

succion diminue avec les accélérations qui donnent une idée de la violence des chocs au dépôt.

On constate à nouveau l'incompatibilité entre une séparation convenable et un débit élevé de l'appareil.

CHAPITRE VIII CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pensons que la méthode d'étude que nous avons eu l'occasion de mettre au point dans les laboratoires de préparation mécanique de l'Université Libre de Bruxelles permet de conduire scientifiquement un jig à lit filtrant, en fournissant tous les renseignements désirables sur le fonctionnement du lit.

Lorsque la proportion en lourds est faible dans la pulpe, il ne se formera pas de lit dense, et c'est le pouvoir séparateur du lit filtrant qui sera l'élément déterminant pour le choix du réglage.

Lorsqu'il existe suffisamment de dense pour former un lit tampon entre le léger et le lit filtrant, le réglage du jig doit assurer le meilleur fonctionnement d'ensemble, qui ne coïncidera pas, nécessairement, avec l'optimum du lit filtrant. Mais notre modèle réduit, peu coûteux à réaliser, permet l'étude de lits superposés.

Nous avons eu l'occasion d'établir et de vérifier expérimentalement une théorie du comportement des lits filtrants. On peut se demander si les phénomènes observés pour le lit filtrant ne se passent pas également dans le lit de lavage, ce qui perturberait sensiblement la marche réelle par rapport à la marche théorique étudiée dans la première partie.

En fait, on observe parfois, à pleine succion, le passage dans la huche de fins légers, et, seule, la notion de couplage des grains permet d'expliquer le phénomène. Cependant, son importance est assez réduite dans la pulpe, d'une part parce qu'il n'y a généralement pas de discontinuité de dimension des grains comme au contact du lit filtrant, et que, de ce fait, les grains ne peuvent que rarement occuper tout entiers les zones de traînée des grains de la couche qui est immédiatement sous eux, et, d'autre part, parce que les grains se chassent l'un l'autre. Le phénomène de couplage pourra se manifester sensiblement dans la zone mixte, lorsque le rapport théorique de setzage est grand. Le gros léger est environné de petits équivalents denses,

qui peuvent se réfugier dans sa traînée. Mais nous retompons sur les phénomènes statistiques décrits sous le nom de modification de la poussée d'Archimède et de viscosité apparente des lits de lavage.

L'étude théorique des lits confirme ce que nous disions, en conclusion de la première partie, sur l'intérêt de l'utilisation d'une suspension dense pour améliorer le fonctionnement des jigs.

CHAPITRE IX BIBLIOGRAPHIE

En français : La littérature française est assez pauvre en ouvrages originaux sur le sujet :

Cribles à secousses. (Revue du Génie Civil — 20 janvier 1940).

En anglais :

- 1 FINKEY, Joseph : *The scientific fundamentals of gravity concentration.* Official publication of School of Mines and Metallurgy University of Missouri. (Rolla, Missouri, 1930).
- 2 G. AUDIN : *Principles of Mineral Dressing.* (Edit. Mac Graw-Hill Book Co. New-York and London 1939.)
- 3 TAGGART, Arthur : *Handbook of Ore dressing.*
- 4 TAGGART, Arthur : *The mechanism of jigging.* (Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers V. 153 Metal Mining and Milling 1945.)
- 5 RICHARDS, Robert, and LOCKE, Charles : *Textbook of Ore dressing.* (Edit. Mac Graw-Hill Book Co New York London 1940).
- 6 DALLA VALLE, J.-M. : *Micromeritics, the technology of fine particles.* (Ed. Pittman Publishing Corporation New York and Chicago).
- 7 DYER, Frederic : *The scope for reverse classification by crowded Settling in Ore dressing Practice.* (Engineering and Mining Journal. Vo 1127-1929).
- 8 BIRD, Byron : *Heavy medium in the Baum jig.* (Rev. Coal Age. New York. Février 1948).
- 9 BIRD, Byron : *Precision Jigging as a substitute for laboratory sink-and-float.* (U.S. Bureau of Mines R.I. 3769, Juillet 1944).
- 10 KENNEDY, F.A. : *Where jig replaced sluice boxes* (Engineering and Mining Journal. Juillet 1938).
- 11 ANON : *A jig for concentrating diamond* (Engineering and Mining Journal 126-19, 1928).
- 12 ANON : *Southwestern Kraut Hydromotor.* (Engineering and Mining Journal. 140-81 Sept. 1959).

En allemand :

- LANGER : *Co qui se passe pendant le setzage.* (Rev. Glückauf 19 juin 1948).
- GLOCKEMEIER, G. : *La préparation des graviers du S.W. Africa.* (Rev. Metall und Erz Octobre 1921).

Nouvelles recherches en vue de produire l'énergie électrique à bon marché au moyen des combustibles (*)

par K. BISCHOFF et E. JUSTI

Traduit par L. DENOEL,
Professeur émérite de l'Université à Liège.

I. — Position du problème

Celui qui a visité une grande centrale moderne d'énergie électrique ne peut manquer d'admirer l'imagination disciplinée et l'intelligence qui s'y manifestent dans chaque détail comme dans le plan d'ensemble. Tout profane demeure stupéfait d'apprendre que, dans une installation ordinaire, on ne transforme en énergie électrique que 18 % de l'énergie fournie par la combustion du charbon et, dans une supercentrale particulièrement coûteuse, tout au plus 28 %. Cela revient à dire que, de quatre mineurs qui extraient le charbon, il n'y en a qu'un qui fasse un travail réellement utile et que les trois autres travaillent en pure perte.

Étant donné la perfection atteinte par la technique dans le détail, il faut bien soupçonner ici une erreur de principe. Celle-ci n'est pas difficile à trouver. Le premier principe de la dynamique, celui de la conservation de l'énergie, nous apprend que nous ne pouvons ni créer ni détruire de l'énergie, mais simplement la changer de forme, c'est-à-dire transformer l'une dans l'autre les énergies mécanique, calorifique, chimique, magnétique, électrique. Pour prendre une exemple familier, au temps des restrictions et des contingentements, chaque ménage avait droit à une certaine quantité de gaz d'éclairage ou à une quantité de kWh susceptible de fournir la même chaleur que la combustion du gaz.

