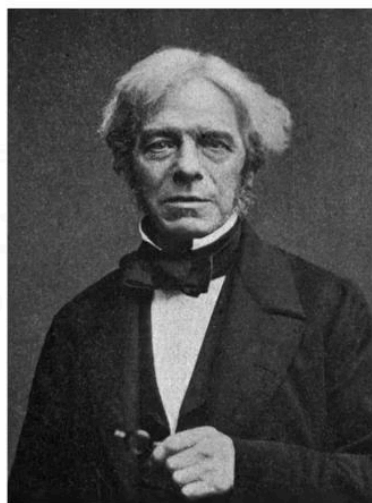


Thermodynamique

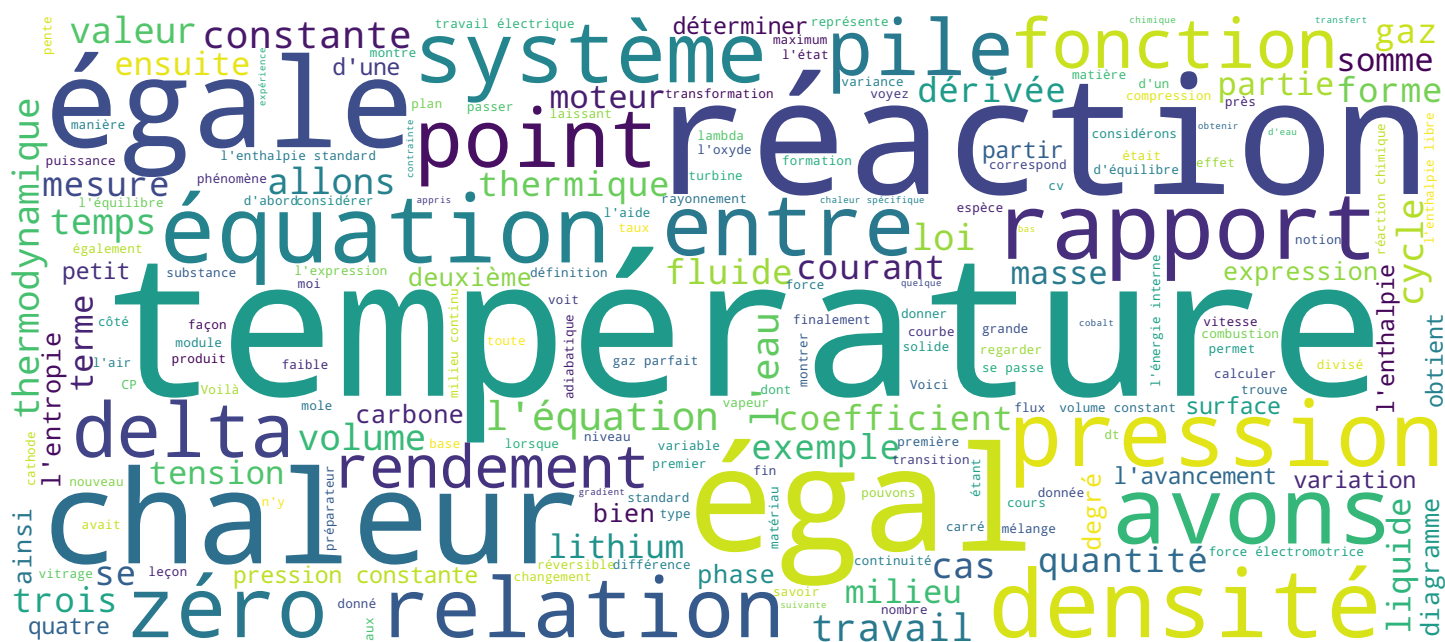
La pile au lithium



Prof. Michael Grätzel



Michael Faraday



Search MOOC



Video



EPFL



- Détermination de
 - L'enthalpie libre de réaction
 - L'entropie libre de réaction
 - L'enthalpie de réaction



