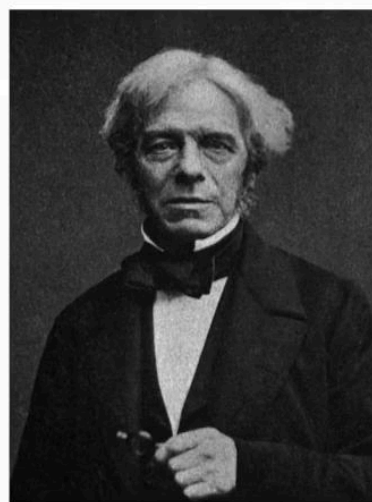


Thermodynamique

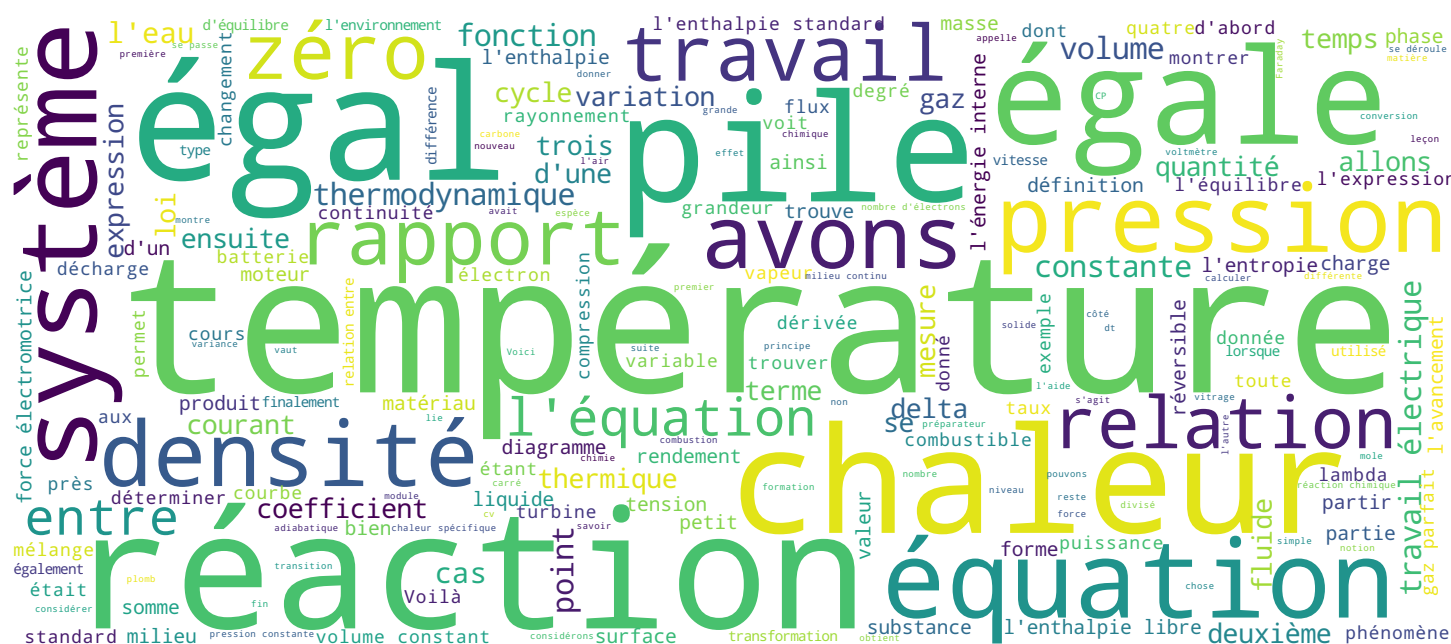
La conversion d'énergie chimique en travail électrique



Prof. Michael Grätzel



Michael Faraday



Search MOOC



Video





- Tension d'une pile à circuit ouvert
 - Le travail électrique
 - L'enthalpie libre de réaction
- Pile au lithium
 - Détermination des variables de réaction expérimentalement
 - Détermination du travail électrique dans un système non-adiabatique
- L'accumulateur au plomb
- La pile à combustible