Un second principe beaucoup moins connu, c'est celui de la hiérarchie des diverses sources d'énergie; ainsi, l'électricité, le magnétisme, les énergies chimique et mécanique ont une grande valeur, tandis que la chaleur n'en a qu'une faible. Cela signifie qu'on peut convertir entièrement l'électricité en chaleur, mais qu'inversement il est impossi-

ble de convertir sans perte la chaleur en électricité. L'expérience de chaque jour permet de rendre compte de l'irréversibilité. Laissons tomber une masse m d'une hauteur h sur un sol dépourvu d'élasticité. Nous engendrons une énergie cinétique $E = mgh$ qui, freinée entièrement, produirait une certaine chaleur et pourrait servir à augmenter la température du support de $\Delta T = E : C$. (C étant la chaleur spécifique de la matière). Mais, il est évidemment absurde de s'attendre à ce que la pierre se soulève par suite du refroidissement du support. Et cependant, en vertu du principe de la conservation de l'énergie, ce ne serait pas exclu.

Ceci nous fait saisir l'erreur de principe des centrales thermiques; ici l'énergie électrique de grande valeur, latente dans la réaction chimique carbone + oxygène, est transformée par la combustion directe en une énergie thermique de valeur beaucoup moindre; on a de grandes difficultés à retransformer la chaleur en électricité et l'on n'y parvient qu'en partie et en passant par la machine à vapeur ou la turbine et la dynamo.

Le diagnostic de la maladie suggère le remède; on doit éviter le détour et extraire l'énergie électrique directement de la combinaison chimique carbone + oxygène. Ceci paraît a priori avantageux, en ce sens que dans le CO_2 la liaison entre C et O s'opère par les quatre charges électriques positives de l'atome de carbone et les deux charges négatives de chacun des atomes d'oxygène, exactement de la même façon qu'un bâton de résine frotté attire les parcelles de papier.

Empêcher ces charges de s'unir immédiatement en produisant de la chaleur en court-circuit comme dans un foyer ordinaire et au lieu de cela les transformer en un courant utilisable, telle serait l'idée d'une production rationnelle de l'énergie électrique à partir du charbon. Que ce procédé soit théoriquement possible, c'est ce que nous enseignent la pile électrique de poche dans laquelle on brûle du zinc et l'on produit non pas de la chaleur, mais de la lumière électrique. La pile combustible

(*) Conférence donnée par E. Justi, le 2 mars 1951, à la Gesamtsitzung der Akademie der Wissenschaften und der Literatur, à Mayence. (Compte rendu dans Jahrbuch 1951 der Akademie der Wissenschaften und der Literatur).

fonctionnerait de même en oxydant du charbon peu coûteux, au lieu d'un zinc très cher. On sait d'autre part que le charbon est chimiquement inerte et nécessiterait un chauffage préalable de quelques centaines de degrés pour amorcer la réaction.

Rappelons ici ce qu'un génie comme W. Ostwald écrivait en 1894 lors de la fondation de la Société allemande d'Electro-Chimie.

« La voie par laquelle nous arriverons à résoudre la question technique la plus importante, la production de l'énergie à bon marché, se trouve dans l'électro-chimie. Si nous avions un élément galvanique qui fournisse directement de l'énergie électrique par le charbon et l'oxygène de l'air, et cela avec un rendement qui se rapproche du chiffre théorique, alors nous trouverions devant une révolution technique qui ferait pâlir celle de l'invention de la machine à vapeur.

Comment serait constitué cet élément galvanique, nous ne pouvons guère le supposer actuellement.

Cet élément devrait montrer exactement le même procédé chimique qu'un four ordinaire: d'un côté, on verse du charbon; de l'autre, on amène de l'oxygène et l'acide carbonique produit s'échappe. Mais, il faut intercaler un électrolyte approprié qui permette le phénomène électrique. Cet électrolyte joue le rôle d'intermédiaire et ne s'use pas.

Ce n'est pas ici le lieu de discuter les particularités possibles de réalisation, parce qu'il se passera encore beaucoup de temps avant qu'on n'attaque ce problème. Mais, je suis persuadé que ce n'est pas une simple imagination de savoir. Car nous sommes ici en présence d'un cas où l'on peut apercevoir complètement la réussite, comme dans un projet mécanique où le rôle de la technique consiste à trouver la forme la meilleure et la plus économique de l'exécution (1).

Voilà plus de cinquante ans passés depuis cette prophétie d'Ostwald et nous n'avons encore absolument rien produit dans le domaine de l'utilisation directe de l'oxydation du charbon. Serait-ce que le procédé présente des difficultés essentielles ou des difficultés de détails? Tout sceptique peut apprendre par l'expérience de son corps qu'il n'y a aucune impossibilité de principe dans la méthode de la conversion directe de l'énergie de haute valeur. Tout le monde se rappelle les temps de famine et les calculs des calories que les aliments doivent fournir par leur combustion. On sait depuis Rubner, par les mesures des physiologistes, que le rendement de nos muscles est en moyenne de 20 % et qu'avec l'entraînement, il peut atteindre 37 %. Si notre corps transformait en énergie mécanique l'énergie chimique des aliments en passant par l'intermédiaire du calorique, cette machine aurait un rendement maximum donné par

$$\eta = (t_1 - t_2) : (t_1 + 273).$$

Supposons que t_2 , température du local ambiant, soit de 20°C et calculons la température t_2 corres-

pondant à $\eta = 0,37$; nous trouverons $t_1 = 192^\circ\text{C}$. Puisqu'il n'en est rien, c'est donc que l'organisme humain travaille d'une façon tout autre qu'une machine thermique et possède un autre moyen de transformer l'énergie chimique des aliments.

