

□ DISCUSSION

Lors de l'électrolyse de la solution chlorhydrique, il se forme du dihydrogène à la cathode et du dichlore, essentiellement, à l'anode. La circulation d'un courant d'intensité i implique (cf. figure E5.2) que la différence de potentiel U aux bornes de la cellule soit :

$$U = E_2 - E_1 + \eta_{2a} - \eta_{1c} + R'i$$

R' désigne la résistance interne de la cellule, E_1 et E_2 sont respectivement les potentiels d'équilibre des couple H^+ / H_2 et Cl_2 / Cl^- dans les conditions opératoires, η_{2a} et η_{1c} sont respectivement les surtensions anodique de dégagement du dichlore et cathodique de dégagement du dihydrogène.

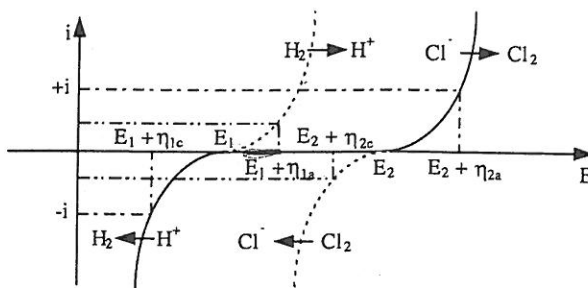


Figure E5.2

Lorsque l'électrolyse est arrêtée, l'intensité est nulle et la différence de potentiel entre les électrodes vaut $E_2 - E_1$.

Lorsque l'on ferme le circuit sur la résistance, la cellule électrochimique fonctionne en générateur et le courant dans l'ampèremètre circule dans le sens opposé à celui de l'électrolyse. Les branches des courbes intensité-potential impliquées lorsque la cellule fonctionne en pile sont celles représentées en pointillé sur la figure E5.2. L'anode est au potentiel $E_1 + \eta_{1a}$ et la cathode au potentiel $E_2 + \eta_{2c}$. La pile peut débiter quelques instants car une partie des gaz formés lors de l'électrolyse a été retenue par adsorption dans le graphite.

On trouvera une étude détaillée de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'hydrogène sur électrode de graphite, avec tracé expérimental des courbes intensité potentiel dans la référence (2).

1.2. ETUDE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

■ EXPERIENCE 5.1/2

Accumulateur au plomb (3)

Produits et matériel

- solution d'acide sulfurique à 15 % ($\approx 1,7 \text{ mol.l}^{-1}$).
- b cher ; deux plaques de plomb d'une dizaine de cm^2 ($2 \times 5 \text{ cm}$) ; électrode au calomel saturée.
- générateur de courant continu ; milliampèremètre ; millivoltmètre électronique.
- facultativement, un second millivoltmètre et deux tables traçantes comportant une base de temps ($X - T$).

Mode opératoire

Placer les deux plaques de plomb parallèlement l'une à l'autre à une distance de l'ordre de 1 cm, puis les plonger dans de l'acide sulfurique (partie immer-

gée 2 x 3 cm environ). Introduire dans la solution, entre ces plaques, l'extrémité de l'électrode au calomel saturée.

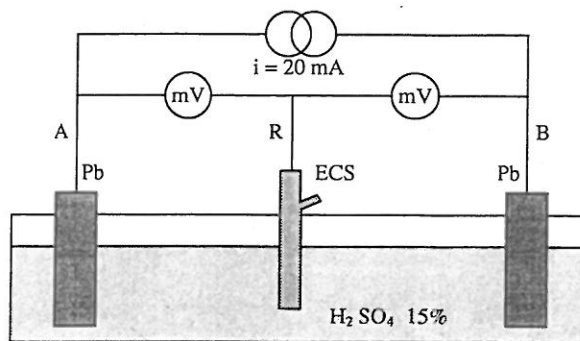


Figure E5.3

Réaliser le montage électrique intensiostatique représenté schématiquement sur la figure E5.3. L'intensité de charge i_c est fixée à une valeur voisine de 20 mA. Charger l'accumulateur pendant 10 minutes environ. Changer ensuite le sens de circulation du courant et fixer l'intensité de décharge i_d à 20mA environ. Lorsque le potentiel de l'électrode positive commence à diminuer, repasser en charge. Après deux cycles de charge et de décharge, les électrodes sont stabilisées. Effectuer un troisième cycle pendant lequel les tensions $E_A - E_R$ et $E_B - E_R$ sont enregistrées au cours du temps (durée de la charge de l'ordre de 10 minutes) ; selon le matériel dont on dispose, l'acquisition des données $E_A - E_R$ et $E_B - E_R$ peut être manuelle, automatisée avec tracé direct sur table traçante X-Y ou informatisée avec acquisition d'un fichier de valeurs. Tracer les caractéristiques de charge et de décharge pour chaque électrode. Calculer les rendements en courant et en énergie de l'accumulateur au cours du cycle.

