuffisant. Pour ces raisons, il convient d'adopter environ 1,60 pour le coefficient d'accessoires, qui peut être décomposé comme suit : plaques, 1,00 ; bac en ébonite, 0,10 ; acide, 0,40 ; accessoires divers (tasseaux, séparateurs, couvercle, barrettes de plomb), 0,10.

Il en résulte ainsi que le poids de plaques par tonne de voiture devient :

$$\frac{304}{1,6} = 190 \text{ kilog.}$$

La puissance massique moyenne, pour la vitesse 20 kilomètres à l'heure, devient donc :

$$\frac{1600}{190} = 8,42 \text{ watts par kilog. de plaques,}$$

et l'intensité massique :

$$\frac{8,42}{1,90} = 4,44 \text{ amp. par kilog. de plaques,}$$

en supposant une différence de potentiel moyenne de 1,90 volt pendant la décharge, valeur très voisine de la moyenne, quelquefois un peu dépassée dans le cas d'éléments à plaques très légères.

Nous pouvons rechercher maintenant quelles capacités massiques peuvent donner à ce régime les principaux types actuellement existants. En ne considérant ici que les accumulateurs français, voici quelles sont ces valeurs :

TYPE D'ACCUMULATEUR	DURÉE DE LA DÉCHARGE		INTENSITÉ MASSIQUE	CAPACITÉ MASSIQUE
	EN HEURES		en	CORRESPONDANTE
			AMP. : KIL. DE PLAQUES	en AMP.-HEURES : KILOGR. DE PLAQUES
T. E. M., Société pour le Travail électrique des métaux.....	8		3,04	24,95
	6		3,91	23,45
	4		5,24	21,05
B. G. S., Bouquet, Garcin et Schivre.	10		2,29	22,90
	5		4,05	20,25
	3		5,93	17,80
Phénix, type 1900, à vase poreux...	10		2,20	22,00
	8		2,65	21,25
	6		3,35	20,10
	5		3,86	19,33
	4		4,59	18,35
Fulmen.....	8		2,48	19,90
	4		4,07	16,25
Max.....	10		1,94	19,40
	5		3,41	17,05
	3		4,93	14,78
Heinz.....	8		2,47	17,55
	6		2,76	16,75
	4		3,59	14,40
Phœbus.....	5		2,84	14,06
Blot-Fulmen.....	8		1,62	12,94
	4		2,97	11,86
	2		4,86	9,70

Nous n'avons mentionné dans ce tableau que les types réellement industriels d'accumulateurs légers pour automobiles. Notons en

passant que certains constructeurs sont capables de fabriquer des plaques d'une capacité massique de 35 à 40 ampères-heures par kilogramme. Mais, comme il s'agit de plaques à très faible durée, leur emploi en automobilisme ne peut être qu'exceptionnel (cas des courses par exemple).

En restant sur le terrain industriel, le tableau précédent nous montre qu'il est possible de trouver des éléments capables de débiter pendant cinq heures au régime de 4,44 ampères par kilogramme de plaques, et donner ainsi $5 \cdot 4,44 = 22,2$ ampères-heures par kilogramme de plaques, ce qui signifie que, dans les conditions ci-dessus établies (35 0/0 du poids pour la batterie, et vitesse de 20 kilomètres par heure), il est possible d'avoir une accumobîle pratique capable d'effectuer un parcours de $5 \cdot 20 = 100$ kilomètres sans charge.

Remarquons que le parcours augmente très vite lorsqu'on fait croître la proportion de poids de la batterie et qu'on diminue la vitesse, par suite de la propriété que possèdent les accumulateurs d'avoir une capacité assez rapidement croissante quand l'intensité diminue. Un calcul simple nous montrerait ainsi la possibilité de parcours de 200 à 300 kilomètres pour les voitures de courses.

Pour nous en tenir à la voiture pratique, nous pouvons dire que le parcours de 100 kilomètres est largement suffisant pour l'électromobilisme urbain, où la moyenne des parcours journaliers ne dépasse pas 50 kilomètres. Nous estimons cependant que cette réserve, qui peut paraître élevée *a priori*, est nécessaire pour parer, d'une part, aux éventualités d'augmentation de consommation (mauvais état de la voie, par exemple), et, d'autre part, à la baisse lente de capacité des batteries pendant leur fonctionnement.

On pourrait éviter cette diminution; mais il faudrait pour cela consentir à des frais d'entretien trop onéreux, et comme les plaques (les négatives principalement) sont en état d'assurer un long service avec une capacité qui diminue d'une façon graduelle, mais lente, mieux vaut les utiliser ainsi en partant d'une capacité initiale très supérieure.

Ces raisons rendent très difficile l'emploi des plaques genre Planté dans les accumobîles, à moins de prévoir un changement de batterie dans la journée, ce qui exige un retour au dépôt, des frais supplémentaires de manutention, et surtout un certain nombre de kilomètres haut le pied réduisant d'autant le parcours utile. Dans le tableau précédent en effet, toutes les plaques sont du type à oxydes rapportés, sauf le dernier élément, dont les positives

sont à grande surface. Sa capacité spécifique est la plus faible et atteint à peine 10 ampères-heures au régime de 4,44 ampères par kilogramme de plaques, ce qui ne permettrait dans les conditions ci-dessus qu'un parcours de :

$$\frac{10}{4,44} \cdot 20 = 45 \text{ kilom.}$$

Sur le montage des batteries d'automobiles. — Nous ne dirons rien ici du montage des éléments qui a été traité dans la deuxième partie. Rappelons que les bacs sont toujours en ébonite, le cellulotid devant

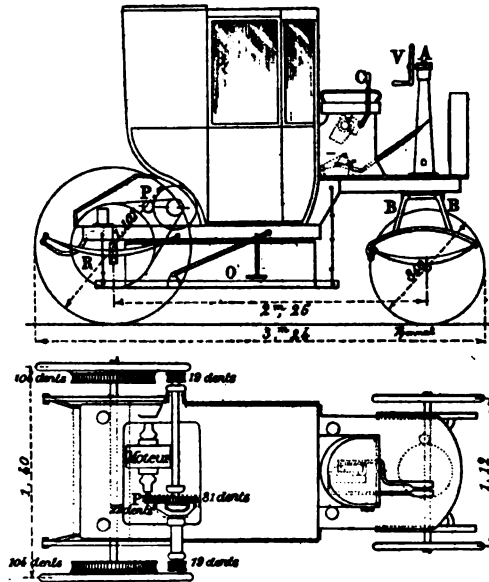


FIG. 365 et 366. — Fiacre de la Compagnie des Voitures électromobiles.

être proscrit par suite de son inflammabilité et du danger des étincelles dans une batterie dont la tension peut atteindre 110 volts. La fermeture des éléments doit être aussi hermétique que possible, tout en restant simple de façon à rendre faciles les opérations d'entretien. Le nombre d'éléments d'une batterie d'automobile est en général compris entre 40 et 45. Il est déterminé par la tension 110 volts dont on peut disposer pour la charge sur les secteurs.

Les éléments sont montés de différentes façons sur la voiture. Dans le fiacre de la Compagnie des Voitures électromobiles, représenté en figures 365 et 366, les éléments sont montés dans une caisse indé-

pendante suspendue au-dessous du châssis par quatre chaînes rattachées au truck par l'intermédiaire de ressorts. Ce procédé, qui a l'inconvénient de rendre la voiture peu élégante, possède l'avantage de permettre le remplacement rapide d'une batterie épuisée par une batterie chargée. C'est là un point important à considérer dans une exploita-

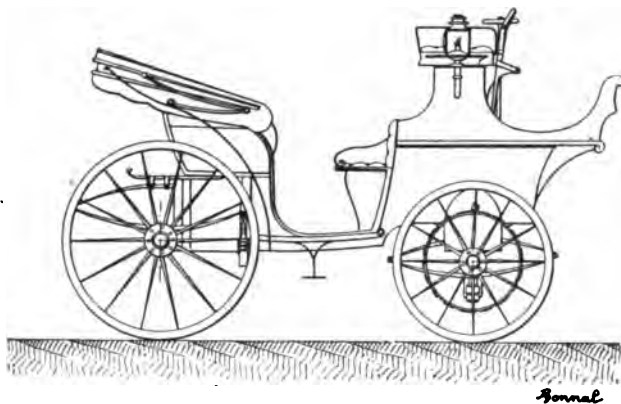


FIG. 567. — Coupé Kriéger.

tion, et c'est pour cette raison que la Compagnie générale des Voitures de Paris a adopté ce système dans son entreprise de fiacres électriques. Le fiacre utilisé par cette Compagnie est le type de la Compagnie française des Voitures électromobiles représenté en figures 565 et 566. Les accumulateurs, du type T. E. M., pèsent 750 kilogrammes pour un poids total de voiture à vide égal à 2300 kilogrammes.

Lorsqu'on recherche l'élégance, on dissimule les accumulateurs. Dans le coupé Kriéger, par exemple (*fig.* 567), et dans la nouvelle voiture de la Compagnie française des Voitures électromobiles, les accumulateurs sont répartis sous le siège du conducteur et sous le siège des voyageurs. Le montage et la sortie des caisses sont longs et incommodes.

Une autre disposition, représentée en figure 568, est celle du cab Jeantaud. Ici tous les éléments sont groupés dans une caisse séparée portée par l'essieu avant. La batterie, du type Fulmen, renferme 44 éléments et pèse 405 kilogrammes pour un poids total de la voiture égal à 1410 kilogrammes (y compris les deux voyageurs).

Quelle que soit la disposition employée, il est indispensable de prendre certaines précautions dans le montage, de façon à assurer un

isolement suffisant. La caisse doit d'abord être recouverte de plusieurs couches de peinture ou de vernis inattaquables à l'acide. Son fond doit être muni de rigoles et de trous permettant l'écoulement rapide de l'acide renversé accidentellement ou par les projections pendant la charge. Les bacs ne doivent pas porter directement sur le fond de la caisse; il est bon d'interposer des tasseaux ou des bandes en ébonite. Les différentes séries de bacs ne doivent pas se

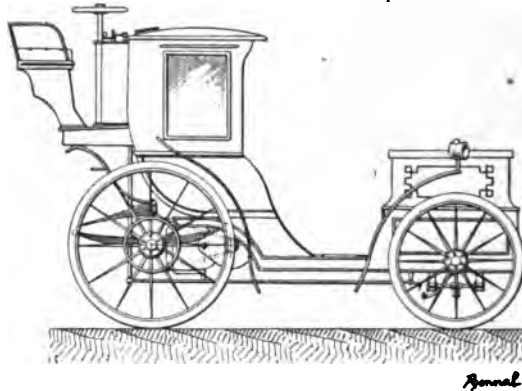


FIG. 568. — Cab Jeantaud.

toucher, car il en résulterait des dérivations entre bacs portés à des potentiels différents. Aussi doit-on disposer entre ces rangées des calages isolants dont l'épaisseur est limitée par le faible encombrement dont on dispose en général; dans certains cas, on choisit des bacs en ébonite qui portent sur deux de leurs faces des nervures ou des aspérités, de telle sorte que les surfaces de contact entre éléments voisins sont très réduites, ce qui atténue les pertes possibles par dérivations.

Pour réunir tous les éléments en tension, on peut adopter ou les connexions soudées ou les connexions boulonnées. Dans le premier cas, les contacts sont parfaits; mais le montage et le démontage sont rendus plus difficiles et nécessitent l'emploi de la soudure autogène. Dans le second cas, le montage et le démontage sont simples et rapides; mais les connexions demandent un certain entretien.

Dans tous les cas, les connexions ne doivent pas être trop rigides, car elles casseraient sous l'influence des trépidations. Une bonne précaution consiste à disposer des connexions doubles de façon à

éviter les dangers de panne par rupture de connexion. Avec une batterie bien montée, ces dangers n'existent pas.

Lorsqu'on adopte la connexion soudée, on donne une certaine élasticité en choisissant un câble de cuivre sous plomb portant à ses deux extrémités un œillet en plomb; dans cet œillet, on engage le téton porté par la barrette de connexion des plaques et on effectue la soudure autogène. La soudure électrique est excessivement pratique dans ce cas. Grâce à son enveloppe de plomb, la connexion est inattaquable. On a quelquefois employé du câble de cuivre sous gaine en caoutchouc; mais on n'évite pas ainsi l'attaque du cuivre qui peut être rongé sous l'enveloppe sans qu'on s'en aperçoive.

Le montage le plus employé avec connexion boulonnée consiste en lames de clinquant accolées et repliées en zigzag de façon à présenter une élasticité aussi grande que possible. La connexion ainsi constituée porte un trou à chaque extrémité. Un boulon en laiton passe dans ce trou ainsi que dans le trou correspondant d'une queue en plomb soudée à la barrette qui réunit les plaques. Le serrage de la connexion est effectué par des écrous et rondelles. Afin de retarder l'attaque par l'acide, on doit graisser ces connexions après le serrage.

Des deux extrémités de la batterie partent les câbles de groupage. Ceux-ci doivent être à isolement fort et, dans leur parcours, on doit les isoler aussi bien que possible de la caisse des accumulateurs.

Sur la charge des batteries d'automobiles. — Les prescriptions générales données à propos des batteries stationnaires s'appliquent ici. Il faut cependant tenir compte de ce fait que très rarement le conducteur d'automobile sait ce qu'a débité sa batterie. Seul un compteur de quantité ou d'énergie pourrait indiquer la décharge de la batterie; malheureusement, les compteurs n'ont pas donné de bons résultats sur les voitures, à cause des trépidations. Une indication approchée peut être donnée par un compteur kilométrique. Sachant qu'une voiture consomme en moyenne 80 watts-heures par tonne-kilomètre, on déduit facilement du poids de la voiture et du parcours en kilomètres la décharge de la batterie. Mais ce n'est là qu'une approximation, puisque, comme nous l'avons vu, la consommation est assez variable suivant les circonstances.