II. — Fondement électrochimique et calcul simplifié de la transformation de l'énergie dans la pile combustible

Pour bien comprendre d'après quelle loi on peut calculer l'énergie électrique récupérable par transformation de l'énergie chimique dans l'opération idéale



rappelons un essai très simple que l'on fait dans les classes de physique élémentaire. On se sert d'un tube de verre en forme de U fermé à chaque extrémité par un robinet et dont chaque branche porte une électrode de platine (fig. 1). Au milieu se trouve un tube réservoir plein d'eau acidulée (par exemple avec H_2SO_4) et conductrice de l'élec-

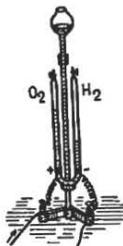


Fig. 1. — Appareil pour l'électrolyse de l'eau. Le passage du courant provoque la formation d'oxygène au pôle positif (anode) et d'hydrogène au pôle négatif (cathode) dans le rapport 1 : 2.

tricité. En ouvrant les robinets, on peut remplir chacune des branches du tube en U. Si l'on joint les deux électrodes à un voltmètre, on ne remarque au début aucune différence de tension; la symétrie du dispositif n'en permet d'ailleurs pas. Si maintenant nous faisons passer un courant continu, emprunté par exemple à un accumulateur, nous constatons une vive décomposition de l'eau en bulles de gaz. Au pôle négatif ou « cathode » s'accumule de l'hydrogène, au pôle positif ou « anode » et en quantité deux fois moindre, de l'oxygène, ce qui correspond à la formule de l'eau H_2O . En faisant varier l'intensité du courant et la durée de l'essai, nous arrivons à ce résultat que la quantité de gaz produite est proportionnelle au produit de l'intensité par le temps (A.sec). Si nous prenons pour unité de masse la molécule gramme ou mole, une molécule d'eau est composée de deux M_H de poids 1,0081 g et de $\text{M}_\text{O} = 16,0000$ et pèse 18,0162 g et le courant dépensé est constant et égal à 2×96494 A.sec, quelles que soient la tension, la forme du vase et la nature des électrodes.

Dans la figure 2, on voit trois électrolyseurs de l'espèce accouplés en parallèle de sorte que le courant se divise en trois parties égales, ensuite le courant se dirige sur un vase isolé, puis se répartit de nouveau en deux autres. Cette disposition per-

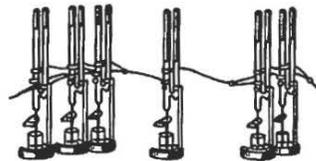


Fig. 2. — Démonstration de la loi de Faraday : les quantités de matière décomposée sont proportionnelles à l'intensité du courant.

met de reconnaître, même sans ampèremètre, la proportionnalité de la quantité d'eau décomposée à l'intensité du courant et la proportionnalité au temps par le moyen d'un chronomètre. Des appareils de l'espèce s'appellent « Voltmètres » et ils ont joué un rôle important dans les premiers temps de l'étude de l'élasticité; ils sont encore aujourd'hui employés comme compteurs, et sous la forme spéciale du Voltmètre d'argent, ils constituent l'étalon légal de l'ampère, unité de l'intensité du courant (fig. 3). Ici, l'anode se compose d'une baguette d'argent, la cathode d'une capsule en platine et l'électrolyte d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3). Le poids moléculaire de ce sel est de 169,88 et pour décomposer cette quantité il faut encore 96.494 A.sec. Ainsi, l'ampère est déterminé légalement par la précipitation sur la cathode de platine d'une quantité d'argent de

$$169,88 : 96,494 = 0,001118 \text{ g d'Ag/sec.}$$



Fig. 3. — Voltmètre à l'argent. Appareil reproduisant l'unité légale de courant (ampère). L'anode (+) se compose d'une baguette d'argent, la cathode (—) d'une capsule en platine et l'électrolyte d'une solution de nitrate d'argent.

De tous ces essais résultent les lois de Faraday, qui sont le fondement de l'électrolyse :

- 1) La quantité des produits de décomposition d'une substance par un courant est proportionnelle à la quantité d'électricité (A.sec);
- 2) Les quantités de diverses substances décomposées par un même courant électrique sont entre elles comme leurs équivalents chimiques, c'est-à-dire comme les quotients des poids moléculaires par la valence des éléments.

On déduit des formules HCl , NaCl , AgNO_3 , H_2O , ZnCl_2 , H_2SO_4 , CuSO_4 , HgCl_2 , FeCl_3 , que les équivalents chimiques sont respectivement H , Cl , Na , Ag , NO_3 , $1/2 \text{ O}$, $1/2 \text{ Zn}$, $1/2 \text{ Cu}$, $1/2 \text{ Hg}$, $1/2 \text{ SO}_4$, $1/3 \text{ Fe}$.

La même quantité d'électricité qui sépare 1,008 g de H , sépare donc : 35,46 g de Cl ; 107,88 g d' Ag ; 62,01 g de NO_3 ; 8 g d' O ; 52,7 g de Zn ; 51,8 g de Cu ; 100,3 g de Hg ; 18,6 g de Fe .

Pour chaque poids équivalent, la quantité d'électricité transportée est toujours 96.494 A.sec = 1 F.

Ces deux lois nous paraissent aujourd'hui évidentes, parce que nous savons que les solutions salines se décomposent entièrement en fractions de molécule électrisées, les « ions ». Si chaque ion ($n = 1$) porte une charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19}$ A. sec, le courant charrié par mole le nombre d'Avogadro $N = 6,02 \times 10^{23}$; par suite, la quantité d'électricité emportée par chaque mole est de $F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} = 96,494$ A/sec. Historiquement, la découverte a eu lieu en sens inverse; partant de la grandeur $F : N$, on a rattaché l'existence de l'atome à la charge électrique e .

Si nous fouillons encore la première expérience de la décomposition de l'eau, nous remarquons que l'intensité du courant tombe rapidement dans les premières secondes, jusqu'à ce que les bulles de gaz qui se forment sur les électrodes commencent à se détacher. Si, à ce moment, nous interrompons le courant, nous constatons qu'il subsiste entre les deux électrodes, dont l'une est chargée d'hydrogène et l'autre d'oxygène, une tension de 2 V. Par suite du courant qui passe par le voltmètre, cette « tension de polarisation » disparaît en même temps que la couverture de gaz. La recombinaison en eau de $\text{H}_2 + 1/2 \text{ O}_2$ constitue, en tant qu'élément galvanique, le phénomène inverse de l'électrolyse.