Thermodynamique

Bonjour, je m'appelle Michael. Je suis professeur de chimie physique à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne et j'enseigne la thermodynamique. Donc cette liaison traitera de la conversion de l'énergie chimique en travail électrique. Et donc là, il y aura plusieurs chapitres qu'on a discutés. Il y a d'abord cette conversion qui se fait quand on décharge une batterie, une pile électrique. Et il y a deux types de piles qu'on a à discuter les piles au lithium, les piles à plomb et d'autres pas. Il y a aussi la pile à combustible qui suit un peu le même principe. Et donc on traitera à la fin la conversion de l'énergie chimique en train électrique par une pile à combustible.

Notes

Summary



0m 04s

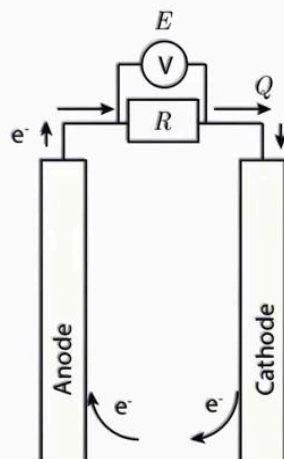


Donc, en voyant sur cette vidéo la pile une pile primaire, on appelle elle se décharge une seule fois et puis après il faut la jeter. Et puis à gauche, il y a le voltmètre qui est utilisé pour mesurer la tension, donc la force électromotrice de la pile. Et là, comme je le disais, cette voltmètre a une très haute résistance interne, de sorte que quand on mesure la tension, il n'y a aucun courant qui coule dans le circuit externe. Ça nous permet d'appliquer la condition de réversibilité pour ensuite dériver nos équations thermodynamiques.

Notes

Summary





$$d\omega_{el} = -E \cdot dQ$$

- $dQ \geq 0$ par convention
- $d\omega_{el} \leq 0$ car le système fourni du travail (électrique) à l'environnement, d'où le signe négatif.

$d\omega_{el}$: travail électrique fourni par l'accumulateur lors de la décharge

Thermodynamique

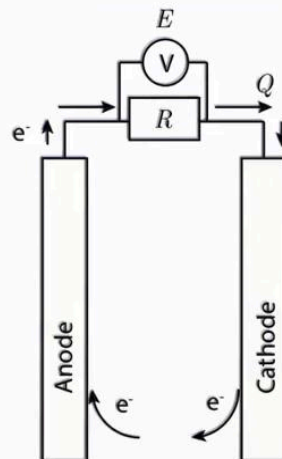
Et donc là, il y a déjà une première relation très importante entre cette force électromotrice et le travail électrique qui peut être dégagé comme bon décharge la pile. L'équation est montrée sous forme différentielle. On travail électrique différentiel qui vaut donc la la tension de la pile qu'on appelle force électromotrice la pile la fois la charge qui coule donc quand on décharge la batterie. Et là, il y a un signal négatif. Ça, c'est pour respecter les conventions, parce que le travail fourni par la pile, donc elle, elle par la pile, elle doit avoir une valeur négative alors que les deux grandeur et dQ sont positifs par convention. Et donc il s'agit maintenant de développer une relation entre ce travail électrique, donc les grandeurs qu'on va essayer dans l'équation de base et donc la chimie qui est derrière quand on quand on charge ou décharge une pile. Et donc là l'image de la pile nous montre donc en détail ce qui se passe. Il y a l'anode qui par définition l'électrode où il y a une oxydation qui se fait et donc il y a des électrons qui qui sont près du système qui sort par un autre et l'autre partie c'est la cathode. Par définition, c'est là où ça fait une réduction.

Notes

Summary



1m 37s



$$d\omega_{el} = -E \cdot dQ$$

- $dQ \geq 0$ par convention
- $d\omega_{el} \leq 0$ car le système fourni du travail (électrique) à l'environnement, d'où le signe négatif.