Thermodynamique

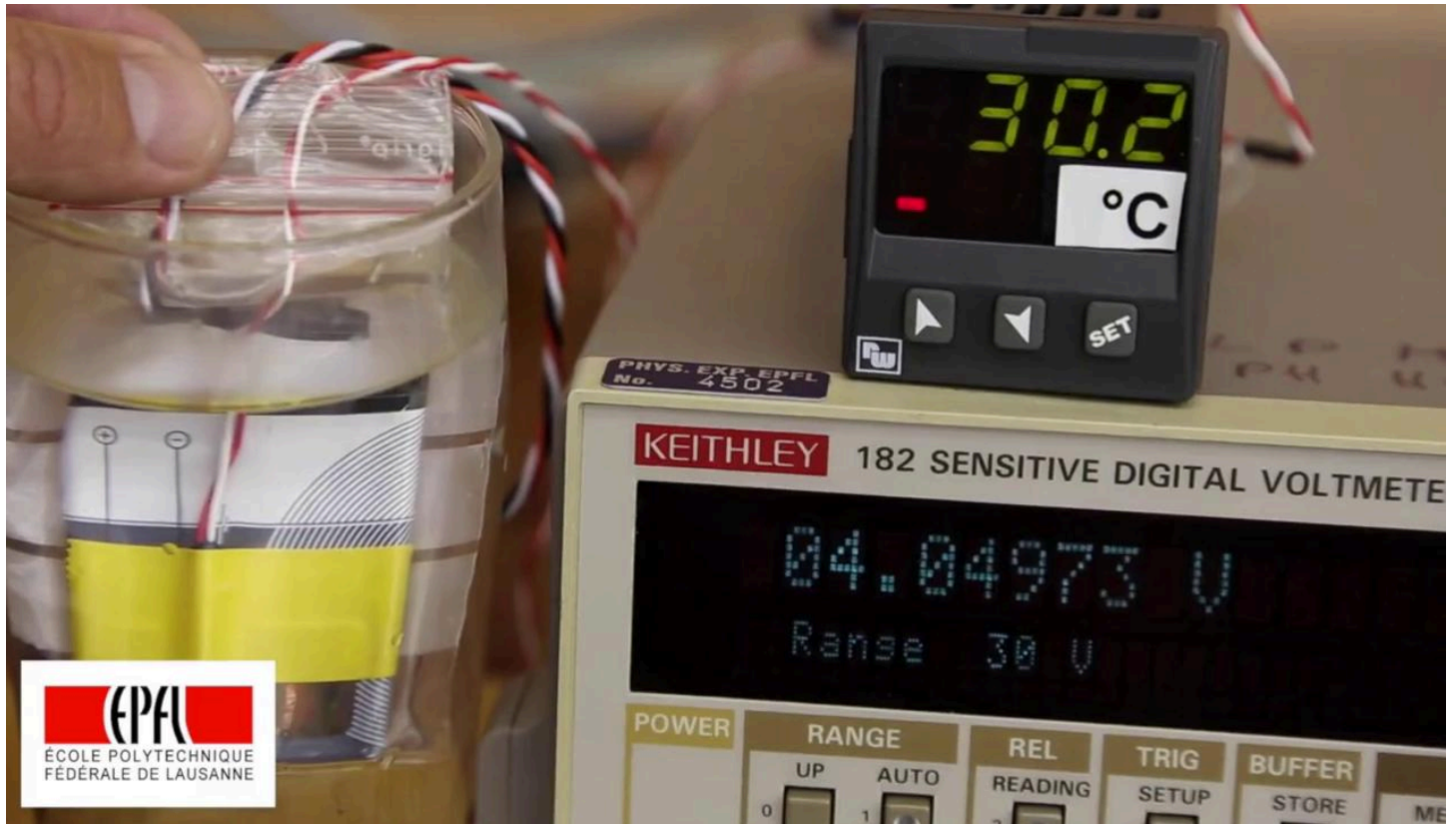
Voilà. Donc nous passons maintenant à deux exemples. On va parler de deux types de piles la pile au lithium et l'accumulateur à plomb. Pour ces deux exemples, vont nous montrer comment appliquer ce qu'on a appris tout à l'heure. Tout d'abord, on va regarder une pile à lithium à l'image qui montre que le type de pile qu'ils ont utilisé aujourd'hui à un très grand nombre. Par exemple dans les voitures électriques et dans les ordinateurs. Et donc, il y a les deux pôles. Il y a le côté négatif. La, il y a l'autre bout, il y a la cathode et on va regarder maintenant les réactions qui se déroule dans une telle piles au lithium.

Notes

Summary



0m 04s



Voilà donc nous sommes en face d'une pile à lithium. C'est ce même que vous avez dans votre ordinateur et on plonge dans un bain. Le but, c'est de changer la température et la planète. C'est le technicien qui a fait l'expérience. Il varie entre une température froide et une température chaude. Il mesure la tension en fonction de la température. Puis vous regardez donc la température qui change lentement. Elle descend avec la température et on voit que la tension monte. L'effet est faible parce que on avait l'entropie de la réaction et n'est pas très grande, mais c'est bien possible.