Pour ces différentes raisons, c'est la tension de la batterie qui doit servir d'indicateur de fin de charge. Les batteries à grande capacité spécifique doivent être chargées lentement. Au régime normal, la

tension par élément monte à 2,5 volts en moyenne (valeur donnée exactement par le constructeur pour le type déterminé) à la fin de la charge. On chargera donc jusqu'à cette valeur. De temps en temps il sera bon de prolonger la charge pendant quelques heures à régime plus lent (moitié du régime normal, par exemple).

Rappelons ici qu'on a intérêt, au point de vue de la conservation des plaques, à adopter pour une charge d'un temps déterminé une

intensité décroissante. Au début de la charge, par exemple, on peut adopter une intensité double du régime normal ; à la fin, on laisse baisser jusqu'à moitié de ce régime.

Pour les voitures particulières, la charge se fait, la batterie restant sur la voiture. Comme le conducteur n'est pas toujours électricien, il faut rendre très simples les opérations de mise en charge et impossibles les fausses manœuvres telles que l'inversion des batteries.

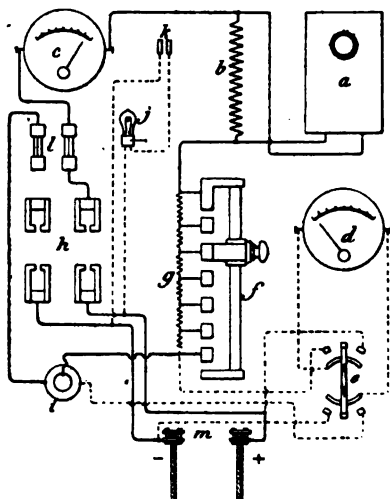


FIG. 569. — Schéma du coffret de charge T. E. M.

On a imaginé à cet effet des coffrets de charge pour batterie

d'automobiles. Ces coffrets, installés sur les secteurs, renferment tous les appareils nécessaires à la mise en charge et à la surveillance de cette charge. Les prises de courant sont telles que toute erreur de pôle est rendue impossible.

Parmi les dispositifs les plus pratiques employés pour la charge des batteries d'automobiles, signalons le coffret de charge T. E. M. de la Société pour le Travail électrique des métaux. La figure 569 représente le schéma du coffret ; les figures 570 et 571, ce coffret monté en applique, et la figure 572, les détails de la prise de courant à double conducteur.

Des bornes de charge *m* reliées aux deux pôles de la dynamo ou du secteur, le courant traverse un interrupteur bipolaire *h*, des coupe-circuits *l*, un ampèremètre *c*, un compteur de quantité *a*, un rhéostat *g* avec commutateur à curseur *f*, puis arrive à la batterie par la prise de courant universelle *i*. En outre, un voltmètre *d* avec

commutateur *e* à deux directions permet de lire la tension du réseau ou de la batterie en charge.

Tous ces appareils sont enfermés dans un coffret dont la porte est munie à la partie supérieure d'une glace qui permet de voir les cadrans de l'ampèremètre et du compteur.

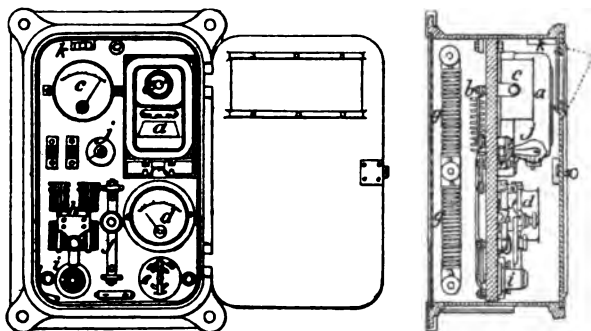


FIG. 570 et 571. — Coffret de charge T. E. M.

Une lampe *j* peut s'allumer automatiquement lorsqu'on ouvre la porte du coffret.

La prise de courant universelle se compose d'un câble souple à deux conducteurs, enfermé dans une gaine en cuir et terminé à ses

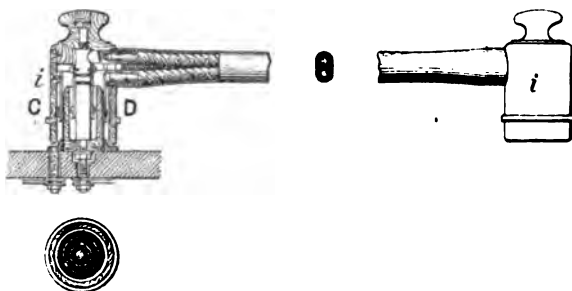


FIG. 572. — Détails de la prise de courant T. E. M.

extrémités par deux raccords semblables pouvant s'emboîter aussi bien sur la prise de courant du coffret que sur celle de la batterie.

Chaque raccord comprend deux tubes fendus, en laiton, de diamètres différents et de longueurs inégales, placés concentriquement à l'intérieur d'un manchon en bois qui les protège. Chacun de ces tubes

porte une douille dans laquelle est soudé un conducteur reliant les tubes semblables de deux raccords.

Aux extrémités des tubes sont montées des bagues fendues en acier qui, formant ressort, resserrent légèrement ces tubes et assurent un bon contact sur la prise de courant fixe. Celle-ci, semblable à celle de la batterie, se compose d'une virole en laiton reliée

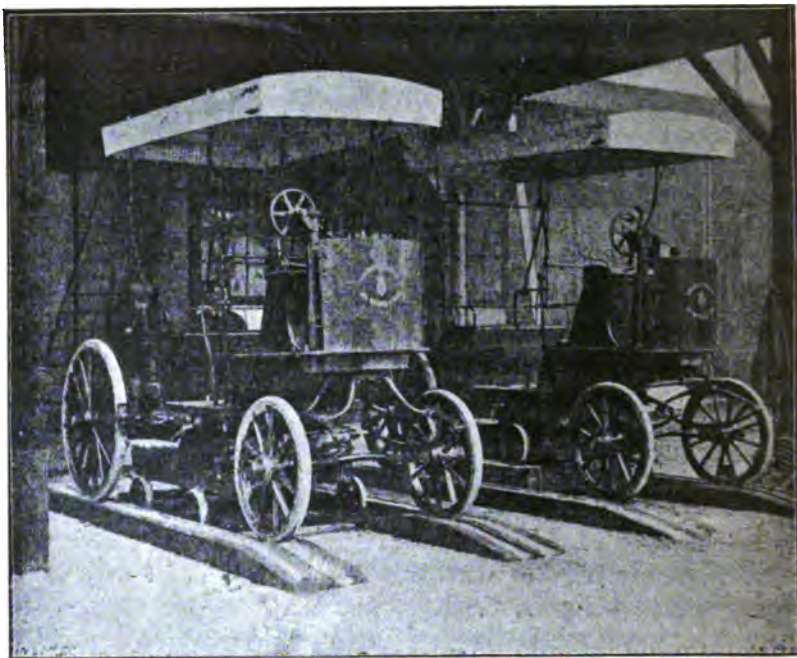


FIG. 573. — Manœuvre des batteries au dépôt d'Aubervilliers.

au pôle négatif et assujettie à l'extérieur d'une monture en bois évidée intérieurement et dans l'axe de laquelle est fixée une tige en laiton reliée au pôle positif.

Le câble qui relie la batterie au coffret passe sur le côté de l'enveloppe à travers une échancrure fermée par un tampon mobile.

Afin d'éviter qu'on retire le raccord sans ouvrir le circuit, le manchon en bois de ce raccord possède à la partie inférieure un épaulement sur lequel vient reposer la manette de l'interrupteur lorsque celui-ci est fermé.

Lorsqu'il s'agit d'une exploitation comme celle qui a été entreprise

il y a peu années par la Compagnie générale des Fiacres à Paris, les batteries sont chargées à l'usine. Les voitures dont les batteries sont déchargées rentrent au dépôt. Elles laissent là leurs batteries épuisées et repartent de suite avec de nouvelles batteries. La figure 573 montre comment se faisait au dépôt d'Aubervilliers l'enlèvement des batteries. La voiture rentrant au dépôt venait se placer sous un hangar abritant deux plates-formes avec plans inclinés. La voiture monte sur le plan incliné; un chariot sur rails est glissé sous la batterie et vient se placer sur la plate-forme d'un monte-charge hydraulique. Ce monte-charge soulève la batterie que l'on détache des chaînes de suspension à la caisse. Puis on fait redescendre le chariot au niveau des rails, et la batterie est ensuite conduite avec son chariot dans la salle de charge. Une manœuvre inverse permet de munir la voiture d'une batterie chargée.

Un dispositif du même genre est employé à New-York pour les fiacres électriques¹.

Sur l'entretien des batteries d'automobiles. — Les prescriptions générales d'entretien sont à peu près les mêmes que pour les batteries de tramways. Le niveau du liquide dans les bacs doit être maintenu toujours au-dessus des plaques. Si la batterie charge généralement sur la voiture, il faut la sortir périodiquement (une ou deux fois par semaine, par exemple, selon la température, la charge, le montage, etc.), afin d'ajouter de l'eau dans les éléments. On profitera de cette visite pour examiner la tension (fin décharge) des différents éléments et on s'assurera ainsi qu'il n'y a pas d'éléments faibles. Au besoin, pour mieux découvrir ceux-ci, on provoquera une petite décharge de quelques instants de la batterie sur un rhéostat. Dans le cas où un élément est reconnu faible, on doit le remplacer par un élément de rechange, puis examiner la cause du mal (court-circuit, insuffisance de capacité des plaques, etc.), et y remédier comme il a été indiqué pour les batteries à poste fixe.

Les démontages et remontages périodiques de toute la batterie, effectués en vue d'enlever la matière déposée dans les éléments, doivent être un peu plus fréquents que dans les exploitations de tramways, par suite de la plus grande limitation de l'encombrement, qui oblige à ne prévoir qu'un faible logement pour la matière et à rapprocher les plaques.

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXII, p. 88; 20 janvier 1900.

La durée des plaques est également plus faible, parce qu'il s'agit de plaques à plus grande capacité spécifique.

Lorsque les éléments sont assemblés par des connexions en cuivre boulonnées, il y a en outre à assurer l'entretien de ces connexions et de ces boulons, qui s'attaquent rapidement si on ne prend pas le soin de les nettoyer assez fréquemment et de les enduire d'huile, de vaseline ou autre substance protectrice.

Pour examiner la question économique dans les accumobiles, il est intéressant de déterminer les dépenses d'entretien dues aux batteries d'accumulateurs.

Une évaluation exacte est très difficile à établir, puisque, pour être rigoureux, il faudrait tenir compte du type d'accumulateur choisi et aussi des conditions et de l'importance de l'exploitation envisagée.

Les dépenses les plus importantes sont dues au remplacement des positives, des négatives et des bacs en ébonite, et à la main-d'œuvre de démontage et remontage des batteries.

De bonnes plaques positives, de capacité spécifique telle qu'elles permettent d'obtenir, dans les conditions exposées précédemment, un parcours initial de 100 kilomètres, peuvent facilement assurer, avant leur remplacement, un parcours total de 7.000 kilomètres. Le prix de revient de ces plaques, de fabrication économique, est de 1 fr. 30 environ par kilogramme. Pour les plaques négatives, on peut compter une durée une fois et demie plus grande, soit 10.500 kilomètres, et un prix de revient de 1 fr. 50 par kilogramme. La durée des négatives pourra d'ailleurs augmenter d'autant plus qu'on se contentera d'une capacité plus faible dans la suite.

La durée des bacs en ébonite est supposée ici égale à cinq années et nous prenons comme prix de l'ébonite 10 francs par kilogramme.

Au sujet de la main-d'œuvre, nous estimons que les batteries doivent être démontées et nettoyées tous les 3.500 kilomètres.

Dans ces conditions, on peut calculer comme suit les dépenses d'entretien relatives à 1 tonne de poids total de voiture et par kilomètre, d'après les chiffres donnés dans le chapitre précédent. Nous admettons ici que le poids des positives est égal à celui des négatives. En réalité, il peut y avoir une petite différence en plus ou en moins, d'après le nombre de plaques de l'élément, car si d'un côté la négative pèse un peu moins que la positive, d'un autre côté il y a toujours pour n positives $n + 1$ négatives. En moyenne, on peut

admettre un poids total égal, soit :

$$\frac{190}{2} = 95 \text{ kilogrammes.}$$

DÉPENSES D'ENTRETIEN

Plaques positives.....	$\frac{95 \cdot 1,3}{7000} =$	0,0177
Plaques négatives.....	$\frac{95 \cdot 1,5}{10500} =$	0,0136
Bacs en ébonite. Le poids de bacs pour 30½ kilogr. d'éléments est égal, d'après ce que nous avons vu, à $\frac{30\frac{1}{2} \cdot 0,1}{1,6} = 19$ kilogr.		
D'où une dépense totale de 19 . 10 = 190 fr. en cinq années.		
Si la voiture parcourt en moyenne 50 kilomètres pendant environ 340 jours par an, la dépense par tonne-kilomètre devient.....		
	$\frac{190}{5 \cdot 340 \cdot 50} =$	0,0022
Main-d'œuvre de démontage et de remontage	$\frac{20}{3500} =$	0,0057
TOTAL.....		<u>0,0392</u>

Nous ne tenons pas compte ici de l'entretien des autres accessoires, qui est très faible comparativement et qui peut être compensé par la reprise des vieilles matières : plomb, oxydes, ébonite.