Une variante simple pour manipulation de travaux pratiques peut être trouvée dans la référence (4).

DISCUSSION

L'allure des caractéristiques de charge et de décharge est donnée sur la figure E5.4.

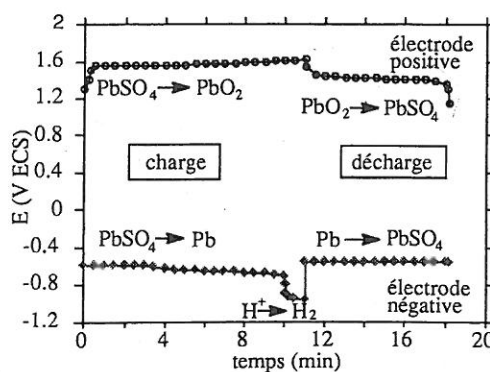


Figure E5.4

Pendant la charge, le potentiel de la borne positive est voisin de 1,6 V ECS, potentiel nécessaire pour oxyder $PbSO_4$ en PbO_2 à la vitesse imposée. La variation du potentiel de la borne négative fait apparaître l'intervention de deux systèmes. Au début de la charge, il y a réduction de $PbSO_4$ en Pb , qui se produit à un potentiel de l'ordre de - 0,6 V ECS. Lorsque la quantité de $PbSO_4$ réductible est épuisée, pour

que l'accumulateur soit toujours parcouru par un courant de même intensité, le potentiel devient plus négatif et l'on observe alors la réduction des protons à la surface du plomb, qui se produit vers - 1 V ECS pour la vitesse imposée. La durée de la première phase dépend du fonctionnement antérieur de l'accumulateur ; aussi, pour observer la réduction des protons, est-il nécessaire de charger l'accumulateur suffisamment longtemps.

A la décharge, le potentiel de la borne négative (anode) reste remarquablement constant vers - 0,55 V ECS ; ceci est dû au fait que l'oxydant et le réducteur du couple sont deux solides (PbSO_4 et Pb) et que l'activité des ions sulfate dans la solution change très peu au cours de la décharge. Le potentiel de la borne positive est légèrement supérieur à 1,4 V ECS. La fin de la décharge, qui correspond à la situation d'un accumulateur déchargé, « à plat », est indiquée par une diminution rapide du potentiel de la cathode (électrode positive), qui correspond à l'épuisement de PbO_2 réductible à la surface de l'électrode.

Deux grandeurs rendent compte de la qualité d'un accumulateur : le « rendement en courant » et le « rendement énergétique ».

Le « rendement en courant » R_q est le rapport de la quantité d'électricité Q_d qui circule dans l'accumulateur pendant la décharge à la quantité d'électricité Q_c qui a circulé pendant la charge :

$$R_q = Q_d / Q_c = \frac{\int_{\text{décharge}} i_d dt}{\int_{\text{charge}} i_c dt}$$

Si la charge et la décharge sont effectuées à une même intensité constante, R_q est mesuré simplement par le rapport de la durée de la décharge à celle de la charge.

R_q rend compte de l'existence des réactions secondaires et de l'adhérence des solides PbO_2 et PbSO_4 aux électrodes. Dans les conditions opératoires proposées, R_q est de l'ordre de 80 %.

Le rendement énergétique R_w est le rapport de l'énergie W_d que restitue l'accumulateur pendant la décharge à l'énergie W_c qui lui a été fournie pendant la charge. Il peut s'exprimer en fonction des intensités et de la tension U aux bornes :

$$R_w = W_d / W_c = \frac{\int_{\text{décharge}} U_d i_d dt}{\int_{\text{charge}} U_c i_c dt}$$

R_w rend compte à la fois des facteurs qui influencent R_q et de la cinétique des réactions électrochimiques puisqu'il comprend les termes de surtension dans U_d et dans U_c , ainsi que la chute ohmique dans l'accumulateur. R_w est donc nécessairement inférieur à R_q . R_w est de l'ordre de 60 % à 70 % dans les conditions expérimentales proposées.

1.3. LA PILE DANIELL EN FONCTIONNEMENT

■ EXPERIENCE 5.1/3

Caractéristiques électriques et électrochimiques d'une pile Daniell

Produits et matériel

- deux électrodes au calomel saturées (ECS_1 et ECS_2 , de même potentiel) ; pile Daniell pouvant débiter quelques dixièmes d'ampère, par exemple : lame de zinc de 100 à 200 cm^2 , sulfate de zinc à 100 g.l^{-1} ; électrode de cuivre (tube) de quelques dizaines de cm^2 ; sulfate de cuivre à 100 g.l^{-1} ; solutions séparées par un creuset en terre cuite poreuse de type creuset à combustion.
- générateur de tension continue réglable pouvant être parcouru par un courant dans les deux sens (alimentation stabilisée à zéro central, accumulateur,