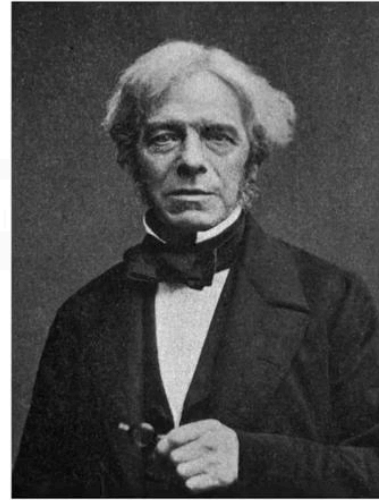


Thermodynamique

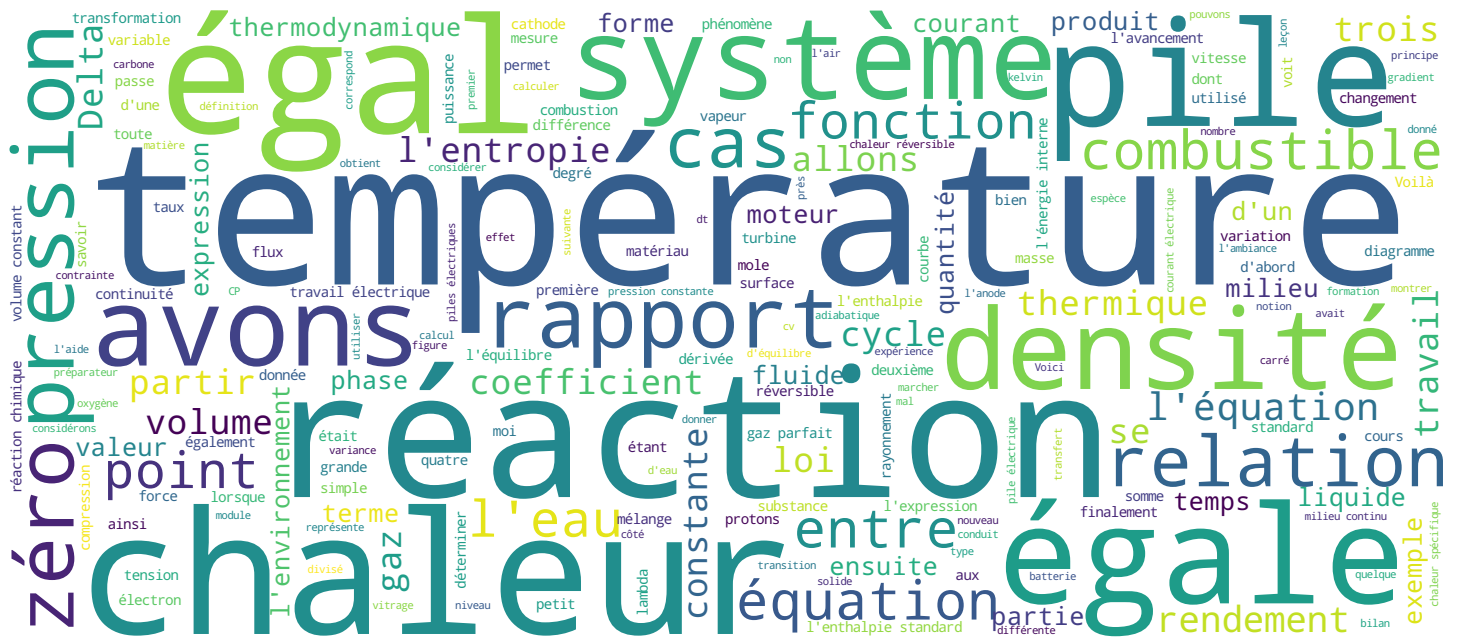
La pile à combustible



Prof. Michael Grätzel



Michael Faraday

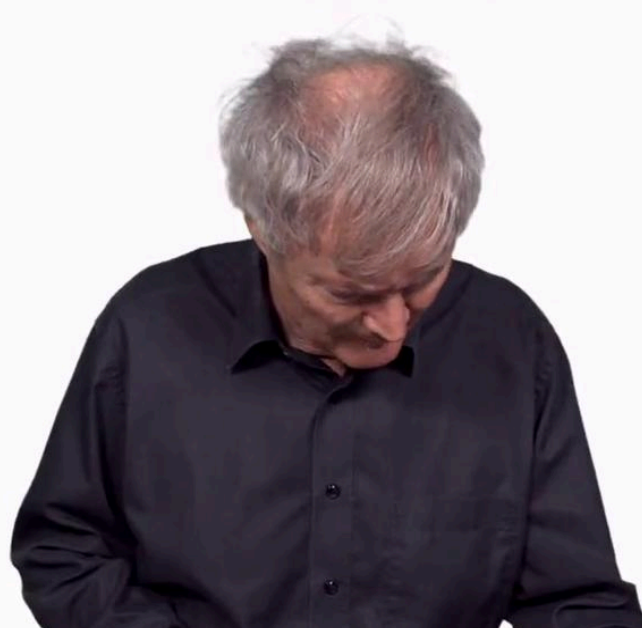


Search MOOC



Video





Thermodynamique

Voilà le dernier chapitre de notre cours sur le sujet de la conversion d'énergie chimique en électricité ou en travail électrique qui concerne les piles à combustible. Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques qui utilisent un combustible, par exemple le méthanol ou l'hydrogène et l'oxyde en CO_2 . Et de cette réaction, on peut tirer une énergie électrique qui ensuite peut être utilisée par exemple dans une voiture pour pouvoir faire marcher la voiture électrique. Donc aujourd'hui, nous allons voir comment ces piles à combustible marchent. La première chose, c'est que le principe change par rapport à la batterie, parce qu'on a donc une réaction chimique qui intervient et qui engendre donc un courant électrique.

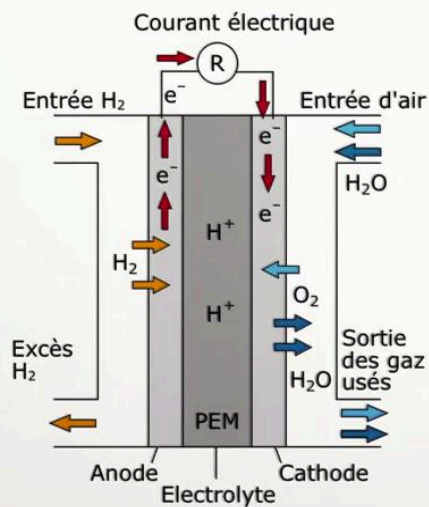
Notes

Summary



0m 04s

Pile à combustible



R : Résistance externe

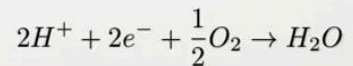
PEM : Polymère électrolytique
(membrane qui conduit les protons)

Pour la pile à hydrogène:

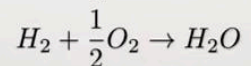
Réaction à l'anode:



Réaction à la cathode:



Réaction globale:



Thermodynamique

Voilà le principe de la pile. Donc je note il y a l'anode et la cathode et au niveau de l'anode il y a toujours l'oxydation. Donc on crée des électrons en oxydant, à l'occurrence l'hydrogène et le produit de l'oxydation d'hydrogène, c'est des protons. Donc on fait à partir de l'effort jeunes deux protons et deux électrons. Les électrons sortent du système et produisent donc le courant électrique alors que les protons sont conduits à l'autre électrode, donc la cathode, où il sert à la réduction d'oxygène, donc pour la réduction d'oxygène en eau. Donc le produit de la réduction est de l'eau. J'ai besoin de deux protons et deux électrons qui donnent donc la l'eau liquide. Donc si je regarde ces deux réactions, l'oxydation à l'anode et la réduction à la cathode. Et puis ça donne une réaction globale. La combustion de l'hydrogène avec oxygène. Aura donc c'est ça qu'on appelle, c'est ces piles des piles à combustible. Donc il y a toujours une combustion et à la cathode, c'est l'oxygène qui est réduit en eau. Donc le schéma de la pile à combustible est très simple il y a pas de liquide à l'électrolyte qui est en fait un polymère. On appelle cela une membrane qui conduit les protons à travers. Donc la séparation entre l'anode et la cathode.