On peut donc compter pour l'entretien des accumulateurs industriels à grande capacité spécifique une dépense d'environ 0 fr. 04 par tonne-kilomètre de voiture en ordre de marche. Une voiture de 1.800 kilogrammes parcourant en moyenne 50 kilomètres par jour donnera lieu à une dépense de :

$$1,8 \cdot 40 \cdot 0,05 = 3,60 \text{ francs environ par jour}$$

pour l'entretien de la batterie.

Ces valeurs sont loin d'être absolues ; elles donnent seulement une approximation ; d'ailleurs la façon de conduire la voiture, qui influe sur la consommation par tonne-kilomètre, influe également sur la durée de la batterie. De même la façon de charger exerce une certaine influence sur la durée des plaques ; les batteries à grande capacité spécifique doivent être chargées lentement, et il faut éviter les fortes surcharges.

Comme dépenses obtenues en pratique, nous citerons les

chiffres donnés¹ par la Compagnie française des Voitures électromobiles et relatifs aux voitures de grande remise effectuant un parcours d'environ 50 kilomètres par jour. L'entretien des accumulateurs revient là à 3 fr. 50 par jour, soit 0 fr. 07 par kilomètre-voiture, alors que les dépenses totales journalières atteignent 0 fr. 462 par kilomètre-voiture.

Ces chiffres concordent assez exactement avec ceux donnés ci-dessus (0 fr. 04 par tonne-kilomètre), puisque dans ce cas la voiture pèse environ 1.800 kilogrammes en ordre de marche.

1. Sencier et Delasalle, *les Automobiles électriques*, p. 13.

CHAPITRE VII

NAVIGATION PAR ACCUMULATEURS

Les accumulateurs sont employés pour la propulsion des bateaux de plaisance et des bateaux de guerre (sous-marins) ; les applications à la navigation industrielle sont moins nombreuses.

Les parcours que l'on peut effectuer avec une batterie d'accumulateurs, sans recharge, sont d'autant plus grands que la vitesse est plus faible ; mais ils augmentent alors beaucoup plus rapidement que dans le cas de la traction sur route. C'est qu'en effet, dans ce dernier cas, l'effort de traction (sauf en ce qui concerne la résistance de l'air aux très grandes vitesses) est à peu près indépendant de la vitesse, tandis que, sur eau, l'effort est proportionnel au carré de la vitesse, comme nous allons le voir.

Calcul d'une batterie pour bateau. — L'effort F en tonnes à exercer sur un bateau pour le faire avancer à une vitesse V en mètres par seconde dans des eaux larges et tranquilles est donné par la formule ¹ :

$$F = k \frac{AV^2}{2g},$$

dans laquelle A est le maître-couple (la plus grande section transversale de la partie plongée) en mètres carrés ; k est un coefficient qui dépend de la forme du bateau et qui varie, en général, de 0,10 à 0,16 pour les bateaux bien taillés pour la course. Lorsque la section de l'eau n'est pas très grande par rapport à A (dans les canaux étroits, par exemple), k augmente et peut atteindre et dépasser 0,20.

1. Reynier, *L'accumulateur voltaïque*, p. 206.

Pour un parcours total de L mètres, le travail nécessaire devient :

$$T = k \frac{AV^2}{2g} L \text{ tonnes-mètres,}$$

$$\text{ou encore } T = \frac{kAV^2L}{7,2} \text{ watts-heures.}$$

En rivière, l'eau ayant une vitesse propre v , on devra remplacer V par $V \pm v$, selon qu'on montera ou descendra le courant. Le travail exprimé ici est le travail utile. Le travail que devra donner la batterie sera plus grand. En appelant ρ le rendement du moteur électrique, avec sa transmission mécanique (ρ est voisin de 0,75), et ρ' le rendement des hélices (de bonnes hélices, d'assez grand diamètre, ont un rendement de 0,86), on aura pour le travail à exiger de la batterie

$$T = \frac{kAV^2L}{7,2\rho\rho'},$$

le temps de parcours étant

$$t = \frac{L}{V}.$$

Si on appelle x la masse de la batterie en kilogrammes d'un type d'élément dont on connaît l'énergie massique e exprimée en watts-heures par kilogramme, on aura pour la masse x de la batterie :

$$x \cdot e = \frac{kAV^2L}{7,2\rho\rho'}.$$

Cette formule montre bien que, pour effectuer un même parcours L , la masse d'accumulateurs augmentera très rapidement avec la vitesse, puisque, d'une part, x est proportionnel à V^2 , et que, d'autre part, e , énergie massique de la batterie, diminue notablement lorsque le temps de décharge devient plus faible.

Navigation de plaisance. — Les avantages que retire la navigation de plaisance de la traction par accumulateurs sont les mêmes que ceux de la traction électrique sur route. L'absence de bruit, d'odeur, de chaleur ainsi que la simplicité de manœuvre font de la propulsion par accumulateurs la navigation de plaisance par excellence.

L'inconvénient actuel réside dans les difficultés de la recharge, les postes de recharge sur rivière étant très peu nombreux.

Notre intention n'est pas de décrire ici les nombreux types de bateaux électriques déjà construits. Nous donnerons cependant, en figure 574, la coupe du canot électrique Immisch, qui montre le logement le plus généralement employé pour les accumulateurs.

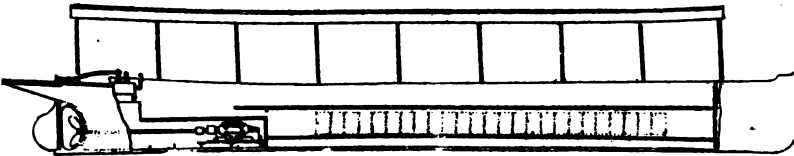


FIG. 574. — Canot Immisch, à accumulateurs.

Ceux-ci sont disposés sous les deux rangées de banquettes.

Sur la Tamise à Londres, les bateaux de ce type sont très nombreux et la Compagnie Woodhouse et Rawson a réparti le long du fleuve des stations de charge, comme celle représentée en figure 575.

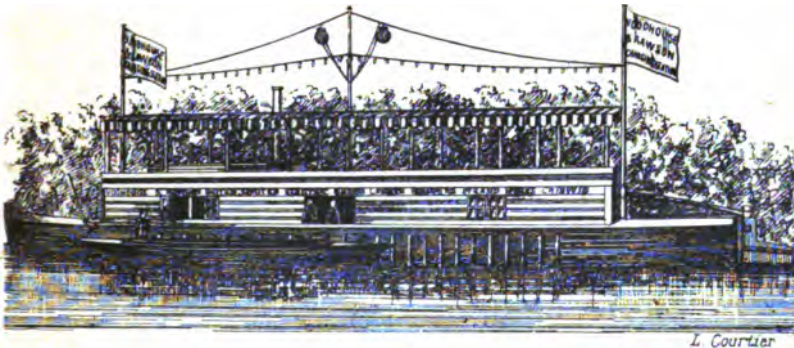


FIG. 575. — Station de charge pour bateaux électriques, sur la Tamise.

C'est une grande barque, qui peut être remorquée et qui renferme une machine à vapeur de 50 chevaux actionnant deux dynamos.

Sur la Sprée, à Berlin, la navigation par accumulateurs est également assez développée.

Navigation industrielle. — Il n'y a guère eu que des essais entrepris dans cette voie. Signalons les expériences faites en 1894 sur la propulsion des péniches de canaux et rivières¹. Les accumulateurs

1. *L'Industrie électrique*, t. III, p. 447; 10 octobre 1894.

étaient du type T. E. M. Nous mentionnerons également les essais de touage électrique dans les égouts de la ville de Paris. Le bateau à toueur électrique était actionné à l'aide d'une batterie Fulmen de 60 éléments pouvant débiter 60 ampères pendant deux heures.

Dans certains cas, la navigation par accumulateurs électriques peut être plus avantageuse que celle à vapeur. Lorsqu'il s'agit, par exemple, d'un service de bacs, la traversée étant courte et les arrêts relativement longs, la machine à vapeur doit avoir une très grande puissance et est mal utilisée. Il est plus économique alors de monter un groupe électrogène de plus faible puissance qui marche toujours à pleine puissance, soit pour charger une batterie d'accumulateurs, soit pour débiter en parallèle avec celle-ci sur le moteur électrique entraînant l'hélice.

Navigation sous-marine. — Dans les sous-marins, on emploie uniquement la traction électrique par accumulateurs (du moins pour le fonctionnement en immersion), tous les autres modes de propulsion étant impossibles, puisqu'ils fonctionnent avec combustion et perte de poids, ce qui est inadmissible pour l'habitabilité et la flottabilité.

Certains sous-marins ne possèdent que la propulsion par moteurs électriques et accumulateurs. Comme les parcours sont, ainsi que nous l'avons vu, forcément limités, ces sous-marins n'ont qu'un rayon d'action assez faible et ne peuvent s'éloigner à de grandes distances de leur poste de charge.

Dans d'autres types, qu'on appelle sous-marins autonomes, la propulsion électrique par accumulateurs n'est employée qu'en immersion. A la surface, le sous-marin utilise la puissance d'un moteur à vapeur, qui sert en même temps à effectuer la recharge de la batterie.

Nous avons étudié dans les descriptions (Voir notamment les figures 232, 233 et 234) différents types d'accumulateurs pour sous-marins. Ces accumulateurs sont, en général, montés dans des bacs en ébonite introduits dans des caisses en bois consolidées par des armatures extérieures. La fermeture doit être aussi hermétique que possible : en effet, le bateau peut dans certains cas être assez fortement incliné, et il importe d'éviter les renversements d'acide. Des bouchons spéciaux que l'on peut retirer au moment de la mise en charge permettent le dégagement gazeux.

Pendant cette opération de la charge, il est très important de prendre des dispositions (ventilateurs électriques par exemple) en

vue de la ventilation du bateau. L'encombrement étant limité, l'atmosphère du bateau ne tarderait pas en effet à être remplie du mélange détonant hydrogène-oxygène que la moindre étincelle suffirait à faire exploser.

Les plaques de même polarité d'un élément sont réunies soit par

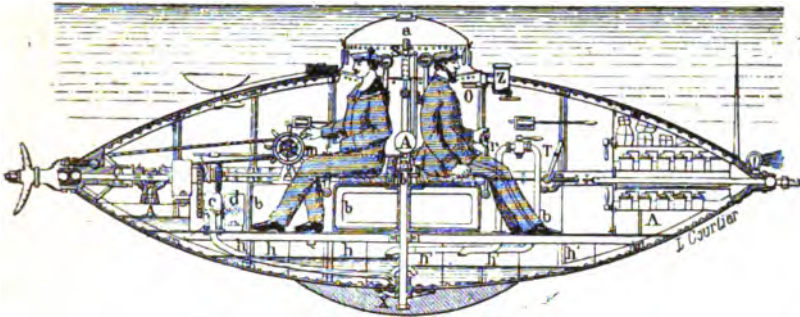


FIG. 576. — Sous-marin Goubet n° 1.

soudure à une barrette en plomb, soit par un boulon. Dans ce dernier cas, les queues des plaques traversent le couvercle par un joint étanche et le boulonnage est extérieur, ce qui diminue les chances

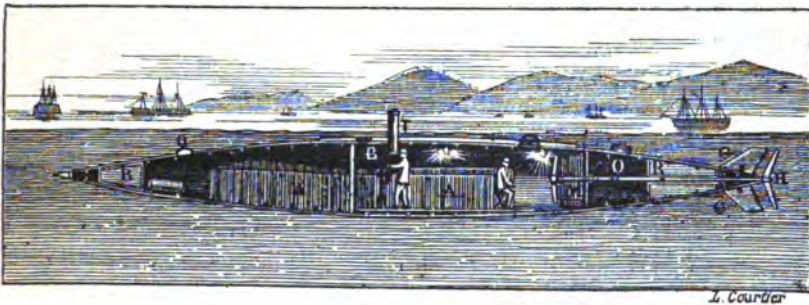


FIG. 577. — Sous-marin Gymnote.

d'attaque des boulons; les connexions de bac à bac sont serrées sur ces mêmes boulons. Lorsque les plaques sont soudées à une barrette en plomb, celle-ci se trouve sous le couvercle; qui n'est alors traversé que par un téton en plomb portant une tige filetée qui permet de boulonner la connexion extérieurement.

Les capacités spécifiques que l'on exige de ces éléments, tout en restant assez élevées, ne sont pas aussi grandes que celles des éléments d'automobiles; mais la durée est plus longue. A ce propos, il

est intéressant de signaler ici les résultats d'un Concours d'Accumulateurs pour sous-marins, concours effectué en 1901-1902 par la Marine française¹. D'un poids maximum de 225 kilogrammes, les éléments devaient débiter à 660 ampères et charger à 330 ampères. On éliminait successivement les éléments lorsqu'ils n'étaient plus capables de débiter une demi-heure au régime de 660 ampères jusqu'à la tension minima 1,65 volt. On restituait pendant la charge une quantité d'électricité supérieure de 50 0/0 à celle fournie pendant la décharge précédente.

Sur 21 éléments engagés, 11 étaient du type à oxyde rapporté, 9 avaient des positives genre Planté et des négatives à oxyde rapporté et 1 seul possédait positives et négatives genre Planté. Après 251 décharges, 5 éléments fonctionnaient encore, parmi lesquels 4 à positives et négatives du type à oxyde rapporté et 1 seul à positives Planté et négatives à oxyde rapporté.

Ces essais montrent que, pour cette application spéciale, les éléments à oxyde rapporté paraissent les plus favorables.