Ici, nous avons affaire au cas le plus simple d'une pile à combustible, dans laquelle nous utilisons directement la combinaison du combustible H_2 avec O_2 et, ce qui est remarquable, c'est une transformation isotherme, à la température du local, de l'énergie chimique en énergie électrique. Une expérience dans ce sens montre cependant qu'une simple injection d'hydrogène dans l'oxygène au contact des électrodes ne conduit pas à leur recombinaison et que, par conséquent, ce dispositif n'est pas approprié à la production d'une énergie électrique à grand rendement. Il faut trouver d'autres moyens par lesquels l'électrolyse et la production d'un courant seraient des phénomènes complètement réversibles. Il faut pour cela qu'il n'y ait aucune énergie perdue dans des réactions secondaires ni par effet Joule dans des résistances.

Avant d'aller plus loin dans l'historique de la pile combustible, nous allons exposer le calcul théorique de sa force électromotrice (f.e.m.) Nous entendons par là la tension que l'on pourrait mesurer entièrement sans prélèvement de courant. Cette valeur limite diffère de celle qu'on mesure aux bornes, conformément à la loi d'Ohm, d'une valeur $\Delta V = I R_i$ (I intensité du courant, R_i résistance intérieure de l'élément). Cette chute de tension disparaît quand l'intensité devient très faible, de sorte qu'à la limite la tension mesurable aux bornes devient égale à la f.e.m. La connaissance de cette f.e.m. est de première importance pour le calcul de l'énergie électrique que l'on peut engen-

(1) W. Ostwald — Zeitschrift für Elektrochemie I, 122, 1894.

dre d'une façon réversible dans un élément combustible.

D'après des hypothèses simplifiées mais pratiquement suffisantes, l'énergie électrique E égale la chaleur de combustion Q d'une mole de charbon, suivant l'équation : $C + O_2 = CO_2$. Cette chaleur s'exprime ordinairement en calories, tandis que l'unité d'énergie électrique est le volt ampère-heure ou le watt.heure. Pour évaluer Q à E , il faut un coefficient de transformation $B = 860 \text{ cal/W.h}$ que l'on peut facilement mesurer en faisant passer un courant électrique dans un calorimètre à eau. D'autre part, on sait que $E = U.I.t$ (Wh). Dans le cas idéal envisagé, c'est-à-dire avec un rendement de 100 % de la transformation d'une sorte d'énergie en l'autre, la f.e.m. = U_e .

Nous avons montré qu'un équivalent gramme transporte toujours une quantité d'électricité de 96.494 A.sec ou 26,804 A.h. Par suite, on peut écrire :

$$E = U_e \times 26,804 \left(\frac{\text{Wh}}{\text{éq. g}} \right)$$

$$Q = B.E. = U_e \times 26,804 \times 860 \left(\frac{\text{cal}}{\text{éq. g}} \right)$$

La chaleur de combustion du charbon mesurée à la bombe calorimétrique est de 23.612 $\frac{\text{cal}}{\text{éq. g}}$

En égalant ces deux expressions, on reconnaît que la f.e.m. engendrée dans l'élément est toujours proportionnelle à l'énergie de liaison entre C et O_2 :

$$U_e = \frac{23612}{26,804 \times 860} \left(\frac{\text{cal éq. g V.A.h}}{\text{éq. g A.h cal}} \right) = 1,02 \text{ Volts}$$

Puisque cette valeur de 1,02 V ne peut être obtenue que s'il n'y a aucune perte d'énergie, elle peut servir à déterminer le rendement d'une f.e.m. mesurée. Si E_c désigne cette énergie calculée, E' celle qui a été obtenue dans une opération, le rendement sera par définition :

$$\eta = \frac{E'}{E_c} = \frac{U' \times 26,804}{U_e \times 26,804} = \frac{U'}{U_e}$$

Si l'on mesure U' avec un appareil qui ne consomme pas de courant (par exemple un électromètre) et que l'on trouve 1 V, le rendement sera $\eta = 1,02 = 98 \%$.

Ce calcul élémentaire n'est valable que dans l'hypothèse idéale d'une transformation immédiate sans phénomènes secondaires et d'un courant d'intensité faible ($I, R_i \ll U_e$) et, en négligeant le second principe fondamental (page 1). Celui qui a suivi attentivement nos explications remarquera que nous n'avons tenu compte que du premier principe (conservation de l'énergie). Cette objection

est fondée théoriquement, mais elle est numériquement insignifiante et c'est pourquoi nous avons choisi le chemin le plus simple à imaginer.

Si nous considérons le second principe, il en résulte que nous ne compterons plus sur l'énergie totale de combustion Q , mais ce qu'on appelle l'énergie disponible F . Cette fraction de l'énergie totale s'obtient en retranchant de l'énergie interne U le produit $T \cdot \Delta S$, dans lequel T est la température absolue ($t + 273,16$) et ΔS la différence des entropies des matières en jeu. L'entropie S dépend de la chaleur spécifique, directement mesurable, et s'exprime par

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT$$

Jusqu'à ces dernières années, il n'a pas été possible de déterminer exactement cette entropie puisque, par définition, il faudrait connaître la loi de variation entre C et T à partir du zéro absolu et que, par suite de la présence du facteur $\frac{1}{T}$, une

erreur d'appréciation prend une importance énorme aux températures très basses. Par après, la théorie des quanta de Planck a montré que l'énergie moléculaire se manifeste dans les raies du spectre dont on peut mesurer les longueurs d'onde avec une très grande précision. Par l'application de cette théorie au spectre optique de la molécule, et par de laborieux calculs, on a réussi à déterminer exactement les constantes calorifiques des gaz, ainsi que leur chaleur spécifique et les énergies de réaction et on en a dressé des tables comme pour les autres constantes naturelles (2). Il est évident qu'une ère nouvelle s'est ouverte à la physique et à la chimie dès qu'on a pu introduire dans les formules des valeurs numériques exactes.