$d\omega_{el}$: travail électrique fourni par l'accumulateur lors de la décharge

Thermodynamique

Donc il y a les électrons qui entrent et qui réduisent la substance qui est actif pratiquement. Donc maintenant, on va encore regarder comment trouver cette relation clé et c'est le but de notre première réflexion. Cette relation clé qui lie le travail électrique au variable chimique de réaction, qui sont donc l'enthalpie libre en particulièrement de la réaction.

Notes

Summary



3m 14s

$$d\omega_{el} = -E \cdot dQ$$

$$dQ = F \, d\nu_e = F \nu_e \, d\xi$$

$$d\omega_{el} = -E \cdot F \nu_e \, d\xi$$

- Lorsque la pile débite du courant, les électrons sont consommés à la cathode et générés à l'anode de la pile. La réaction est appelée Faradayique.

- F : Constante de Faraday
- $d\xi$: degré d'avancement

de la réaction

$$d\xi = \frac{dn_e}{\nu_e} \quad (\text{par définition})$$

- dn_e : nombre de moles d'électrons participant à la réaction Faradayique
- ν_e : nombre d'électrons impliqués

Thermodynamique

Le but c'est donc de partir de cette équation élémentaire et en dériver une deuxième qui lie ces paramètres électriques à la chimie qui se déroule dans le système quand on charge une batterie ou une pile à combustible. Donc on part d'abord en exprimant la charge qui en coulombs par le nombre d'électrons qui coule par le système comme on décharge la batterie. C'est une équation très simple je sais créer des. Cette quantité décuple la charge comme produit de la constante de Faraday du nombre d'électrons. Et le nombre d'électrons. Je peux exprimer en son tour par le quotient stœchiométrique des électrons. C'est donc le nombre d'électrons qui passent entre l'électrode et la solution de la pile. Pas actuellement. Quand on traduit une molécule, il y a trois électrons qui sont échangés entre l'électrode et l'électrolyte. Ce chiffre non pas stocke, mais d'électrons. Et puis, il a encore ajouté le degré d'avancement de la réaction. Et donc il manque encore à mettre le CE, cette expression dans votre équation de départ. Si je fais ça, j'obtiens un travail électrique. Donc la force électromotrice, soit la constante de Faraday. Et puis DQ s'exprime par ces trois termes. C'est donc la puissance métrique.

Notes

Summary



3m 47s

$$d\omega_{el} = -E \cdot dQ$$

$$dQ = F d\mu_{e^-} = F \nu_e d\xi$$

$$\left(\frac{\partial \omega_{el}}{\partial \xi} \right)_{P,T} = -E F \nu_e = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \Delta_r G$$

$$\Delta_r G = -E F \nu_e$$

- Lorsque la pile débite du courant, les électrons sont consommés à la cathode et générés à l'anode de la pile. La réaction est appelée Faradayique.

- F : Constante de Faraday

- $d\xi$: degré d'avancement de la réaction

$$d\xi = \frac{dn_e}{\nu_e} \quad (\text{par définition})$$

- dn_e : nombre de moles d'électrons participant à la réaction Faradayique
- ν_e : nombre d'électrons impliqués

Thermodynamique

Alexis. Maintenant, il y a une réflexion clé. Ce travail électrique est égal à condition que la pression et la température soient constantes et que la transformation se fasse de façon réversible. On peut égaliser ou décaler ce travail électrique avec le changement de la fonction G , donc l'enthalpie libre de la réaction. Je vais vous montrer après comment trouver cette qualité. Et donc maintenant, je peux diviser par deux le degré d'avancement de la réaction. Donc je trouve le différentiel. De l'électrique pour décrire l'état d'avancement de la réaction. Et j'ajoute encore juste pour nous rappeler quand on parle d'une condition réversible. Donc cette arrivée qui vaut. La force électromotrice, soit la constante des électrons et atwater la dérivée de g par rapport à qui se mettent en partiels parce que la pression et la température qui sont en constante. Et ça, par définition, c'est l'enthalpie libre de la réaction. Donc je trouve de cette façon de façon assez simple. En quelques lignes, je trouve la relation entre la variable chimique, la réaction qui est l'enthalpie libre de la réaction et les variables électriques qui sont la force électromotrice, la constante de Faraday et le nombre stœchiométrique d'électrons.