Quant à la disposition des éléments dans le bateau, elle est assez variable. Dans *le Goubet n° 1* (fig. 576), la batterie de 30 accumulateurs est logée à l'avant en A. Dans *le Gymnote* (fig. 577), la batterie, du type T. E. M., est située au milieu dans une cabine spéciale en A.

Le nombre des sous-marins est actuellement assez élevé et il s'accroît de jour en jour dans toutes les marines de guerre ; mais c'est la France qui en possède le plus. Cette application aux bateaux sous-marins semble donc devoir se classer parmi les plus importantes des applications des accumulateurs.

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXXII, p. 229 ; 16 août 1902.

CHAPITRE VIII

SUR L'AÉROSTATION PAR ACCUMULATEURS

Nous nous contenterons de signaler cette application, que les progrès effectués en accumulateurs pendant ces dernières années rendent actuellement possible.

Le calcul d'une batterie d'accumulateurs pour ballon dirigeable peut se faire approximativement d'après les formules indiquées par le commandant Ch. Renard ¹ pour les ballons allongés (y compris nacelle et filet).

La résistance F en kilogrammes opposée par l'air au mouvement longitudinal de l'appareil est égale à $0,01685D^2V^2$, en appelant D le diamètre du ballon en mètres, et V sa vitesse en mètres par seconde.

La puissance utile P_u en kilogrammètres par seconde est donc $0,01685D^2V^3$ et, en faisant intervenir le rendement de l'hélice, la puissance P à exercer sur l'arbre de l'hélice devient égale à $0,0326D^2V^3$.

Si on appelle ρ le rendement du moteur électrique et de la transmission, l la longueur du parcours en mètres, x la masse en kilogrammes de la batterie d'énergie massique e en watts-heures par kilogramme au régime de décharge $\frac{l}{V}$ (temps de décharge en secondes), on aura

$$\frac{9,81 \cdot 0,0326D^2V^2l}{3600\rho} = xe,$$

d'où on déduira la masse x de la batterie.

1. *Comptes Rendus à l'Académie des Sciences*, 7 décembre 1885.

CHAPITRE IX

ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE DES VÉHICULES A L'AIDE D'ACCUMULATEURS

Une application assez importante des batteries d'accumulateurs est celle de l'éclairage des véhicules. Lorsque le véhicule est à traction électrique, les lampes sont alimentées par la source électrique elle-même. Mais, dans tous les autres cas, que la traction soit mécanique ou animale, l'éclairage électrique n'est industriellement possible que par l'emploi de batteries d'accumulateurs.

C'est ainsi que certaines voitures de maître ou de grande remise sont munies d'une batterie de quelques éléments (on prend souvent 6 éléments pour des lampes de 12 volts) qui assure l'éclairage. On éclaire de même certains tramways. Dans ces cas les éléments, qui doivent être transportables, sont montés dans une caisse que l'on enlève pour la charge à la fin du service.

Mais l'application la plus importante, et sur laquelle nous insistons davantage ici, est celle de l'éclairage électrique des trains.

Avantages de l'éclairage des trains par accumulateurs. — Les avantages de l'éclairage électrique sur l'éclairage à l'huile sont indiscutables; ils peuvent se résumer comme suit: propreté, plus grande intensité lumineuse sans échauffement, possibilité d'allumage et d'extinction à volonté, moindre manutention, constance de l'éclairage, etc.

Au point de vue économique, à égalité d'intensité lumineuse, l'éclairage électrique peut être également plus avantageux. Voici en effet quelques chiffres donnés à ce propos par MM. E. Sartiaux et C. Jacquin¹ et relatifs à l'éclairage adopté sur les chemins de fer du Nord, avec accumulateurs du type T. E. M.

1. *Revue générale des chemins de fer* (mars 1893); — *l'Industrie électrique*, t. II, p. 234; 25 mai 1893.

Pour une voiture de 1^{re} classe, à quatre compartiments renfermant chacun une lampe de 10 bougies, on compte comme prix d'installation :

	Francs
16 éléments à 9 plaques contenus dans 8 boîtes..	462 »
4 coffres fixes avec ferrures et accessoires.....	120 »
2 commutateurs.....	7 »
4 supports.....	30,60
4 lampes	7,80
4 contacts	21,60
Câbles de raccordement et pose.....	66 »
Total.....	725 »

La batterie peut alimenter les 4 lampes de 10 bougies (30 watts) pendant trente heures et donner 120 lampes-heures, ou 3.600 watts-heures.

A la charge, en comptant un rendement en quantité égal à 0,85, il faut fournir à la batterie 143 ampères-heures, soit, sous 2,4 volts par élément, 3.500 watts-heures.

A 20 centimes le kilowatt-heure, la dépense d'énergie devient, par lampe-heure :

$$- \frac{5,5 \cdot 0,2}{120} = 9 \text{ millimes.}$$

L'entretien des accumulateurs, compté à 10 0/0 par an, pour un éclairage de 2.190 heures, donne lieu à une dépense de

$$\frac{46,2}{2190 \cdot 4} = 5,3 \text{ millimes par lampe-heure.}$$

Le renouvellement des lampes, en supposant une durée de 300 heures, représente 6,5 millimes par lampe-heure.

L'amortissement du capital à 5 0/0 et l'intérêt à 4 0/0 représentent 4,8 millimes par lampe-heure.

La manutention, comptée comme pour l'huile, revient à 3,3 millimes par lampe-heure.

Les dépenses totales sont ainsi égales à 28,9 millimes par lampe-heure de 10 bougies, tandis qu'elles s'élèvent à 38 millimes par lampe-heure de 7 bougies dans le cas de l'éclairage à l'huile.

En Allemagne, d'après M. Staberow¹, le prix de revient de la

1. *L'Industrie électrique*, t. IV, p. 302; 25 juillet 1895.

lampe-heure de 10 bougies serait de 34 millimes, et, en ajoutant un dividende de 4 0/0 et 3 0/0 d'amortissement, on arriverait à 78 millimes.

En Suisse, sur le Jura-Simplon, d'après le D^r Büttner, la lampe-heure de 10 bougies reviendrait à 44 millimes.

Enfin, les chemins de fer du Danemark arriveraient au prix de 76 millimes.

Si on compare avec le prix de revient de l'éclairage au gaz riche, on trouve, d'après M. Wallitseeck¹, que l'éclairage électrique peut être plus économique pour de grandes installations. L'Administration impériale des Postes allemandes, par exemple, donne pour 1898 le prix de 44 millimes par lampe-heure de 12 bougies dans le cas de l'éclairage électrique, et 36 millimes pour la même quantité de lumière avec l'éclairage au gaz d'huile.

Depuis ces dernières années, l'acétylène est devenu un concurrent plus sérieux de l'éclairage électrique. Mais, par suite des dangers qu'il présente, on le mélange au gaz d'huile (3/4 de gaz d'huile et 1/4 d'acétylène), ce qui double le pouvoir éclairant de ce dernier. Dans ce dernier cas, l'éclairage est cependant très souvent moins économique que l'éclairage électrique par batterie et dynamo, notamment sur les grandes voitures à éclairage intense.

Différents systèmes d'éclairage des trains. — a) *Emploi des batteries d'accumulateurs seules.* — Différents systèmes sont actuellement employés pour l'éclairage électrique des trains. Les plus importants sont ceux qui utilisent uniquement les accumulateurs. Dans quelques autres systèmes on emploie à la fois des dynamos et des accumulateurs.

Dans le premier cas, on peut soit adopter une ou deux batteries pour le train entier, soit munir chaque wagon d'une batterie.

La première méthode ne peut être employée que sur les petits réseaux avec des trains qui ne changent pas souvent de composition, n'ont que de petits parcours de nuit et dont les périodes de repos sont assez longues pour permettre la recharge des batteries.

Sur les chemins de fer de l'Etat danois, cette méthode est actuellement adoptée sur 700 voitures environ.

Chaque train est muni de quatre batteries, dont deux sont disposées dans le fourgon de tête, et les deux autres, dans le fourgon de

1. *Zeitschr. f. Elektrotechn.*; — *Bulletin des Ingénieurs civils*, juillet 1901.

queue. Chaque batterie comporte 36 éléments d'une capacité de 130 ampères-heures pour une intensité de 6 ampères.

Les deux batteries de chaque voiture débitent en parallèle sur un circuit particulier, de sorte que la moitié des lampes installées dans un wagon est alimentée par les batteries de la première voiture, et l'autre moitié, par les batteries de la dernière voiture.

Chaque élément renferme 6 positives et 7 négatives montées dans un bac d'ébonite muni d'un couvercle en verre.

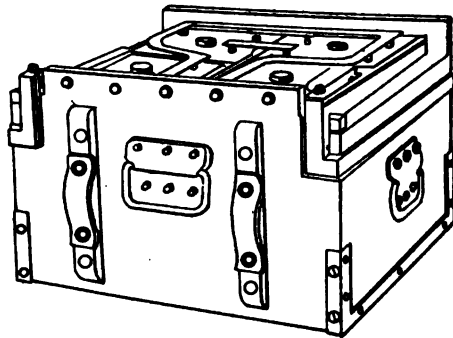


FIG. 578. — Caisse de 4 éléments employée sur les chemins de fer de l'Etat danois.

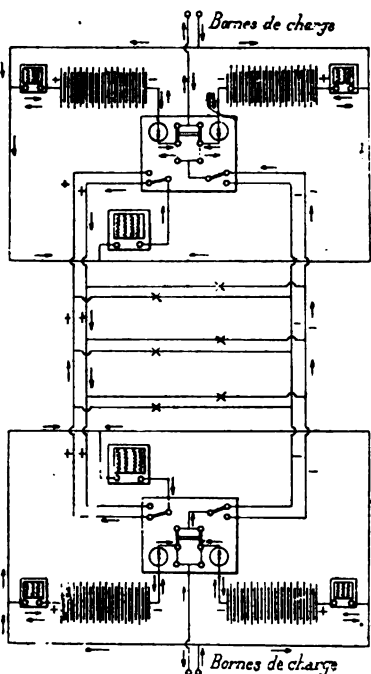


FIG. 579. — Schéma de montage des batteries sur les chemins de fer de l'Etat danois.

8 bougies pour les 1^{re} et 2^e classes et 2 lampes de 5 bougies pour les 3^e classes. Chacune des lampes est branchée sur un circuit spécial.

Chaque série de 4 éléments est disposée dans une caisse en bois (Voir fig. 378) munie extérieurement des rails de contact. En poussant ces boîtes dans les compartiments ménagés spécialement sous la voiture, le contact s'établit automatiquement entre ces rails et des ressorts. Le poids d'une caisse de 4 éléments est de 85 kilogrammes, de sorte que la batterie double contenue dans chaque voiture pèse 1,5 tonne.

La figure 579 donne le schéma du montage. Comme on le voit, les deux conducteurs positifs sont d'un côté, pendant que les deux conducteurs négatifs sont de l'autre côté des wagons. Chaque compartiment renferme 2 lampes de

Pour éviter un travail inégal des deux batteries en parallèle, on dispose dans le circuit une petite résistance réglable w . Une autre résistance plus grosse, W , est placée dans le circuit général des deux batteries et sert à maintenir constante, pendant la décharge, la tension aux bornes des lampes. Ce réglage se fait à la main.

Les batteries sont fournies en partie par l'« Accumulatoren-Fabrik A.-G. », de Berlin, et en partie par la « Kölner Accumulatoren-Werke Gottfried Hagen », de Kalk, près de Cologne.

La recharge des batteries se fait en trois ou quatre heures, aux stations terminus.

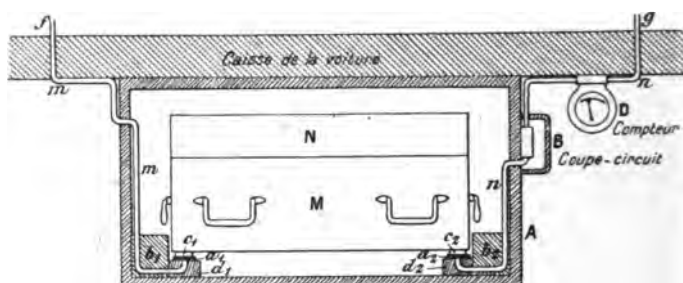


FIG. 580. — Caisse d'accumulateurs du Jura-Simplon.

Ce système, employé depuis de longues années, donne toute satisfaction. Mais il convient de remarquer que les parcours sont très courts et ne dépassent pas quatre heures, tandis que les stationnements atteignent dix heures, ce qui permet de recharger très facilement. Ce sont évidemment là des conditions exceptionnelles.

Le plus généralement, on munit chaque voiture d'une batterie. Le prix de toutes les petites batteries est évidemment un peu plus élevé que celui d'une ou deux batteries pour le train entier ; mais on rend ici chaque voiture indépendante, ce qui est indispensable sur les grands réseaux.

Deux cas sont à examiner selon que la recharge des batteries est effectuée à l'usine ou qu'elle est faite sur les voitures elles-mêmes.

Citons, comme exemple du premier cas, l'éclairage des chemins de fer suisses du Jura-Simplon. Chaque voiture est munie d'une batterie de 9 éléments de 125 ampères-heures, renfermés dans une caisse unique pesant ainsi 120 à 130 kilogrammes et munie de connexions automatiques par bandes en laiton.

La figure 580 représente la disposition de la caisse dans le coffre. En B se trouve un plomb fusible logé dans un petit coffret fixé contre

la paroi latérale du coffre à accumulateurs. D est un compteur de temps, système Aubert, gradué jusqu'à trente heures et indiquant la durée de l'éclairage depuis le début de la décharge.