Notes

Summary



Pile à combustible : variables de réaction

- L'enthalpie standard de réaction correspond à l'enthalpie standard de formation de l'eau:

$$\Delta_f H^\ominus = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Entropie de réaction:

$$\left. \begin{aligned} S_{H_2O}^\ominus &= 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ S_{H_2}^\ominus &= 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ S_{O_2}^\ominus &= 20.52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \right\} \Delta_r S^\ominus = \sum_i \nu_i S_{f,i}^\ominus = -163.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Enthalpie libre de réaction:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu_e \cdot F} = 1.23 \text{ V} \quad (\nu_e = 2)$$

- Electrolyse de l'eau: réaction inverse. 1.23V sont nécessaires pour séparer l'eau en hydrogène et oxygène

Thermodynamique

Allons voyons maintenant au niveau thermodynamique, qu'est ce que ça donne ? Donc d'abord on va regarder les centrales, puis l'enthalpie, les réactions, les variables de réaction. Et puis donc on commence par l'enthalpie standard. Donc ça vaut -235 pour que le véhicule joue pas mal. C'est donc la chaleur de combustion de l'eau vaut autant que l'eau chaude. De ce fait, je peux calculer l'entropie de la réaction à partir des entropie pour les composés individuels qui participent à la réaction. Donc j'ai l'entropie de l'eau temps GN et l'entropie d'oxygène qui sont connues en valeur absolue. Donc je peux simplement faire le calcul avec les coefficients stack métriques, ça me donne 163,3 J par mol. Donc la réaction s'accompagne d'une diminution d'entropie. Et ça vient du fait que la réaction consomme des molécules, donc il y a moins de désordre à la fin qu'au départ. Donc nous connaissons maintenant l'entropie, la réaction. Nous connaissons l'enthalpie de la réaction et un peu en utilisant l'équation. Bref, je peux en déduire l'enthalpie libre de la réaction. Quand la valeur 237 kilojoules, je vous dis pas par mol et c'est encore un tapis libre peut être convertie en tension comme on l'avait fait pour le cas des piles électriques.

Notes

Summary



2m 51s

Pile à combustible : variables de réaction

- L'enthalpie standard de réaction correspond à l'enthalpie standard de formation de l'eau:

$$\Delta_f H^\ominus = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Entropie de réaction:

$$\left. \begin{aligned} S_{H_2O}^\ominus &= 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ S_{H_2}^\ominus &= 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ S_{O_2}^\ominus &= 20.52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \right\} \Delta_r S^\ominus = \sum_i \nu_i S_{f,i}^\ominus = -163.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Enthalpie libre de réaction:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu_e \cdot F} = 1.23 \text{ V} \quad (\nu_e = 2)$$

- Electrolyse de l'eau: réaction inverse. 1.23V sont nécessaires pour séparer l'eau en hydrogène et oxygène

Thermodynamique

Donc j'ai utilisé 237,1 qui ne joue pas mal, pas le nombre d'électrons, donc le quotient métallique des électrons qui est deux. Et puis le nombre total et ça me donne 1,23. Donc si je regarde la tension aux bornes de la pile à combustible, je mesure attendre un circuit ouvert jamais assez haut, une tension de 23 volts, l'inverse. Donc je peux aussi penser à faire la réaction inverse. Donc je veux dissocier l'eau électrolytique nitrogène, oxygène. Donc là, je devrais appliquer une tension de au -1,23. Voile pour séparer l'eau en fait deux gaz, hydrogène et oxygène.

Notes

Summary

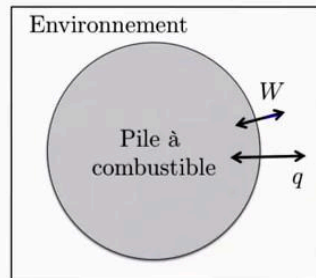


Pile à combustible : cas réversible

- Dans le cas réversible, le courant électrique tiré de la pile est très faible (résistance de charge très grande).
- Bilan d'entropie:

$$\underbrace{(S_F - S_I)_{global}}_0 = \underbrace{(S_f - S_i)_{sys}}_{\Delta_r S^\ominus} + \underbrace{(S_f - S_i)_{env.}}_{-\frac{q_{rev}}{T}}$$

$$q_{rev} = T \Delta_r S^\ominus = -48.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$