L'énergie disponible $F = U - T \cdot \Delta S$; dans cette équation, U est la chaleur de réaction

$$Q_R = Q_T + \int_{298,1}^T \Delta C dT$$

$$\text{et } \Delta S = \Delta S_0 + \int_{298,1}^T \frac{\Delta C}{T} dT$$

et, par suite :

$$F = Q_T + \int_{298,1}^T \Delta C dT - T \left(\Delta S_0 + \int_{298,1}^T \frac{\Delta C}{T} dT \right)$$

$$\Delta C \text{ est donné par } C_{pC} + C_{pO_2} - C_{pCO_2}$$

L'indice p indique que C est mesuré à pression constante. En nous servant des tables ci-dessus mentionnées,

(2) JUSTI — Chaleurs spécifiques, enthalpie, entropie et dissociation des gaz techniques, Berlin 1938, Ed. J. Springer.

t (°C)	500	550	600	650	700	750	800
T	773,1	823,1	873,1	923,1	973,1	1023,1	1073,1
F ($\frac{\text{cal}}{\text{éq. g}}$)	23589	23608	23631	23659	23692	23727	23753
U_R (V)	1,0229	1,0236	1,0246	1,0258	1,0273	1,0288	1,0298

nous avons calculé F pour diverses températures et ensuite par la relation $F = B \cdot E$, nous avons déterminé la f.e.m. U_R correspondante.

En principe, il faut encore bien remarquer qu'il ne peut y avoir aucune combustion directe du charbon, comme il pourrait s'en produire par l'oxygène de l'air au contact des surfaces ou par diffusion de l'oxygène dans les pores de l'électrolyte, parce que nous aurions une combustion ordinaire avec dégagement de chaleur au lieu d'engendrer de l'énergie électrique.

III. — Aperçu historique sur le développement de la pile combustible

Nous avons déjà signalé que la figure 1 est en réalité une pile combustible, bien que sous une forme inutilisable en pratique. Avec le même optimisme naïf que l'on peut déceler dans la prophétie d'Ostwald, Grove avait construit en 1859 une cellule dans laquelle l'hydrogène et l'oxygène devaient être insufflés à chaque électrode. Il ne savait pas encore que les bulles de gaz adhérentes aux parois ne sont pas dans un état d'activité électrochimique qui puisse engendrer une tension et un courant et que du reste la vitesse de réaction d'un tel système est absolument trop faible à la température ordinaire.

Des essais récents, dus à H.J.T. Ellingham (5) effectués avec des solutions salines dans l'eau, ont bien conduit à une vitesse de diffusion et de réaction beaucoup accrue; néanmoins, la température de 200° C est encore beaucoup trop basse vu que le rendement n'est que de 30 %; et l'on ne peut guère songer à la forcer puisque la pression correspondante de la vapeur d'eau atteint déjà 55 atm.

Mais quittons ces tentatives pour tirer parti d'un procédé suranné et incomplètement documenté et venons-en à l'idée émise par Ostwald en 1894. Il est important de rapporter que vers la même époque Nernst a proclamé son troisième principe de la thermodynamique, qui lui a permis de calculer pour la première fois la f.e.m. d'un élément combustible. S'il a fallu attendre encore 15 ans avant que l'Ecole Nernst-Haber ait effectué avec la première pile combustible des expériences méthodiques à base scientifique et pratique, c'est un signe certain que les vues optimistes d'Ostwald n'étaient pas fondées quand il disait que les moyens de réalisation étaient de caractère secondaire. Ce n'est qu'en 1949 que nous avons pu démontrer qu'il était possible d'atteindre au laboratoire une f.e.m. de 1 V et un rendement de 98 %. Il résulte de cet historique de l'évolution qu'il y a de grandes diffi-

cultés pratiques, tout à fait inattendues et que nous allons spécifier :

- 1) Les électrolytes liquides, constitués par des solutions salines, ou par des sels anhydres fondus et d'une conductibilité électrique dix fois meilleure, donnent une très faible résistance intérieure, mais ils étouffent la tension parce que les gaz ne sont doués d'une activité électrochimique que si les électrodes sont sèches;
- 2) Les vases poreux, bien connus, des éléments galvaniques empêchent le mouillage des électrodes, mais ils augmentent prohibitivement la résistance intérieure de sorte que, si même la f.e.m. est satisfaisante, il n'y a presque pas de courant ni d'énergie (fig 4).

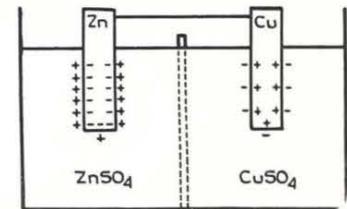


Fig. 4. — Pile galvanique réversible de Daniell. La cathode (Zn) se trouve dans une solution aqueuse de sulfate de zinc; l'anode (Cu) dans une solution de sulfate de cuivre. Les deux électrolytes sont séparés par une cloison poreuse qui laisse passer le courant, mais empêche le mélange des deux solutions. L'élément est réversible, car la dissolution du zinc et la précipitation du cuivre peuvent être inversées complètement par application d'un courant extérieur.

- 5) Les réactions chimiques secondaires abaissent considérablement la f.e.m. et on ne peut les éviter que dans un petit nombre de réactions primaires, et encore à la condition de faire intervenir des températures de régime élevées.
- 4) Si l'on adopte de hautes températures, on dépolarise (4) assez vite l'élément, mais il y a de grandes pertes d'énergie par rayonnement de la chaleur.
- 5) Aux hautes températures, le CO_2 se dissocie et donne du CO qui est toxique et explosible. La combustion incomplète produit d'ailleurs une f.e.m. et un rendement moindres.

(4) Dépolariser, c'est supprimer les réactions secondaires qui abaissent la f.e.m. Le phénomène est bien connu par la pile de poche qui perd toute efficacité après un certain temps, tandis que dans la pile au charbon, le dégagement d'hydrogène est compensé par le peroxyde de manganèse qui est le dépolarisateur.

(5) Nature, 166, 671, 1950.

6) Aux températures de l'ordre de 1100° C, les matériaux disponibles n'ont qu'une durée très faible, quelques heures tout au plus.

C'est E. Baur (Zürich) qui a consacré son activité au problème d'une pile à combustible d'un fonctionnement pratique et susceptible d'application industrielle.

La figure 5 fait voir quelques exemples dans l'ordre chronologique. Dans l'élément Ehrenberg, l'anode en charbon plonge dans une cuvette en argent formant la cathode. L'électrolyte est de la soude fondue et l'oxygène est soufflé par le fond. Cet élément donnait 0,8 V et avait une faible résistance intérieure, mais n'empêchait pas la « noyade » de la tension par l'électrolyte liquide.