Les batteries déchargées sont enlevées des voitures et transportées à l'usine sur des chariots ; des batteries rechargées sont introduites à leur place.

A l'usine, la charge se fait en neuf heures. Pour 668 voitures éclairées électriquement, il est nécessaire de disposer de 1.150 batteries.

Presque tous les bureaux-postes ambulants de l'Allemagne du Nord sont également éclairés par ce système. Les voitures postales de 12 mètres de longueur possèdent 2 batteries de 16 éléments chacune ; les voitures de 10 mètres qui servent en même temps de fourgon à bagages n'ont qu'une batterie de 16 éléments.

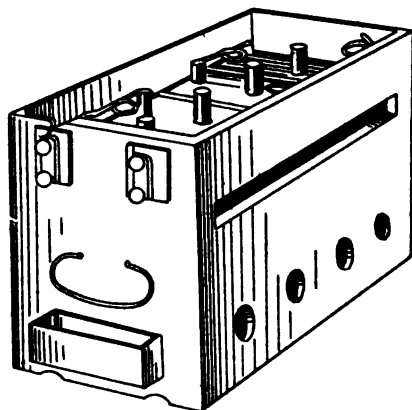


FIG. 581. — Caisse d'accumulateurs des wagons-poste allemands.

Une batterie comprend 4 caisses de 4 éléments. La figure 581 montre une caisse fournie par la fabrique Böese et C^{ie}. La capacité des éléments est de 120 ampères-heures.

Dans les anciennes batteries, chaque élément renfermait 4 positives et 5 négatives ; les nouvelles batteries sont montées à 7 plaques seulement.

Les positives sont des plaques à grandes pastilles de matière active ; les négatives sont du type à grille. Les bacs sont en celloïd ; ils sont contenus par 4 dans une caisse en bois qui porte, à la partie inférieure, des trous permettant d'inspecter l'intérieur des éléments. Le poids total d'une batterie de 4 caisses (16 éléments) est de 184 kilogrammes ; les batteries nouvelles pèsent seulement 172 kilogrammes. La figure 582 représente la disposition intérieure d'une voiture ; l'installation comprend 7 lampes de 12 bougies. La batterie est logée sous une table.

Il y a, en Allemagne, environ 1.500 wagons-poste ainsi installés.

La charge est effectuée dans des usines spéciales aux stations terminus ; on groupe à cet effet 32 éléments en tension.

L'entretien des accumulateurs est effectué à forfait par la Société Bœse, à raison de 20 0/0 du prix d'achat, par an.

En France, l'Administration des Postes possède un certain nombre de bureaux ambulants aménagés de la même manière que les wagons-poste allemands. Chaque voiture possède 2 batteries de 32 éléments ayant une capacité de 180 ampères-heures et pesant 720 à 780 kilogrammes. Elles alimentent 24 lampes de 10 bougies. Ces batteries sont de différents types, Dinin, T. E. M., Fulmen, Oméga, Champagne.

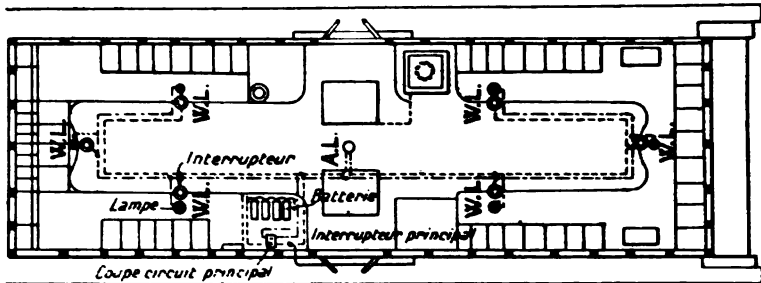


FIG. 582. — Schéma d'installation d'un wagon-poste allemand.

La Compagnie des chemins de fer de l'Est a en service 154 voitures éclairées par accumulateurs. Chaque voiture possède 2 batteries, comprenant chacune 3 boîtes de 4 éléments de 75 ampères-heures, pesant de 60 à 70 kilogrammes, soit 360 à 420 kilogrammes par voiture. Les boîtes sont réunies en tension par des fiches rondes fendues que l'on introduit dans une douille. Les éléments sont des types T. E. M., Pollak, Tudor.

Les lampes 2 lampes de 6 bougies par compartiment sont réparties sur deux circuits ayant le négatif commun. Les batteries, calculées pour vingt-deux heures d'éclairage, sont rechargées à l'usine de Paris où elles sont transportées par 6 boîtes à la fois sur des charrettes suspendues sur ressorts.

Parmi d'autres exemples de ce même procédé, citons les chemins de fer de l'Etat hongrois, le chemin de fer autrichien du Nord-Kaiser-Ferdinand, les chemins de fer italiens de la Méditerranée, les chemins de fer de l'Adriatique, les chemins de fer badois.

Des renseignements très complets ont été donnés par Ch. Jacquin¹ sur ces différentes exploitations.

1. L'Eclairage électrique, t. XXXI, p. 351; 7 juin 1902.

On évite les manutentions de batteries en chargeant celles-ci sur les voitures elles-mêmes. L'éclairage est moins coûteux que dans le cas précédent, parce qu'on évite les frais de manutention des batteries et que le nombre total de batteries doit être bien moindre. Cependant un inconvénient réside dans l'immobilisation des trains pendant la charge; on atténue cet inconvénient en chargeant assez rapidement.

Parmi les exploitations de ce genre, signalons celle de la Compagnie des chemins de fer du Nord. Indépendamment des trains de Ceinture-Nord, toutes les grandes voitures (au nombre de 165 en 1902) à bogies sont munies de l'éclairage par accumulateurs. Chaque voiture possède une intensité lumineuse de plus de 200 bougies. Elle porte entre la caisse et le tirant du brancard des coffres pouvant contenir 2 batteries de 30 éléments (les lampes sont à 55 volts); mais on ne prend 2 batteries que pour les longs trajets et les services internationaux. Deux réducteurs, placés dans une armoire s'ouvrant sur le couloir, permettent de grouper, selon le point de la décharge, 28, 29 ou 30 éléments sur les 2 batteries débitant en parallèle. En plaçant les manettes sur une quatrième touche marquée charge, on réunit en tension les deux batteries pour la charge.

Les accumulateurs sont du type T. E. M. Ils sont montés par deux dans des paniers légers en treillis de fer plombé et verni.

D'une capacité de 140 ampères-heures, les éléments sont montés dans des bacs en ébonite fermés par une feuille souple en caoutchouc; ils sont groupés en tension par une connexion en plomb soudée.

Les paniers, d'un poids de 47 kilogrammes, reposent dans le coffre sur des plaques de verre cannelé qui les isolent. On les réunit en tension à l'aide de connexions en câble sous caoutchouc, terminées par une languette en maillechort peu oxydable qui s'engage sur une pince en métal semblable, formant ressort, et fixée sur la barrette de plomb reliant les plaques extrêmes des paniers.

Au lieu de 15 paniers, les voitures à deux essieux n'en renferment que 8. Un coffret extérieur renferme également un réducteur qui permet de mettre à volonté 14, 15 ou 16 éléments en tension.

La charge des trains se fait dans des usines spécialement aménagées (le Landy, Saint-Ouen, Calais, Fives-Lille). La disposition employée permet la charge de tous les trains, quel qu'en soit le nombre des voitures. Les prises de courant sont reliées au train par

deux douilles en laiton protégées par une poignée en bois et présentant une cavité en forme de + pour le pôle positif, et de — pour le pôle négatif. Des bornes de forme correspondante se trouvent dans les coffrets des voitures. Les différentes voitures sont réunies en tension par des câbles volants terminés par des pièces de même forme que celles des prises de courant.

La charge se fait à potentiel constant et dure environ trois heures.

Tous les quinze jours, on examine les batteries sur les voitures. Tous les deux mois environ, les batteries sont retirées et examinées à l'atelier.

Sur le chemin de fer de Ceinture, tout le nouveau matériel (243 voitures en 1902) a été muni de l'éclairage par accumulateurs. Les éléments, du type T. E. M., sont montés dans les mêmes conditions que sur le Nord. Les voitures de seconde classe qui renferment une lampe de 10 bougies par compartiment, sont munies de 8 paniers de 2 éléments. Sur les voitures de première classe, chaque compartiment possède 2 lampes de 12 bougies ; aussi prend-on une batterie de 30 éléments. La charge se fait sur les trains mêmes en gare de Courcelles, dans les mêmes conditions qu'au Nord (charge à potentiel constant, sous 300 volts environ ; durée, trois heures).

Ici l'éclairage par accumulateurs est beaucoup plus économique que l'éclairage à l'huile ou au gaz, parce que l'éclairage n'est pas permanent dans la journée ; l'allumage au passage sous les tunnels est à la disposition du chef de train. A cet effet, chaque voiture possède un interrupteur commandé par un relais, tous les relais étant réunis à une conduite générale qui permet de les commander de l'un ou de l'autre des fourgons.

La Compagnie d'Orléans a adopté ce même système d'éclairage sur toutes ses voitures (112 en 1902) des lignes Paris-Robinson et Paris-Limours et, en outre, sur les voitures à couloir (30 en 1902) des express.

Les accumulateurs sont, pour les deux tiers, du type T. E. M. ; les autres sont du type Oméga. Chaque voiture de la ligne de Sceaux renferme 4 boîtes de 3 éléments, disposées dans 4 coffres placés sous le châssis. Les connexions se font automatiquement. Ces 12 éléments de 120 ampères-heures assurent l'éclairage de 2 lampes de 4 bougies dans les 4 compartiments des voitures de première, 1 lampe de 6 bougies dans les 6 compartiments des voitures de seconde, 1 lampe de 4 bougies dans les 7 compartiments des voitures de troisième.

Pour la charge, on réunit en tension, à l'aide de câbles, 6 voitures. La charge se fait sous 200 volts, à la gare de Sceaux ; elle dure quatre heures environ.

Sur les wagons à couloir, on emploie les mêmes éléments, mais au nombre de 37 ou 38. La charge se fait en gare de Paris, place Walhubert.

Enfin différentes autres Compagnies emploient ce même système ¹.

b) *Emploi des batteries d'accumulateurs avec dynamos.* — Afin d'éviter, soit les manutentions de batteries, soit l'immobilisation des voitures pendant la charge, on monte sur le train une ou plusieurs dynamos pouvant effectuer la recharge des batteries pendant la marche.

Dans certaines installations, une dynamo unique, placée dans le fourgon, reçoit son mouvement de l'essieu ; la batterie est également disposée dans le fourgon et sert à l'alimentation du train entier (London-Brighton Railway, Great Northern, Angleterre).

Dans d'autres cas, la dynamo est actionnée par un moteur à vapeur soit sur la locomotive, soit sur le fourgon avec la batterie d'accumulateurs (Great Eastern Railway, Compagnie Pullmann, Amérique).

Avec ces systèmes, les voitures ne sont pas suffisamment indépendantes, et c'est dans bien des cas une gêne d'exploitation. L'indépendance absolue des voitures est obtenue en montant sur chaque voiture une dynamo et une batterie d'accumulateurs.

La dynamo est commandée par l'essieu ; elle doit assurer l'éclairage et la charge de la batterie qui débite pendant les arrêts.

Des dispositifs spéciaux doivent être employés pour maintenir constante la tension aux bornes des lampes, quelle que soit la vitesse de la dynamo, d'une part, et l'état de la batterie, d'autre part.

Sans vouloir décrire ici les nombreux systèmes employés ou préconisés ², nous donnerons quelques renseignements sur les plus importants.

Dans le système Stone, qui est employé en Angleterre et en Belgique et a été essayé sur l'Ouest en France, la force électromotrice de la dynamo est maintenue constante par suite de la constance de la vitesse de cette dynamo, quelle que soit celle du train (30 à 120 kilo-

1. Voir l'étude de Ch. Jacquin, *l'Éclairage électrique*, t. XXXI, p. 348 ; 7 juin 1902.

2. Voir les articles de Ch. Jacquin, *l'Éclairage électrique*, t. XXXI, p. 428 21 juin 1902 ; — t. XXXII, p. 417 ; 20 septembre 1902 ; — t. XXXII, p. 457 ; 27 septembre 1902.

mètres à l'heure). Ce résultat est obtenu automatiquement par simple glissement de la courroie qui commande la dynamo. Celle-ci est suspendue au châssis de la voiture, de telle façon que son poids produit sur la courroie une composante de tension telle qu'à la vitesse de 40 kilomètres à l'heure, l'effort d'adhérence est égal au couple résistant de la dynamo. A partir de cette vitesse, il y a glissement de la courroie et la vitesse de la dynamo reste presque constante.

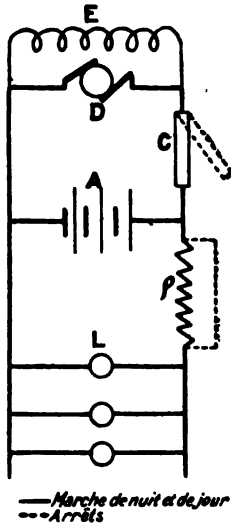


FIG. 583. — Schéma du système Stone.

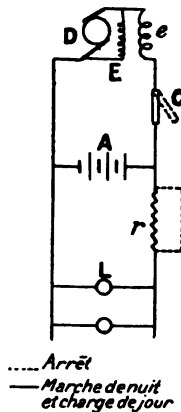


FIG. 584. — Schéma du système Vicarino.