- La pile cède de la chaleur à l'environnement pour compenser la diminution de son entropie lors de la réaction.

$$\eta_{pile} = 1 - \frac{q_{rev}}{\Delta_r H^\ominus} = 83\%$$

$$\eta_{electrolyse} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{W_{el}} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r G^\ominus} = 121\%$$

Thermodynamique

Donc regardons maintenant le cas d'une réaction réversible, ça nous donne le maximum de travail que je peux tirer donc de l'opération la pile à combustible. Donc le bilan qu'on a déjà fait pour les piles électriques, les batteries et se répète, c'est le même bilan. On considère l'entropie globale de la pile qui est donc entourée par une ambiance et l'échange de travail et de chaleur entre la pile et l'ambiance. L'achat fait maintenant un bilan global sur ce système global qui est composé de deux. Donc l'environnement et la pile à combustible pour ce qui. Combustible, je. Je connais le changement de son entropie, l'avancement de la réaction ou par une mode d'avancement. Je vais donc changer son nom, repris par le montant de l'entreprise de réaction. Et puis pour le réservoir, c'est la chaleur réversible qui est épuisée par le réservoir, divisé par la température. Et c'est un mettre ainsi et moins parce que ce qui compte pour le système contre négatif pour l'environnement avec une approche très élégante, peut ôter maintenant la condition de réversibilité, c'est à dire sous conditions réversibles.

Notes

Summary

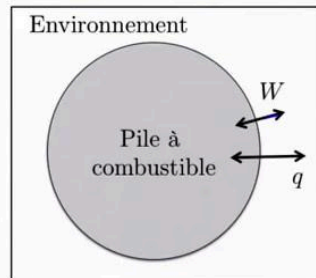


Pile à combustible : cas réversible

- Dans le cas réversible, le courant électrique tiré de la pile est très faible (résistance de charge très grande).
- Bilan d'entropie:

$$\underbrace{(S_F - S_I)_{global}}_0 = \underbrace{(S_f - S_i)_{sys}}_{\Delta_r S^\ominus} + \underbrace{(S_f - S_i)_{env.}}_{-\frac{q_{rev}}{T}}$$

$$q_{rev} = T \Delta_r S^\ominus = -48.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$



- La pile cède de la chaleur à l'environnement pour compenser la diminution de son entropie lors de la réaction.

$$\eta_{pile} = 1 - \frac{q_{rev}}{\Delta_r H^\ominus} = 83\%$$

$$\eta_{electrolyse} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{W_{el}} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r G^\ominus} = 121\%$$

Thermodynamique

Le changement de la Ballesteros et j'obtiens donc une relation très simple qui me permet de calculer la chaleur qui est changée entre la pile à combustible et son environnement. Si la transformation se fait irréversiblement, donc il faut mettre une résistance entre les deux bornes qui est très grande. Comme ça, il y a un tout petit courant qui passe et qui maintient cette relation lors de la réaction qui se fait électrochimique qui se fait dans la pile à combustible. Donc avec ça j'obtiens donc la relation entre Curve et Delta RS qui me donne moi 48 ou 70 kilos. Chose pas mal. C'est donc une valeur négative. C'est à dire ? Le système rend cette chaleur à l'ambiance. Je peux pas l'éviter, c'est le minimum de chaleur qui doit être rendu. Et puis, en sachant la chaleur réversible, je peux maintenant accéder au rendement de la pile tel qu'on l'avait déjà fait pour les piles électriques. Et donc, si je fais marcher la pile à combustible, je fais donc la combustion d'hydrogène avec oxygène qui donne de l'eau. Ce Je prends chacun le rendement à partir de la formule qu'il donne. Et là, c'est donc le rapport de l'énergie électrique qui est tiré de la réaction et et la chaleur de combustion.