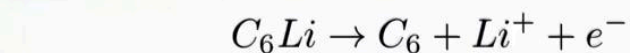
Notes

Summary



0m 55s

Détermination des l'enthalpie libre de réaction



- L'enthalpie libre de réaction est donnée par

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

- Où E est la tension mesurée entre les bornes de la pile (force électromotrice)
- Pour les piles à lithium:

$$E = 3.6V$$

$$\nu_e = 1$$

- Chaque composé étant solide, leur activité vaut 1.

Thermodynamique

Donc là je dois vous expliquer. Donc c'est demi réactions qui se font à la cathode et à l'anode. On commence par l'anode. Là, il y a un libération d'électrons, il y a l'oxydation qui se passe. Et qu'est ce qui est oxydé ? Donc il y a le lithium qui est intercalé dans un dans le graphite, dans une forme de carbone. Donc il y a un lit sur par ci. Si les atomes de carbone et donc c'est silicium sont lâchés en même temps, il y a libération de l'électron. C'est la réaction anodine et la réaction de l'autre électrode. La contre électrode, donc la cathode, c'est la réduction de l'oxyde de cobalt et la l'interpellation du lithium dans ce même oxyde. Donc en fait, ce qui se passe globalement, c'est que le lithium est transféré du carbone à l'oxyde de cobalt et ça lâche donc une énergie électrique. Et l'énergie chimique qui est convertie en énergie électrique, selon la formule qu'on va donc reprendre. Le travail électrique réversible va donc se mesurer à une mesure, à un circuit ouvert la tension, la pile. Et donc cette simple relation qu'on a théorisé tout à l'heure, qui nous donne la tête de la réaction.

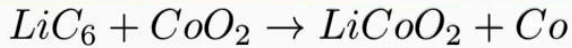
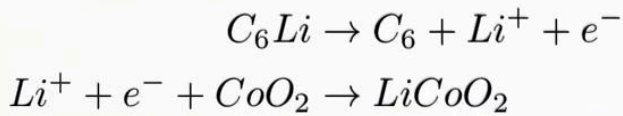
Notes

Summary



1m 41s

Détermination des l'enthalpie libre de réaction



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

$$= 1 \cdot 96485.3 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot 3.6 [V]$$

- L'enthalpie libre de réaction est donnée par

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

- Où E est la tension mesurée entre les bornes de la pile (force électromotrice)
- Pour les piles à lithium:

$$E = 3.6V$$

$$\nu_e = 1$$

- Chaque composé étant solide, leur activité vaut 1.

Thermodynamique

Et donc, pour les piles au lithium en mesure a une tension de 3,6 volts et en mettant ce chiffre là et le nombre de ce comité dans d'électrons, que c'est un stock métallique qui provoque les électrons impliqués dans la réaction Faraday. On obtient donc le delta G de la réaction et lâche mettre les chiffres dans le G. J'ai conscience ceux qui mettent l'électron à la constante et là la tension de la pile et donc ça nous donne pour la delta de la réaction.

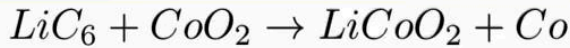
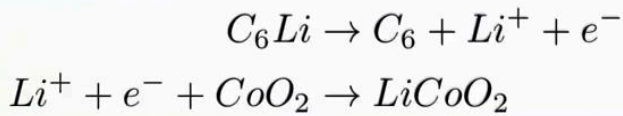
Notes

Summary



3m 16s

Détermination des l'enthalpie libre de réaction



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

$$= 1 \cdot 96485.3 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot 3.6 [V]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \cdot \ln K$$

$$K = \frac{a_{LiCoO_2} \cdot a_{C_6}}{a_{LiC_6} \cdot a_{CoO_2}} = 1$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus = -96500 \cdot 3.6 = -347.4 \text{ kJoules mol}^{-1}$$

- L'enthalpie libre de réaction est donnée par

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

- Où E est la tension mesurée entre les bornes de la pile (force électromotrice)
- Pour les piles à lithium:

$$E = 3.6V$$

$$\nu_e = 1$$

- Chaque composé étant solide, leur activité vaut 1.

Thermodynamique

Ça nous donne. 347 veut quelqu'un qui ne joue pas mal. Je précise encore que c'est aussi le Standard. C'est ça la réaction qui se passe dans la pile Alycia. Elle, elle est, elle sait faire des composés purs. Et il y a le lithium, le graphite avec les cernes et l'oxyde de cobalt. Il n'y a pas de mélanges entre les deux matériaux qui se forment. Il n'y a pas d'électrolyte, il y a des espèces qui passent qui sont consommées. Donc on a que des composés purs qui sont impliqués dans la réaction et ça fait que la constante d'équilibre. Donc nous allons formuler selon l'équation de la loi de masse c'est constante, elle est rare et donc je peux de cette façon évaluer ou égaliser l'enthalpie libre avec l'enthalpie libre standard de la réaction. Voilà. Donc on arrive finalement à notre valeur d'un mois à 357 kilos jour par mois. C'est donc une énergie considérable qui est dégagée juste en transférant les sommes d'un matériau à l'autre.