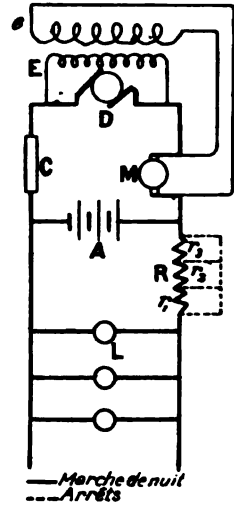


FIG. 585. — Schéma du système Auvert.

Un commutateur spécial monté sur l'arbre de la dynamo rend le fonctionnement indépendant du sens de marche. La mise en charge de la batterie, quand la tension est suffisante, est effectuée mécaniquement sous l'action de la force centrifuge. En même temps, une résistance est introduite dans le circuit des lampes pour compenser l'augmentation de tension due à la batterie en charge.

La figure 583 représente la disposition schématique. A l'arrêt, les lampes L sont alimentées par la batterie A. A partir d'une certaine vitesse, le conjoncteur C relie la dynamo D à la batterie A et intercale la résistance d'absorption dans le circuit des lampes.

Le système Vicarino est employé sur quelques voitures des réseaux de l'État français, de l'Ouest, de l'Orléans, du Midi, du

Paris-Lyon-Méditerranée, de l'Est, ainsi qu'en Espagne. La figure 584 montre la disposition schématique.

La dynamo D possède deux enroulements, l'un en dérivation, et l'autre traversé par le courant qui alimente à la fois les accumulateurs et les lampes. Ces deux enroulements sont calculés de telle façon que, lorsque la vitesse de la dynamo s'accélère, la tension aux bornes n'augmente que très légèrement, le courant traversant l'enroulement à gros fil désaimantant les inducteurs. Lorsque la dynamo est mise en mouvement, elle s'excite comme une machine en dérivation; la vitesse devenant suffisante, le conjoncteur automatique C la met en circuit avec la batterie et intercale en même temps la résistance r dans le circuit des lampes. Dans le cas d'un changement de sens de marche, les balais tournent automatiquement de 180° .

Le système Auvert a été appliqué sur le Paris-Lyon-Méditerranée. Il est représenté schématiquement en figure 585. D est la dynamo actionnée par l'essieu, C le conjoncteur-disjoncteur, A la batterie d'accumulateurs, R la résistance d'absorption divisée en trois parties, M un petit moteur destiné au réglage. Ici, la résistance R est intercalée par un appareil spécial distinct du conjoncteur-disjoncteur C. Les trois parties de la résistance sont reliées à trois lames flexibles en laiton, que l'armature d'un électro-aimant vient ployer à fond au repos, de telle sorte que la résistance est en court-circuit. L'électro-aimant est réglé de telle sorte que l'attraction de son armature commence lorsque le conjoncteur vient de fonctionner; cette armature libère d'abord la première lame, ce qui introduit un tiers de la résistance. Les deux autres tiers sont introduits successivement lorsque la tension augmente, par suite de l'augmentation de vitesse.

Un inverseur à bascule change les connexions entre la dynamo et la batterie quand la marche change de sens.

Pour la régulation de la tension fournie aux accumulateurs, on oppose à la force électromotrice de la dynamo une force contre-électromotrice progressivement croissante avec la vitesse. Celle-ci est obtenue à l'aide d'un petit moteur série M intercalé dans le circuit principal, et dont l'induit porte un disque en bronze de 15 centimètres de diamètre, sur lequel deux frotteurs en charbon exercent une pression réglée. Lorsque la conjonction vient d'être faite (vers 40 kilomètres à l'heure), le couple moteur est égal au couple résistant des balais, et le moteur commence à tourner. La vitesse du moteur et, par suite, la force contre-électromotrice augmentent proportionnellement à l'élévation de force électromotrice de la

dynamo, de sorte que la tension appliquée aux accumulateurs reste sensiblement constante.

Parmi les nombreux autres dispositifs également employés ou proposés, citons les systèmes Moskowitz ¹, Dick et Kull.

D'une façon générale, ces différents systèmes, pour fonctionner dans de bonnes conditions, nécessitent la présence de deux batteries, l'une qui débite seule sur les lampes, et l'autre en charge aux bornes de la dynamo. Avec une seule batterie, en effet, la tension aux lampes ne reste pas suffisamment constante, malgré l'autorégulation. La force électromotrice de la dynamo augmente un peu avec la vitesse, et il peut en résulter, quand les éléments en charge atteignent 2,4 volts, une élévation de la tension très préjudiciable aux lampes. Si on veut éviter cette surélévation, il faut régler la dynamo de telle façon qu'elle ne fournisse jamais à la batterie une quantité d'électricité supérieure à celle qu'elle fournit aux lampes. Mais alors la plus petite cause (un changement de service par exemple) suffit pour provoquer une insuffisance de charge et, au bout de quelques jours, un épuisement de la batterie.

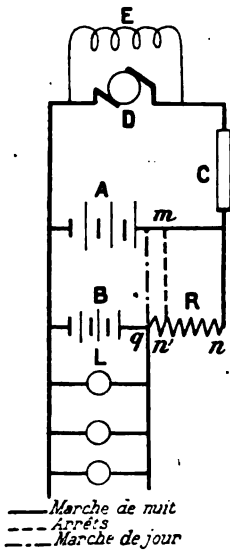


FIG. 586. — Schéma du système à double batterie.

Ces inconvénients sont évités en employant double batterie, d'après le schéma de la figure 586. Par le réglage de la résistance R, on peut s'arranger de telle façon que la batterie d'éclairage B ne reçoive jamais de charge, et décharge plus ou moins pendant un voyage. Les batteries sont interverties à chaque voyage.

On est encore plus certain d'éviter les variations de tension et les épuisements de batteries en adoptant le système à double batterie de Ch. Jacquin ².

Ici la permutation des batteries est effectuée automatiquement toutes les heures, au moyen, par exemple, d'un compteur de tours qui agit lorsque la dynamo a fait un certain nombre de tours correspondant à une heure de marche moyenne. On peut appliquer

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXXVII, p. 139 ; 24 octobre 1903.

2. *L'Éclairage électrique*, t. XXXII, p. 457 ; 29 septembre 1902.

ce système à la disposition de la figure 586. Mais il est préférable de séparer complètement, d'après le schéma de la figure 587, la batterie d'éclairage de celle de charge; on évite ainsi la résistance et la tension reste plus constante aux bornes des lampes.

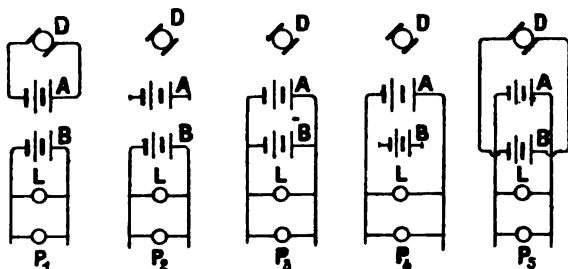


FIG. 587. — Différentes phases de permutation des deux batteries.

La figure 587 montre les différentes phases de la permutation des batteries, l'éclairage ne devant pas être interrompu pendant cette manœuvre.

Un autre avantage de ce système est de soumettre au même travail les deux batteries.

Un autre dispositif très ingénieux¹, dû au D^r Büttner, de Berlin, consiste à munir chaque lampe d'une petite résistance additionnelle semblable à celle des lampes Nernst et composée d'un fil de fer enfermé dans une ampoule d'hydrogène. On calcule convenablement le fil de fer dont la température et la résistance croissent de manière à compenser l'élévation de tension de la batterie de 1,9 à 2,7 volts et à obtenir ainsi une tension constante aux lampes.

La figure 588 représente la disposition employée sur les trains de l'État prussien. Ici il n'y a qu'une dynamo pour tout le train et une batterie d'accumulateurs par voiture; mais le système peut être appliqué dans le cas où chaque

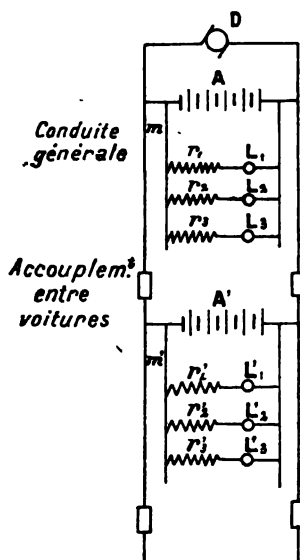


FIG. 588. — Schéma du système Büttner.

1. *L'Éclairage électrique*, t. XXXV, p. 81; 18 avril 1903.

voiture est complètement indépendante et possède sa dynamo.

On supprime ainsi la résistance fixe et on obtient une tension très constante par l'emploi d'une seule batterie. Le seul inconvénient réside dans la perte d'énergie assez élevée (30 0/0 environ) dans les résistances additionnelles.

Si nous comparons les systèmes à batteries seules et ceux à batteries et dynamos dans le cas des voitures absolument indépendantes, nous trouvons que ces derniers sont les plus coûteux d'installation ; en revanche, ils coûtent moins d'entretien.

Au point de vue du choix des batteries, il y a une grande différence entre les deux systèmes. Dans le système par accumulateurs seuls, on exige des capacités très élevées, avec décharges en vingt à trente heures ; il convient donc d'employer des éléments à assez grande capacité spécifique. Avec les systèmes à dynamo et batterie, celle-ci n'a jamais à débiter seule pendant plus de deux à trois heures. En pratique, on doit prendre une capacité au moins double pour parer aux éventualités. Mais, si on exige une plus faible capacité, on demande aux éléments une solidité plus grande pour leur permettre de résister aux régimes de charge plus élevés et aux surcharges possibles.

CHAPITRE X

INFLAMMATION ÉLECTRIQUE, PAR ACCUMULATEURS, DES MOTEURS A EXPLOSION

Parmi les procédés utilisés pour l'inflammation électrique du mélange gazeux dans les moteurs à explosion, et principalement en automobilisme, le plus employé est celui qui consiste à actionner une bobine d'induction à l'aide d'une petite batterie d'accumulateurs. La disposition générale du montage peut être représentée par le schéma de la figure 589.

La batterie d'accumulateurs E est reliée, d'une part, au primaire P de la bobine et, d'autre part, au massif M de la machine. Ce circuit primaire est fermé à chaque tour par une came C placée sur l'arbre du moteur. Le trembleur T entre en fonctionnement pendant ce contact et les étincelles produites par l'enroulement secondaire S éclatent entre le fil isolé de la bougie B reliée au secondaire S et un autre fil relié au massif M.

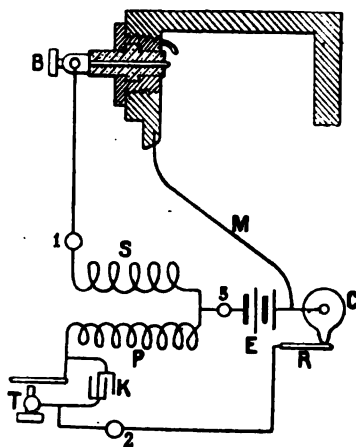


FIG. 589. — Schéma d'inflammation par accumulateurs.

La batterie d'accumulateurs employée pour cet usage se compose le plus généralement de deux éléments. Ces éléments doivent être montés dans une boîte très transportable et être aussi légers et aussi peu encombrants que possible. Comme, d'autre part, les inten-

sités demandées par les bobines sont très faibles et que, par suite des longues périodes de repos, les décharges se font en un temps excessivement long, les plaques qui conviennent le mieux sont celles à oxyde rapporté, qui, à capacité égale, sont beaucoup plus légères et moins encombrantes que les plaques Planté. Les éléments doivent, en outre, être établis de façon à présenter aussi peu d'actions locales que possible ; ils doivent, comme on dit, conserver leur charge pendant très longtemps.

On construit actuellement des accumulateurs qui répondent parfaitement à ces desiderata. Comme exemple, nous citerons l'expérience suivante faite sur un élément d'inflammation d'un type T. E. M. pour motocyclette. La capacité, de 14,8 ampères-heures lorsque la décharge suivait immédiatement la charge, devenait 14,5 ampères-heures après un mois d'intervalle entre la charge et la décharge. La perte de charge n'a ainsi atteint pendant ce mois que 2 0/0 environ de la capacité.

Le montage des boîtes d'inflammation doit être fait avec le plus grand soin. Les bacs employés sont le plus souvent en celluloïd. Il n'y a aucun danger dans ce cas, car la faible tension employée, 4 volts, ne peut donner lieu à aucune dérivation capable d'enflammer le celluloïd. On bénéficie alors des avantages incontestables du celluloïd : facilité de fabrication et de collage, légèreté, faible encombrement, transparence.

Pour le montage des plaques dans les éléments, on prend les précautions que nous avons indiquées dans les descriptions. Il est indispensable que les éléments soient aussi hermétiques que possible pour éviter les projections d'acide. On obtient cette étanchéité en collant après le bac le couvercle en celluloïd qui ne laisse passer que les deux prises de courant au travers de joints en caoutchouc, et possède en son milieu un orifice de remplissage qui peut être obturé à l'aide d'un bouchon de caoutchouc. Pour permettre le dégagement gazeux, tout en évitant les projections, le bouchon est muni au centre d'un petit tube de verre ouvert à sa partie supérieure et terminé en bas par une petite ampoule perforée de quelques trous très fins.

Les éléments sont montés soit dans des boîtes en bois, comme il est représenté dans la figure 590 qui se rapporte à des éléments type T. E. M., soit dans des boîtes en tôle (tôle plombée, recouverte d'un vernis inattaquable), comme il est indiqué par la figure 591, qui représente une boîte Dinin.

Des ouvertures pratiquées dans la boîte permettent d'examiner le



FIG. 590. — Boîte d'éléments d'inflammation, type T. E. M.