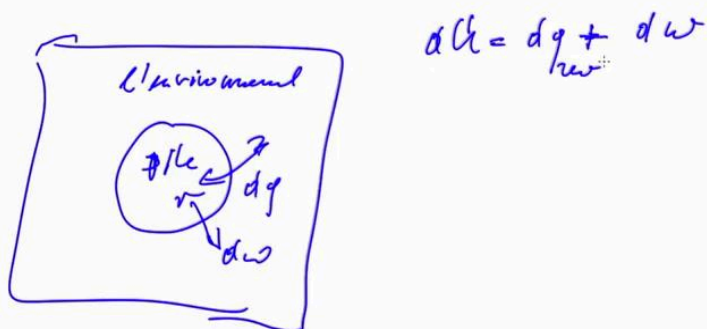
Notes

Summary



5m 44s

Dérivation de $dG = dW_{el}^{rev}$



Thermodynamique

Donc il reste à vous montrer qu'il y a effectivement cette égalité correcte entre le travail électrique réversible et la variation de l'enthalpie libre de la réaction. Et donc, pour trouver cette égalité, je fais un petit schéma. Je considère notre système global, qui a donc deux sous systèmes. C'est la pile. Se déroule donc la réaction électrochimique et il y a l'environnement qui sert de thermostat à l'environnement. Et la charge de travail et de chaleur qui s'est fait entre ces deux. Donc si je donne un travail fourni à un travailleur, une chaleur à ce système, je vais augmenter son énergie interne et ce premier principe de la thermodynamique qui nous donne donc la relation entre ces trois variables. Y a t il un travail à la chaleur qui passe d'un côté à l'autre et à la variation de l'énergie interne ? Or, quand je tiens la pile à circuit ouvert, je freine la réaction. Donc le courant passe très difficilement. Il y a une très haute impédance quand je mets le voltmètre, donc ça fait que la réaction est bon à tout petits pas. Et ça c'est une condition qu'on appelle la condition réversible. Donc si je peux, je peux me permettre d'écrire que cette chaleur, quand je mesure une chaleur, sera donc une transformation.