Notes

Summary



4m 06s

Détermination de l'entropie de réaction

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P = - \Delta_r S = - \nu_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

- L'entropie de réaction est donnée par la différentielle de l'enthalpie standard de réaction par rapport à la température
- Pour déterminer l'entropie de réaction à 25°C, mesurer la force électromotrice en fonction de température et déterminer sa pente à 298K.

Thermodynamique

Voilà. Passons maintenant à la deuxième variable qui nous intéresse dans l'entreprise la réaction. Comment déterminer électriquement, par des mesures électriques, cette variable qui est aussi une variable clé de la thermodynamique ? Donc nous partons déjà de la définition de notre pays. Nous pouvons trouver l'entropie de la réaction. En prenant la dérivée de l'enthalpie libre de la réaction par rapport à la température. Et laissant la pression constante. Voilà, c'est la manière de trouver une fâche quand elle est téléchargée. Or, nous savons que le télécharger est présenté par cette équation de base. Combien de discuter nu à l'écran, à la constante des fois ? La force électromotrice de la réaction est donc ce point ? La dérivée de cette équation de base, qu'on avait dérivée au départ de, laissant. C'est donc la dérivée par rapport à la température à pression constante. Qui nous donne le négatif de l'entropie. Et en bas que je dois dériver, donc à droite aussi. Donc ça c'est deux constantes, mais c'est la dérivée, la force électromotrice par rapport à la température en laissant la pression constante. Donc ce quotient de température de la force électromotrice ? Je peux le trouver.

Notes

Summary



5m 26s

Détermination de l'entropie de réaction

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta_r G = - n_e F \cdot E$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P = - \Delta_r S = - n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta_r S = n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

- L'entropie de réaction est donnée par la différentielle de l'enthalpie standard de réaction par rapport à la température
- Pour déterminer l'entropie de réaction à 25°C, mesurer la force électromotrice en fonction de température et déterminer sa pente à 298K.

Thermodynamique

Mais on va faire des mesures fortes pour déterminer cette température. Donc je peux ensuite utiliser l'équation. Je l'écris encore une fois. De ce qui émane de notre équation de base pour trouver l'entropie. C'est par simple mesure de la force électromotrice à différentes températures que je peux déterminer l'entropie de réaction de la pile.

Notes

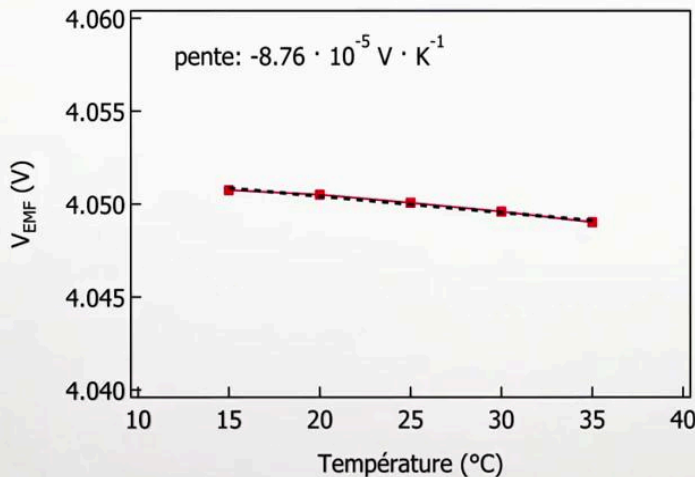
Summary



Détermination de l'entropie de réaction

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S \quad \Delta_r G = -\nu_{el} \cdot F \cdot E$$

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{p=const} = \nu_e \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p=const}$$



- L'entropie de réaction est donnée par la différentielle de l'enthalpie standard de réaction par rapport à la température
- Pour déterminer l'entropie de réaction à 25°C, mesurer la force électromotrice en fonction de température et déterminer sa pente à 298K.

$$\Delta_r S^\ominus = \Delta_r S = \nu_e \cdot F \cdot (-8.76 \cdot 10^{-5}) = -8.45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Thermodynamique