FIG. 591. — Boîte d'éléments d'inflammation, type Dinin.

niveau du liquide, quel'on doit toujours maintenir, par addition d'eau distillée, au-dessus des plaques.

Lorsque les éléments peuvent être soumis à des secousses très violentes ou encore à de fortes inclinaisons, comme cela arrive sur les

motocyclettes par exemple, pour éviter d'une façon absolue toute projection d'acide, on immobilise le liquide le plus souvent à l'aide de silice gélatineuse comme nous l'avons indiqué dans les descriptions (Voir p. 533). On estime, en général, que l'immobilisation diminue la capacité de 20 0/0 environ, pour les régimes lents employés pour l'inflammation. -

L'entretien des accumulateurs d'inflammation est très faible; il se réduit au nettoyage des connexions, de façon à éviter leur oxydation, et au remplissage d'eau distillée lorsque le niveau baisse. On remarquera

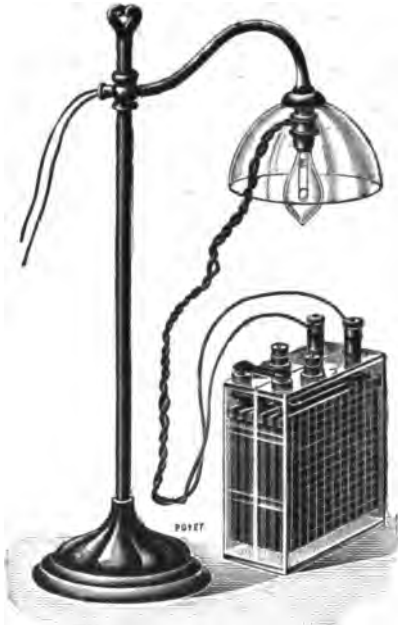


FIG. 592. — Dispositif de recharge des éléments d'inflammation.

que, par suite de la longueur des décharges, les plaques ont une durée très grande, et les démontages pour enlèvement du dépôt de matière sont très espacés.

Une question qui a son importance est celle de la recharge des éléments d'inflammation. Dans les villes, on trouve facilement des maisons qui effectuent cette charge. Chez un particulier, la recharge peut être faite à l'aide de piles (trois piles au bichromate par exemple). Si on dispose du courant d'un secteur, on peut recharger à l'aide de petits transformateurs rotatifs spéciaux; mais un moyen beaucoup plus pratique et économique consiste à placer la boîte dans le circuit d'une lampe. La figure 592 représente deux éléments Dinin en charge d'après ce procédé. Un bouchon spécial de prise de courant est muni de deux fils souples que l'on peut relier aux éléments à charger et d'une douille à baïonnette destinée à recevoir

la lampe à incandescence. Le circuit étant fermé la lampe donne à peu près son intensité lumineuse normale (au besoin on choisit une lampe à tension un peu plus faible, 105 volts au lieu de 110 volts) et les éléments se chargent. Bien entendu, pour grouper ceux-ci, on se sera d'abord assuré du sens des pôles (avec le papier-pôle par exemple). Pour calculer le temps de charge, il suffit de savoir que, pour une lampe de 16 bougies 110 volts, l'intensité est d'environ 0,5 ampère; pour une lampe de 32 bougies 110 volts, elle est de 1 ampère environ. Avec ce dispositif, on peut facilement donner une petite charge tous les jours aux éléments, qui, de cette façon, ne sont jamais déchargés à fond et se conservent plus longtemps.

Lorsqu'il s'agit d'éléments assez gros, on construit sur le même principe de véritables rhéostats de lampes, placés en tension avec les éléments, sous 110 volts, et on dispose autant de lampes que l'on veut charger de fois 0,5 ampère.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni quelques constantes relatives à différentes boîtes de 2 éléments.

TYPE	CAPACITÉ en AMP.-HEURES	DIMENSIONS EXTÉRIEURES DE LA BOÎTE EN MILLIMÈTRES			POIDS TOTAL DE LA BOÎTE en kilogrammes
		Hauteur	Longueur	Largeur	
Dinin	20	165	125	95	3,7
—	40	170	135	125	5,8
—	60	225	175	120	10,0
T. E. M.	20	210	129	60	3,7
—	40	210	129	98	6,0
—	60	210	130	137	8,9
—	80	210	130	175	10,9
Invicta	40	180	150	115	7,0
—	60	180	150	115	9,0
Phénix	20	250	118	92	4,6
—	40	250	154	120	7,7
—	60	250	190	140	10,8
Max	23	170	115	70	2,7
—	44	170	115	104	4,8
—	58	170	115	154	6,2
—	75	170	115	190	7,8

On emploie ordinairement les types de 8 à 20 ampères-heures pour motocyclettes, de 20 à 30 ampères-heures pour motocycles, de 40 ampères-heures pour les voiturettes, et de 60 à 80 ampères-heures pour les grosses voitures.

CHAPITRE XI

APPLICATIONS DIVERSES DES PETITS ACCUMULATEURS

De plus en plus on tend à substituer les accumulateurs aux piles dans les applications où, grâce aux faibles intensités exigées, ces dernières étaient encore employées.

C'est ainsi que les bureaux centraux télégraphiques et téléphoniques possèdent de nombreuses batteries d'accumulateurs que l'on recharge à l'aide d'un groupe spécial moteur-dynamo. L'emploi des accumulateurs est dans ce cas beaucoup plus pratique et économique que celui des piles.

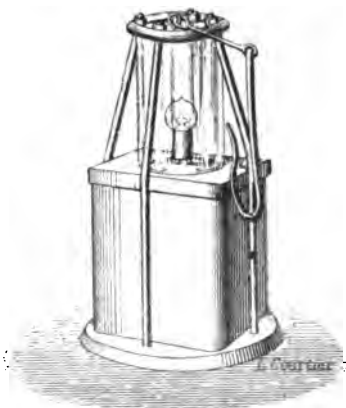


FIG. 593. — Lampe Pollak à accumulateurs.

Des petites batteries de quelques éléments transportables sont également utilisées pour actionner les bobines d'induction (expériences de laboratoire, rayons de Röntgen, ondes hertziennes, télégraphie sans fil, etc.), ou encore pour faire tourner de petits moteurs (phonographes, pianista électrique, etc.). On construit aussi de petites lampes

portatives, pour l'éclairage des mines ou des caves, par exemple. La figure 593 montre l'aspect d'une lampe Pollak, d'un poids total de 1.800 grammes, et qui peut fournir une bougie pendant dix à douze heures. L'accumulateur est logé dans le socle de la lampe.

Un certain nombre d'appareils médicaux ou chirurgicaux sont montés avec petite batterie d'accumulateurs comme source d'énergie (électrisation, galvanocautére, etc.).

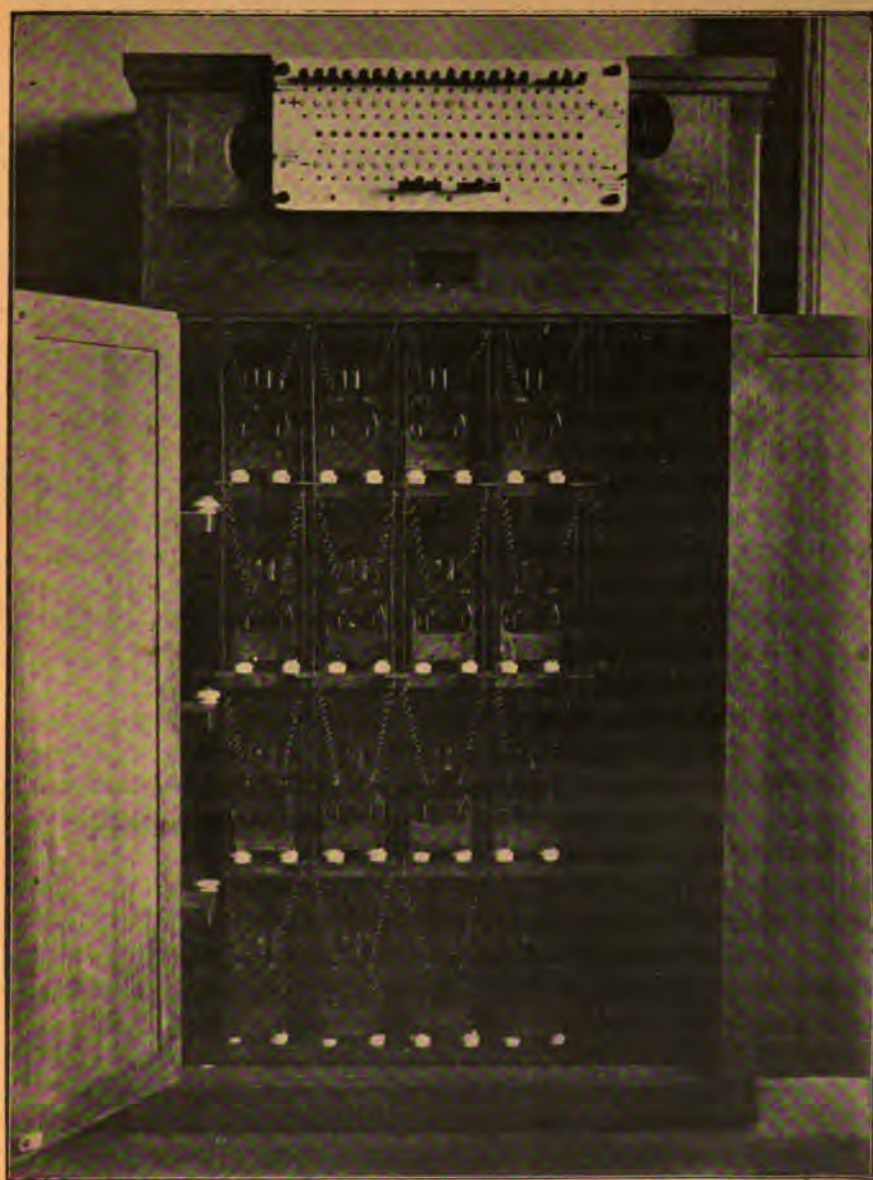


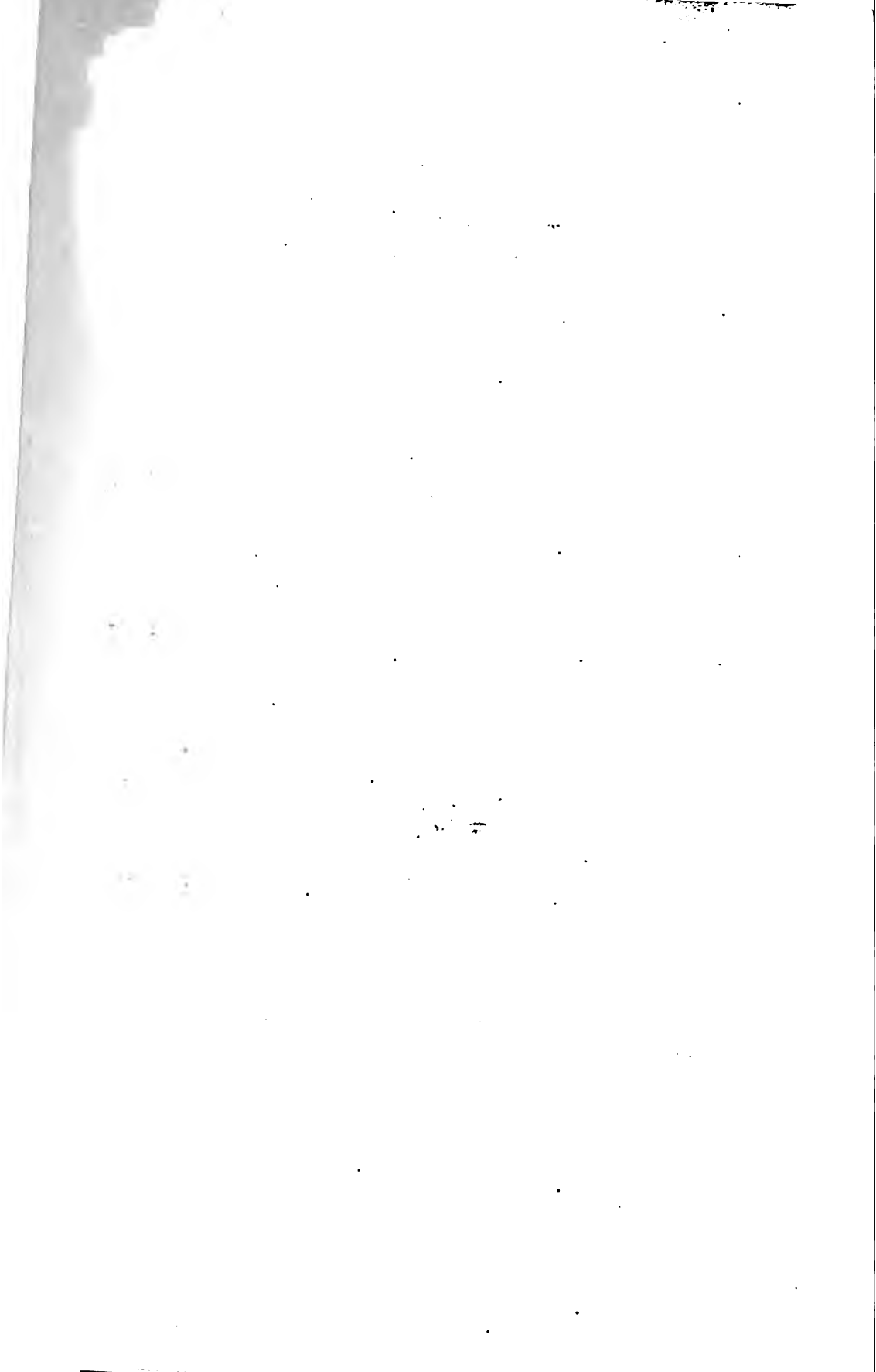
FIG. 594. — Armoire renfermant une batterie de 1.800 volts, type T. E. M.