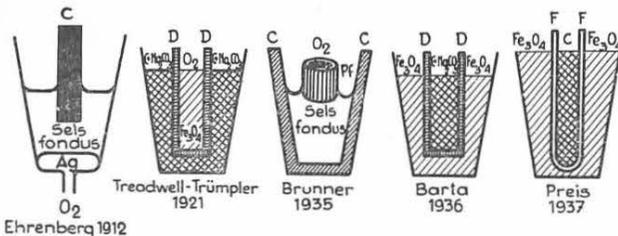


Fig. 5 — Evolution de la pile à combustible de 1912 à 1937, présentée dans l'ordre chronologique

Baur et Treadwell (5) ont employé l'oxyde de fer des battitures Fe_3O_4 qui, par application des hautes températures et au contact de l'oxygène, se transforme en Fe_2O_3 . C'est la première électrode à oxygène réellement pratique. Les ions d'oxygène qui possèdent une double charge électrique négative arrivent à travers l'électrolyte au contact de l'anode en charbon. Il suffit d'insuffler juste assez d'oxygène pour ramener la battiture à son point d'oxydation primitif.

Baur, Treadwell et Trümppler ont construit une pile de l'espèce dans laquelle l'électrode en oxyde de fer, travaillant dans l'air ou dans l'oxygène, est séparée du bain de soude en fusion par un diaphragme en magnésium (D) et maintenue sèche. Cependant, ce diaphragme augmente la résistance intérieure, à tel point que plus tard Brunner revint au système Ehrenberg, avec cette différence que l'oxygène était introduit par un tamis en platine, et plus tard par un vase poreux en battitures. Cette tentative pour donner une grande surface à la cathode par des tôles perforées ou des tamis n'a pas eu de succès pratique. Barta a repris le diaphragme et a essayé de l'améliorer en recouvrant le vase de porcelaine d'une couche de fer, qui s'oxyde d'elle-même en service et doit réaliser une très faible résistance. Cet élément fit sensation par sa f.e.m. de 2 V, bien supérieure à la valeur théorique et qui, par conséquent, tirait son énergie d'une autre source. Le phénomène devint d'ailleurs décelable à la vue. Des flammes jaunes caractéristiques du sodium apparaissaient sur le charbon et montraient que la réaction $2 Na (gazeux) + 1/2 O_2$

= Na_2O s'opérait aux dépens de la réserve d'électrolyte. Dans les constructions antérieures sans diaphragme, cette réaction passait inaperçue parce que l'injection d'oxygène empêchait la volatilisation du Na.

Cette première étape d'expériences conduit à la conclusion que les éléments avec électrolyte liquide, contrairement aux prévisions d'Ostwald, ne peuvent réaliser utilement la machine chimico-dynamique. A ce stade où les espoirs étaient sur le point de s'évanouir, ce fut le grand mérite de W. Schottky (6) d'avoir démontré, par une analyse théorique approfondie de la conductibilité des solides porteurs d'ions, l'inutilité de certaines solutions possibles et d'avoir fait avancer la question dans de nouvelles voies (fig. 6). Il fut le premier à faire ob-

server, à la suite des expériences de Gudden et de Pohl, que non seulement les liquides, mais encore certains solides ont une conductibilité électrolytique qui est une fonction exponentielle de la température, et cela, sans la perturbation de courants

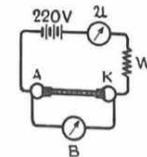


Fig. 6. — Démonstration expérimentale de l'augmentation de la conductibilité ionique du verre aux hautes températures. Entre les bornes A et K se trouve une baguette de verre que l'on chauffe avec un bec de Bunsen jusqu'à ce que l'on puisse lire à l'ampèremètre M une certaine intensité du courant. A ce moment, on enlève le brûleur et le verre continue à s'échauffer par l'effet du courant et fond.

électroniques en court-circuit. Ce fut lui qui, à cette époque, se basant sur le potentiel chimique des divers ions, exposa les équations de la diffusion dans les conducteurs solides et le calcul de la dépoliarisation; il en déduisit les conditions minima auxquelles doivent satisfaire les propriétés des matériaux en vue d'une confection pratique; il détermina l'encombrement des appareils et il fournit des indications pratiques concernant les matériaux. Par là, il ouvrit la voie à de nouvelles tentatives dont a priori on puisse escompter le succès. Nous mentionnerons spécialement celles de Baur et de Preis.

(6) W. Schottky, Wis. Verh. d. Siemens-Konzerns 14, 1, 1935.

Baur et Preis ont employé en premier lieu, comme conducteur solide, un mince tube à réaction en porcelaine KPM très réfractaire (F dans la fig 5). Les verres portés à haute température ont une faible résistance spécifique, mais ils ne sont pas assez durables à cause de la déformation, de la dévitrification et de la scorification de l'oxyde de fer. Un résultat beaucoup meilleur, avec une f.e.m. de 0,7 V, a été obtenu par l'emploi d'un conducteur solide constitué, suivant les règles de Schottky, par un mélange céramique d'argile, dioxyde de cerium et trioxyde de wolfram. Les éléments constitués de ces conducteurs solides étaient au nombre de cinq assemblés en série et fournissaient 3,5 V.

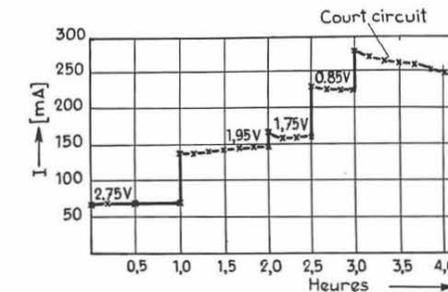


Fig. 7. — Essais de puissance d'une batterie à électrolyte solide Baur et Preis. Sur chaque trait on a inscrit les tensions mesurées aux bornes.

Le diagramme figure 7 montre les résultats obtenus avec une batterie de l'espèce qui fournit un courant ininterrompu jusqu'à la mise en court-circuit et qui, par conséquent, se dépoliarise bien. L'importance théorique de ces essais ne peut être sous-estimée, bien qu'ils n'aient pas fourni une solution susceptible d'applications pratiques. Le rendement insuffisant montre qu'il y a des réactions secondaires qui consomment de l'énergie et qui abrègent la vie des diaphragmes. Une circonstance néfaste pour la durée de l'ensemble de la batterie, c'est la haute température de service (1100° C) en dessous de laquelle la conductibilité et la dépoliarisation sont trop faibles. A la température du rouge blanc, il y a des pertes de chaleur et, en plus, formation inadmissible de CO , gaz toxique et explosible.