Et donc nous reprenons cette équation que je viens de vous arriver. Et je vous présente maintenant des données expérimentales. Ou on a effectivement pris une pile lithium et on a mesuré la force électromotrice à différentes températures. Donc vous voyez le graphe, il y a cinq points sur ce quatre et donc on va passer de 15 à 35. Intégrer. Qui nous intéresse, c'est la lenteur de la réaction à des conditions standards, donc 25 degrés. Donc je vais prendre la pente ici dans ce point à 25 degrés. Et puis en prenant ça, je trouve la valeur comme moi. Et dites vous que septante six fois 55 brouettes par an, ça ça se voit. La pente de la courbe. Et je peux ensuite transformer cette pente en valeur totale. Terrestre et ça me donne une valeur de bois. Vite donc 45 cabines par mois. Donc on constate que la zone tempérée de la réaction négative. Donc il y a moins de descente dans les produits qu'au départ. Et ça vient du fait que silicium est dans le carbone. Il y a six carbones par lesquels donc il y a plus de trois peut se poser. Donc ça donne plus de possibilités dans les lésions que dans l'optique cobalt et la fixer sur un point dans le cristal. Et donc nous avons maintenant cette connaissance de la réaction.

Notes

Summary



Détermination de l'enthalpie de réaction



- Une fois l'enthalpie libre standard de réaction et l'entropie de standard réaction déterminée, l'enthalpie standard de réaction en découle à 298K

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \Delta_r G^\ominus + T \cdot \Delta_r S^\ominus \\ &= -343000 - 298.15 \cdot 8.45 \\ &= -345.5 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- Jusque là, toutes les conditions étaient considérées réversibles !

Thermodynamique

Et pouvons nous passer à déterminer la troisième variable clé thermodynamique qui est l'enthalpie de la réaction ? Et donc on utilise l'équation dite fameuse qui est donnée sur ce casse delta h en tête rg delta S.

Notes

Summary



9m 30s

Détermination de l'enthalpie de réaction

$$\eta = \frac{W_{el}^{rev}}{\Delta_r H} \approx \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 0,993$$

- Une fois l'enthalpie libre standard de réaction et l'entropie de standard réaction déterminée, l'enthalpie standard de réaction en découle à 298K

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \Delta_r G^\ominus + T \cdot \Delta_r S^\ominus \\ &= -343000 - 298.15 \cdot 8.45 \\ &= -345.5 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- Jusque là, toutes les conditions étaient considérées réversibles !

Thermodynamique

C'est la valeur de Delta 349,9 qu'il par Mole. Et donc mélanger les trois paramètres clés. La réaction chez Delta H. J'ai téléchargé Delta S et je peux même commander que le rendement de conversion. Quel est l'efficacité de la batterie en convertissant l'énergie chimique en travail électrique. Et là, pour toute définition de rendement, on a toujours le rendement qui est donné comme de ce qu'on veut obtenir. Donc je vais obtenir un travail électrique. Et ce qu'on met comme énergie dans la transformation de notre énergie chimique en détergents RH qui investit dans la réaction et dans ce rapport donne le rendement. Et comme je prends le cas réversible, on a discuté. Les messieurs ont fait un circuit ouvert. Donc les valeurs des heures de travail sont le travail réversible et ça correspond au maximum de travail qu'on peut obtenir. Donc les conditions réversibles nous donnent le max de travail. Donc c'est aussi le maximum du rendement qu'on obtient de cette façon. Donc là je remplace maintenant. Le delta électron réversible par Delta G. Et se divise pas Delta RH. On obtient de cette façon un rendement de. C'est reculé, non ? Neuf trois ans, c'est très proche. C'est pas tout à fait. Donc il y a une petite perte dans ces conversions, mais elle est très faible.

Notes

Summary



9m 53s

Conclusion



Thermodynamique

Donc en résumé, nous avons appris deux choses. D'abord, on a appris comment les paramètres électriques et la tension d'une pile, une variable de réaction chimique qui se déroule dans la pile. Quand c'est cette relation de le télécharger qui pour moi nuit à la fois. La France a électromotrice, on a dérivé. Donc ça permet de calculer les variables chimiques à partir de la fin ou vice versa. Mais on a appris encore autre chose. On a vu qu'en prenant la mesurant, la tension et la température, je peux facilement obtenir l'entropie de la réaction. Donc vous pouvez prendre par exemple une pile Alycia, mais vous vous mettez dans un thermostat. Vous voyez la température, vous prenez la tension. Et là, on a cette deuxième information qui est l'information clé sur l'entropie de la réaction. Donc nous allons maintenant passer à un deuxième exemple qui pile un plan, donc un accumulateur, un plan ou se passent aussi une réaction chimique. Qui est exploité pour stocker de l'énergie électrique.

Notes

Summary



11m 51s