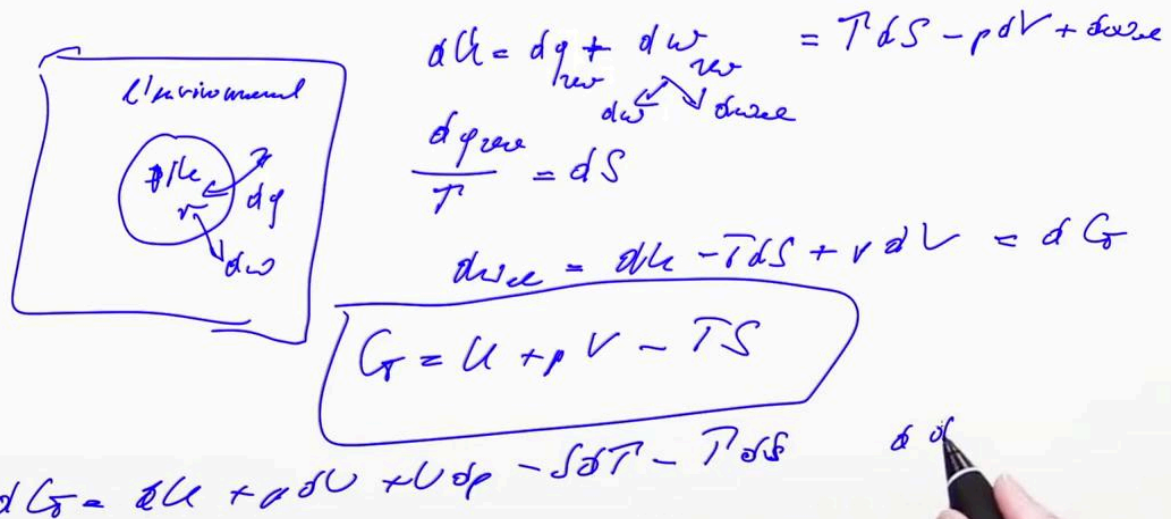
Notes

Summary



7m 31s

Dérivation de $dG = dW_{el}^{rev}$



$$dU = dq_{rev} + dw_{rev} = TdS - pdV + dW_{el}$$

$$\frac{dq_{rev}}{T} = dS$$

$$dW_{el} = dU - TdS + pdV = dG$$

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

Thermodynamique

Le chemin de la réaction sera le chemin réversible. Je sais, c'est deux rêves pour me rappeler. Et maintenant je vais utiliser la définition de l'entropie qui est un D qui surfe sur CDS. Donc ça représente la variation de l'entropie TDS. Et pour le travail par le travail de volume réversible. CDB PDV. Et j'ai encore le travail électrique dont fait le travail. Ce travail se compose de deux contributions. Donc il y a le travail électrique. Il y a le travail de volume. Et là, j'ai exprimé ce travail de volume qui est facile à faire quand on a une transformation réversible. Alors donc, nous sommes intéressés à tirer le travail électrique de cette équation. Donc j'ai créé un électrique au début. TDS. Le PDV. Et ça, c'est c'est égal à la variation de l'enthalpie libre. Cette égalité est très facile à trouver parce que la définition de l'enthalpie libre de H+ peut ts. Donc ça, c'est une définition variable auxiliaire qui est un dérivé de l'énergie interne de l'entropie. Et donc par définition on a. On a cette relation thermodynamique. Et puis si je fais maintenant la différentielle, je trouve des u et des. Moi, c'était. TDS. Et lui impose une condition ISO par.

Notes

Summary



Dérivation de $dG = dW_{el}^{rev}$

Diagramme d'un système thermodynamique :

Équations de la thermodynamique :

$$dU = dq + dw_{rev} = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$\frac{dq_{rev}}{T} = dS$$

$$dw_{rev} = dU - TdS + pdV = dG$$

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = dU + pdV - TdS$$

Conditions de stabilité :

$$\delta p = 0$$

$$dT = 0$$

Thermodynamique


Dans ces conditions, il apparaît au terme des effets collatéraux des collatéraux. Et comme ça, on a assez de terrains qui tombent. Donc je trouve et j'ai eu. Bus et TV TDF. Donc avec ça ? Chant choral dans. Cette équation est donc. On voit que c'est effectivement DG qu'on va compter trois de l'équation. Comme ça, je vous ai fourni la preuve que ces deux variables sont effectivement liées par une simplicité d'égalité.

Notes

Summary



11m 27s



- Equation fondamentale de la tension d'une pile:

$$\Delta_r G = -\nu_{el} \cdot F \cdot E$$

Thermodynamique

Donc, en conclusion, nous avons trouvé une relation extrêmement importante qui lie un paramètre chimique, c'est à dire une variable de réaction chimique, le paramètre $\Delta_r G$. À une tension de la pile. Donc ça permet de faire deux choses soit qu'on mesure la tension d'une pile et on trouvera donc la valeur de cette variable clé thermodynamique qui sert à beaucoup de choses en thermodynamique. Ou bien si je m'intéresse à prédire, la tension est une pile. J'écris une équation, donc une pile de batteries, donc la réaction qui se passe dont on verra deux autres exemples ou trois. On verra trois exemples. Et puis après on peut à partir de la valeur télécharger. On peut donc prédire la tension de la pile à circuit au vert. Donc c'est comme pour la pâte à plomb, on sait que cette tension vaut à peu près deux volts. On fait tout de suite dire qu'elle est la $\Delta_r G$. La réaction qui se déroule dans cette pile, donc ça c'est vraiment ça une équation clé. On peut ensuite encore la dériver par rapport à la température, on trouvera d'autres variables de la réaction. Donc ça ouvre une porte pour lier ces deux domaines qui semblent complètement différents, c'est à dire l'électricité et la chimie. Là, il y a donc un lien très fort qui est donné par cette équation.

Notes

Summary



12m 14s