Nous ne dirons rien de particulier sur les éléments employés, qui sont en général du même type que les éléments d'inflammation.

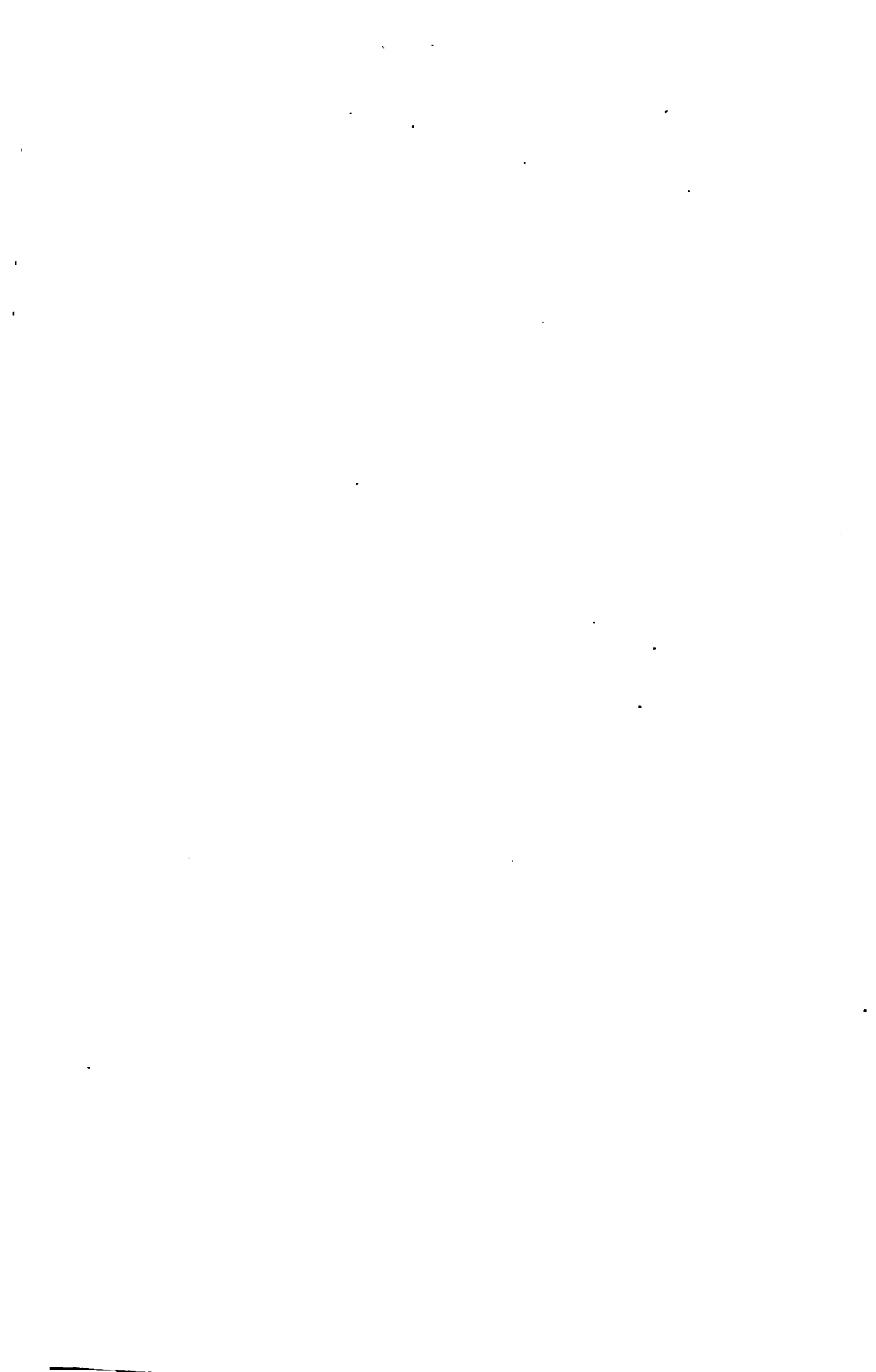
Les petits accumulateurs sont aussi assez employés dans les applications où on a besoin d'une tension élevée et d'une faible intensité. La figure 594 représente une petite armoire renfermant une batterie du type T. E. M. donnant une tension de 1.800 volts. Les éléments sont réunis par 44 en tension dans une même boîte. Chaque boîte, donnant une tension de 88 volts et une intensité pouvant atteindre 0,2 ampère, ne mesure pas plus de 27 centimètres de longueur, 11 centimètres de largeur et 18 centimètres de hauteur ; son poids ne dépasse pas 7 kilogrammes. C'est dire avec quelle facilité on peut loger dans un espace très réduit une batterie à haute tension. Dans la figure 594, les 20 boîtes sont disposées sur des tablettes par l'intermédiaire d'isolateurs ; les tablettes sont elles-mêmes isolées de l'armoire. Les deux pôles de chaque boîte sont reliés à un coupleur que l'on voit à la partie supérieure et qui permet d'une façon très simple de mettre en tension un nombre de boîtes quelconque pendant la décharge et de réunir en dérivation ces boîtes pendant la charge sur le réseau à 110 volts. L'isolement de ces boîtes est parfait et, malgré la haute tension, la charge des accumulateurs se conserve plusieurs semaines. La disposition adoptée est telle que l'entretien est négligeable.

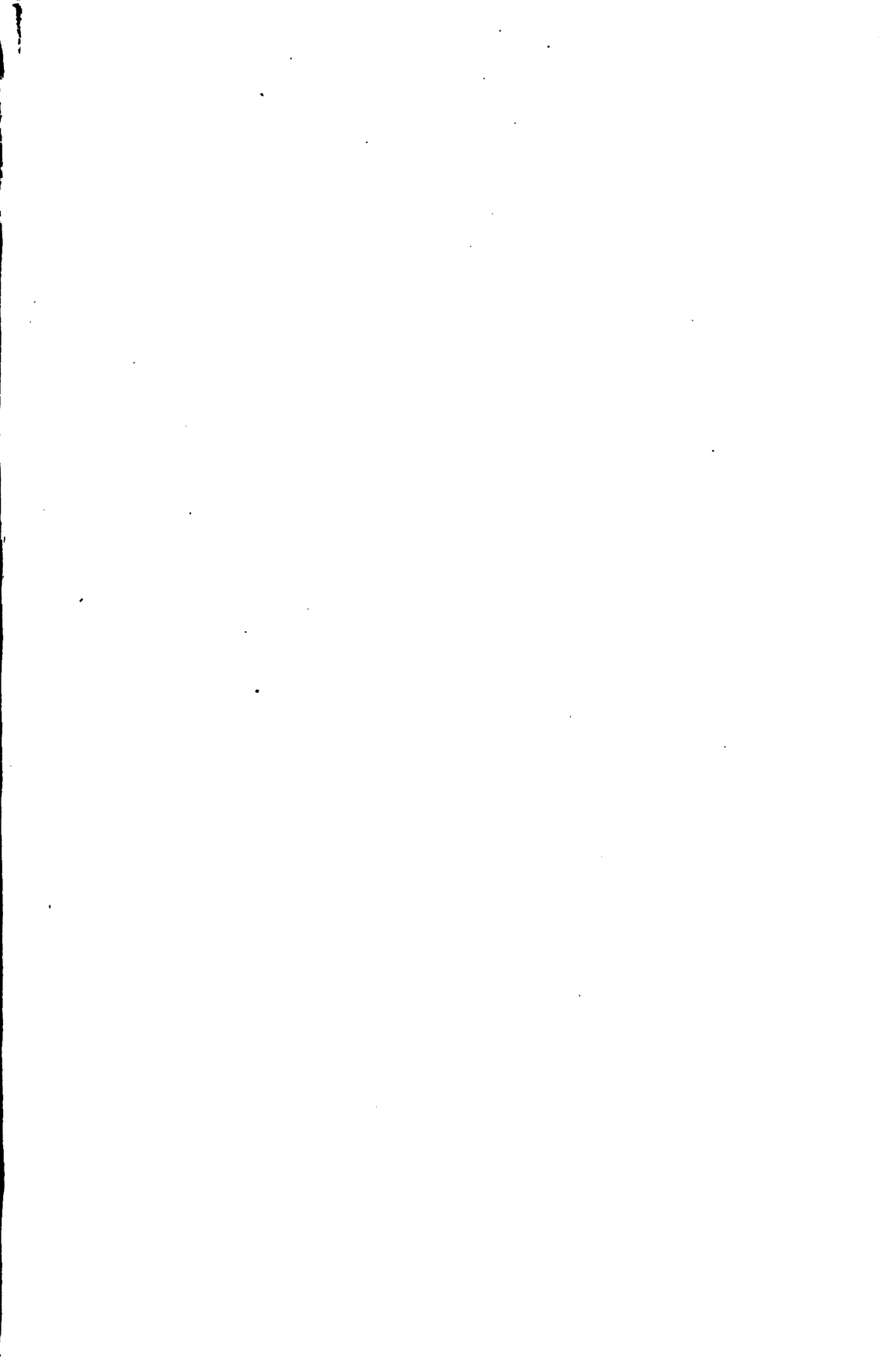
L'application de ces batteries, d'ailleurs très peu coûteuses, est tout indiquée dans les laboratoires scientifiques et industriels quand il s'agit, par exemple, de recherches à haute tension continue, ou encore pour les mesures d'étalonnement de voltmètres, pour les mesures des résistances d'isolement des câbles, etc.









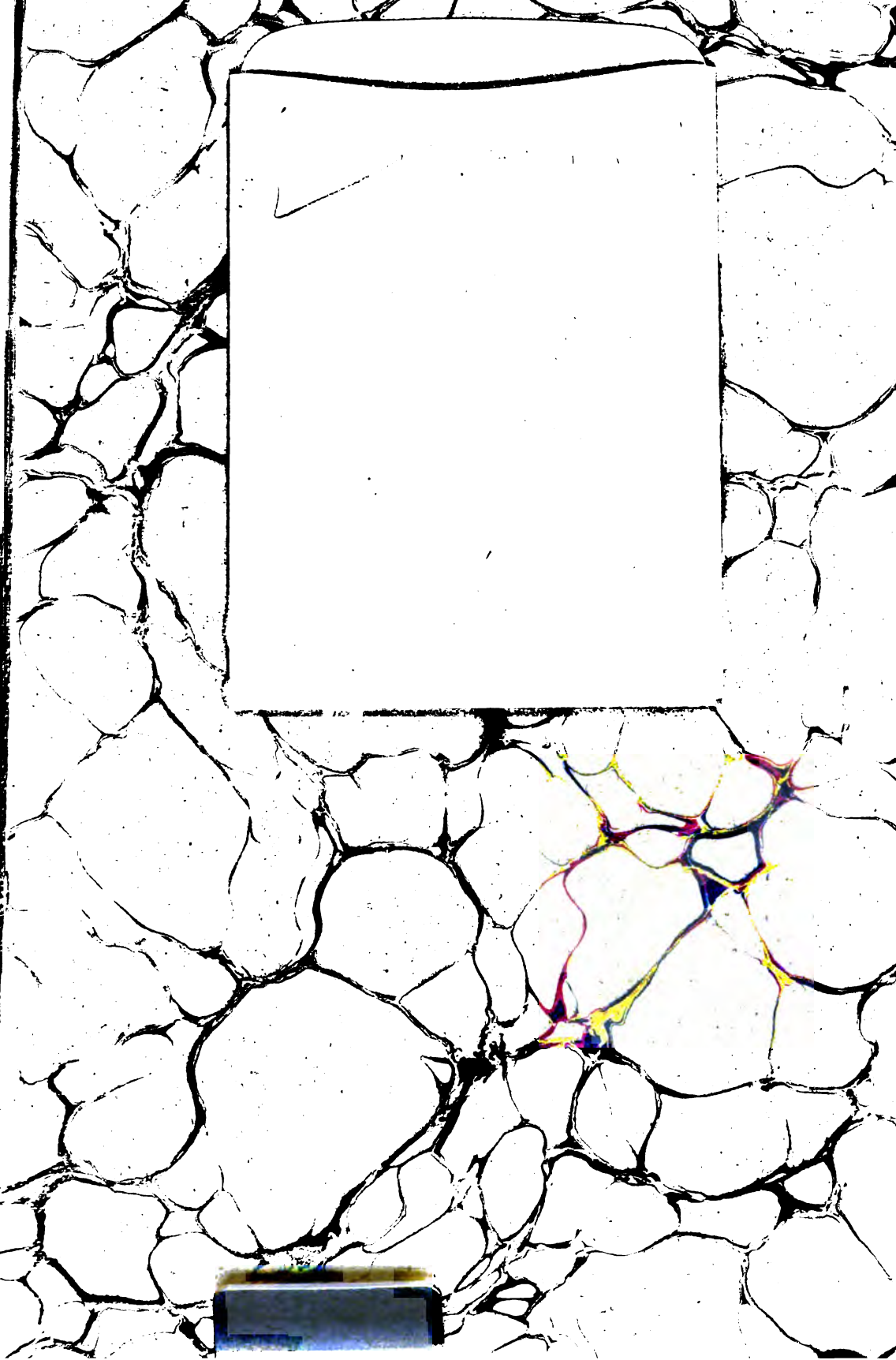


89089716682



B89089716682A





89089716682



b89089716682a