IV. — Propres travaux des auteurs

Après cet aperçu historique, nous en arrivons à la quatrième phase inaugurée par les essais récents de l'auteur du mémoire et de ses collaborateurs. Comme caractéristique, ces essais n'ont pas été faits dans un Institut d'Electrochimie, mais dans un Institut de physique industrielle qui s'est spécialisé depuis des années dans l'étude du mécanisme de la conductibilité des solides et des con-

tacts électriques et qui ainsi procède d'un point de vue tout spécial et en apparence secondaire (7).

1. Conformément à nos connaissances acquises en 1937, nous devons trouver un électrolyte solide qui n'exige pas une température excessive, qui garantisse une combustion complète en CO_2 à l'exclusion du CO et qui, en éliminant les réactions secondaires, nous rapproche de la f.e.m. théorique.

2. Pour satisfaire à ces exigences et éviter les réactions irréversibles, l'électrolyte doit avoir une constitution chimique telle que ses ions positifs et négatifs, après leur transport par le courant, puissent se réunir et reconstituer la matière primitive dont la vie serait ainsi indéfinie.

3. Malgré la faible température, la résistance spécifique de l'électrolyte, des électrodes et des surfaces de contact entre celles-ci doit être assez basse, tout en satisfaisant aux principes de Schottky, pour que des courants d'une intensité suffisante puissent être engendrés sans que tombe la f.e.m. mesurée aux bornes.

Nous laissons de côté nos centaines de tâtonnements et donnons simplement l'esquisse d'une construction typique qui satisfait déjà en grande partie à toutes les exigences.

La figure 8 représente la construction de ce nouvel élément dont l'aspect extérieur ne diffère pas beaucoup des formes connues. On y retrouve un cylindre creux en acier au chrome, à l'intérieur une enveloppe de Fe_3O_4 constituant l'électrode oxygène. Sur le fond de ce cylindre est soudé le tube adducteur d'oxygène qui a pour mission de réoxyder le fer d'une façon continue, à mesure de

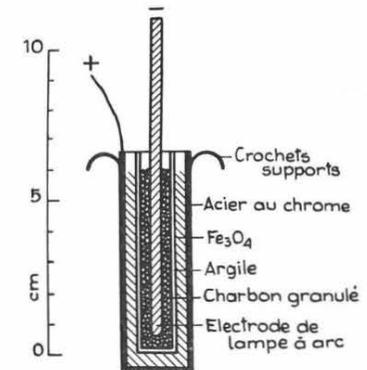


Fig. 8. — Construction d'une pile à combustible avec diaphragme porteur de l'électrolyte solide.

l'émission des ions d'oxygène doués d'une double charge négative. De plus, on y voit un diaphragme, également en forme de cylindre creux fermé par le fond, et contenant le charbon. Ce diaphragme est

(7) E. Justi «Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe» Güttingen 1948, Vandenhoeck & Ruprecht.

(5) E. Baur, Zs. f. Elektrochemie, 48, 725, 1952.

en porcelaine poreuse peu susceptible de réagir chimiquement avec les électrolytes; dans les pores de ce support inerte, on a introduit par un procédé spécial un électrolyte solide qui est le Na_2CO_3 .

Avec cet élément et à très faible intensité de courant correspond une f.e.m. de 1 V, soit un rendement de 98 %. La résistance intérieure, pour une surface d'environ 250 cm^2 , est d'environ 1 ohm, c'est-à-dire que cet élément pourrait fournir environ 1 A. Un progrès notable consiste en ce que la température de régime est abaissée de 1100 à 700° C et ainsi la condition n° 1 est observée. La cellule fournit du courant sans interruption et est donc exempte de polarisation. Cette excellente dé-polarisation en dépit de la basse température, se manifeste d'une façon impressionnante par le relèvement de la tension immédiatement après une mise en court-circuit. Dans les essais de durée, on a constaté que la vie d'une cellule ne se compte plus en heures, mais en semaines. Par là, on répond à une exigence économique essentielle qui s'impose quand on examine le passage d'une expérience de laboratoire à une tentative industrielle.

Par l'exemple de cette cellule à la soude, nous allons expliquer par quel mécanisme du procédé chimique à l'intérieur de l'électrolyte on arrive à une régénération de la charge primitive et à ne rien en dépenser pour la production de l'énergie.

L'électrolyte Na_2CO_3 se décompose par la chaleur en ions Na^+ et CO_3^{--} , à une température un peu inférieure à celle de la fusion, par suite du ramollissement, c'est-à-dire d'une diminution de la résistance, ce qui rend les ions assez mobiles pour porter le courant avec une faible résistance ohmique : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{--}$. L'électrode oxygène fournit quatre charges élémentaires négatives et devient par là le pôle positif de l'élément, car chacun des deux ions O chargés négativement se combine avec les quatre ions positifs de Na chargés positivement, conformément à l'équation :



et donnent un oxyde de sodium neutre.

Une masse équivalente en charges électriques, c'est-à-dire les ions 2CO_3^{--} se dirige sur le charbon, en fait le pôle négatif de l'élément et donne naissance à trois molécules sans charge de CO_2 suivant : $\text{C}^{++++} + 2 \text{CO}_3^{--} = 3 \text{CO}_2$. Ainsi, comme dans un four ordinaire, il y a échappement de gaz CO_2 non chargé, mais des trois molécules figurant au bilan de la réaction, il n'y en a qu'une seule à prendre ce chemin tandis que les deux autres pourvoient à la régénération. Aux électrodes il s'est formé en effet deux produits neutres Na_2O et CO_2 . Mais, à haute température, le mouvement moléculaire désordonné s'oppose à la séparation des ions qui engendre la tension. Conformément à la tendance vers le désordre maximum, dont l'expression généralement admise est ce que nous avons appelé le second principe de la thermodynamique, les produits neutres des réactions se réunissent par une diffusion en retour et reconstituent le produit

originel suivant le schéma : $2 \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Cet antagonisme entre la formation par voie électrique d'une chute de concentration ordonnée, d'une part, et sa reconstitution par voie thermique, d'autre part, voilà le principe sur lequel nous avons réalisé une opération réversible engendrant de l'énergie électrique, ainsi que la dé-polarisation et la régénération automatique de l'électrolyte.

Le fait que la réaction peut s'opérer aussi bien dans un sens que dans l'autre est représenté en chimie par une double flèche : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{--}$. Dans un équilibre de cette sorte, il ne subsiste dans chacun des deux membres de l'égalité aucune modification permanente, et c'est pourquoi, en faisant le bilan final de la pile combustible, nous pouvons négliger les états intermédiaires et nous en tenir à l'équation brute de la transformation définitive : $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Ceci correspond en apparence au simple phénomène de la combustion du charbon dans un foyer, conformément aux vues d'Ostwald, mais avec cette différence essentielle que l'énergie de la réaction apparaît, non plus sous l'espèce de chaleur, mais sous celle d'électricité.

Les cendres et la scorie, plus encore que dans un foyer ordinaire, dérangent le fonctionnement d'un appareil aussi compliqué que la pile combustible. Mais, de même que nous évitons ces troubles dans une chaudière en substituant le gaz au charbon, nous pouvons imaginer que le combustible de la pile soit l'un des gaz H_2 , CO , CH_4 ou autres carbures d'hydrogène. Ceci nous ouvre de nouvelles perspectives économiques et la possibilité d'employer au lieu de charbon pur très coûteux, des gaz soit naturels, soit industriels de four à coke, de gueulard, de gazogène, etc., tirés de charbons pauvres que la synthèse de la benzine nous a appris à utiliser. La figure 9 représente le schéma d'une

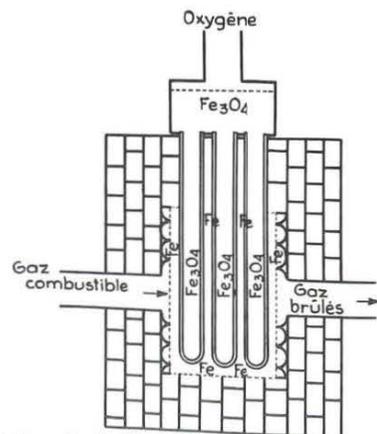


Fig. 9. — Grande pile à combustible alimentée au gaz d'après le projet Baur 1937.

pile combustible alimentée en gaz et aux dimensions industrielles (8).

Baur et Preis, auteurs de ce projet, n'ayant qu'un électrolyte imparfait nécessitant de très hautes températures de régime, ont dû prévoir une recombustion du CO formé laquelle disparaîtrait avec notre nouvel électrolyte. Etant donné que le rapport des surfaces au volume diminue fortement quand la dimension linéaire augmente, il est rationnel d'employer, au lieu d'un seul diaphragme très grand, plusieurs petits et on évite ainsi un accroissement de la résistance intérieure. La figure montre que tout l'appareillage se trouve à l'intérieur d'un four en maçonnerie dont l'encombrement serait de 2 m dans tous les sens. Le gaz combustible enveloppe les tubes électrolytes, tandis que l'air ou l'oxygène est amené sur les battitures à l'intérieur des diaphragmes. La cathode est donc l'oxyde de fer et l'anode de la grenaille de fer traversée par le courant de gaz.

VI. — Conclusions

Si l'on veut pousser plus loin les recherches qui viennent d'être décrites et qui ont été effectuées à l'échelle du laboratoire, la prochaine étape devrait être une vérification et une exploitation dans une installation semi-industrielle.

On a calculé que les dimensions d'une station d'énergie électrochimique seraient 1 1/2 fois plus grandes que celles des centrales actuelles. Cependant, il ne faut pas attacher trop d'importance à ce chiffre qui dépend de la qualité de la pile et qui semble donc devoir diminuer en proportion des progrès possibles dans l'avenir. Pour atteindre une capacité donnée en limitant les taux de l'intensité et des chutes de tension, il faudrait environ 1000 éléments en série pour un courant continu à 1000 V. Il est certain que, dans ces dernières années, on a pour des raisons pratiques multiplié les applications du courant alternatif, mais ce n'est pas un

(8) E. Baur, Zs. f. Elektrochemie, 45, 751, 1937.

obstacle sérieux à la génération de l'énergie électrique par la voie chimique, puisque nous disposons aujourd'hui de transformateurs à vapeur de mercure d'un fonctionnement très sûr et très économique.

Dans les discussions, on a objecté que le procédé de la pile combustible était déjà dépassé par l'invention de l'énergie atomique et de son application aux arts de la paix. Cette objection n'est pas fondée, en ce sens qu'elle néglige complètement les difficultés énormes et le prix de revient de cette dernière source d'énergie. Nous estimons que les installations d'une usine électrochimique coûteraient tout au plus 10 % de celles d'une usine d'énergie atomique.

Abstraction faite de ce point de vue, les réserves probables en uranium et aussi en son substitut, le thorium, suffiraient à peine pour quarante ans à couvrir la consommation d'énergie du monde à son taux actuel. De plus, une opinion qui gagne tous les jours du terrain, c'est que les eaux résiduelles et les autres déchets d'une usine atomique constitueraient un danger grave pour la vie de tous les êtres animés.

Pour illustrer l'état actuel de nos recherches, on peut le comparer à celui de la synthèse de la benzine à l'époque où Bergius, avant 1914, réussit dans son laboratoire à fabriquer le contenu d'un tube à réaction de benzine synthétique. Avant d'arriver à la fabrication en grand, il a fallu quinze ans, pendant lesquels on a dû engager des dépenses en personnel et en matériaux jusqu'alors inouïes, tout en étant conscient des risques d'un insuccès éventuel. Aujourd'hui, qu'une exploration méthodique au laboratoire nous a fait découvrir toutes les difficultés d'ordre technique ou économique qui peuvent se présenter, c'est à un vaste consortium international qu'il appartiendrait de créer une véritable usine pour l'étude en grand du procédé chimico dynamique et de réaliser ainsi un progrès pacifique, déjà entrevu par Ostwald et qui aurait une importance énorme pour toute l'humanité.