Notes

Summary



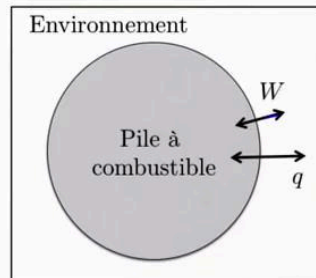
Pile à combustible : cas réversible

- Dans le cas réversible, le courant électrique tiré de la pile est très faible (résistance de charge très grande).
- Bilan d'entropie:

$$(S_F - S_I)_{global} = 0 = (S_f - S_i)_{sys} + (S_f - S_i)_{env.}$$

$$0 \quad \Delta_r S^\ominus \quad -\frac{q_{rev}}{T}$$

$$q_{rev} = T \Delta_r S^\ominus = -48.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$



- La pile cède de la chaleur à l'environnement pour compenser la diminution de son entropie lors de la réaction.

$$\eta_{pile} = 1 - \frac{q_{rev}}{\Delta_r H^\ominus} = 83\%$$

$$\eta_{electrolyse} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{W_{el}} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r G^\ominus} = 121\%$$

Thermodynamique

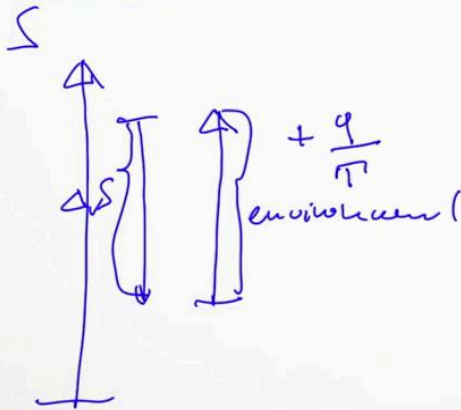
J'ai investi l'énergie chimique, en faire du travail électrique et ce rapport est donc le rendement de la pile. Et donc en regardant les chiffres pour QF j'obtiens huitante 3 % donc il y a dix 7 % qui qu'on perd. C'est la chaleur réversible qui est rendue à l'ambiance punk. Quand je fais marcher la pile à combustible, on chauffe aussi l'environnement, on peut pas l'empêcher. Par contre, si je fais l'inverse de la réaction, donc j'effectue une électrolyse au chemin de l'énergie électrique et j'obtiens d'hydrogène et oxygène à partir de la glycolyse et de l'eau. Là, c'est différent. La chaleur est donnée par l'environnement et utilisé pour être transformée en énergie chimique. Donc le rendement dans ce cas est défini comme le rapport à ce qu'on investit en ce qu'on veut obtenir. On veut obtenir l'État jeune. Qui a donc cette réaction ? Cette chaleur de combustion dès le démarrage. Et j'ai un travail électrique pour l'essentiel. Et là, je vois que j'ai un rendement au dessus de 100 % parce que si je fais l'électricité de façon réversible, cela utiliser la chaleur de l'ambiance pour faire les taux gêne pour l'essentiel l'eau et donc l'ambiance va se refroidir en faisant cette électrolyse.

Notes

Summary



Pile à combustible : cas irréversible



- Dans le cas irréversible, la résistance de charge est nulle ($R = 0$) et la pile est court-circuitée. Le travail électrique est donc nul, et la variation d'entropie de l'environnement est aussi nulle.

$$(S_f - S_i)_{env.} = 0 \quad W_{electrique} = 0$$

$$q_{irrev} = \Delta_r H^\ominus = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Thermodynamique

Donc si je tire maintenant ce bilan graphiquement, je l'ai donc pour le cas réversible. J'ai. J'ai la. La situation est claire l'entropie de l'environnement. Augmente donc et l'entropie du système. Sa première flèche, c'est le système qui baisse. Et là, on a l'environnement. Donc cette lèche cul ? Plus qu'une. Sûreté. Et c'est celle, c'est la diminution de l'entropie par la réaction chimique du système dans la pile à combustible. Ces deux flèches ont la même longueur, donc l'augmentation de l'entropie de l'environnement par le fait que la chaleur qui passe de la pile à l'environnement. Cette augmentation est compensée entièrement par la baisse de l'entropie du système. Parce qu'il y a l'entropie de réaction qui est négative, alors que pour une réaction réversible cet équilibre n'est plus présent. Donc, et on a. Comme on l'a vu déjà pour la pile électrique, on. Dans le cas extrême, on n'a aucun travail électrique qui est fourni ? On va dégager une chaleur irréversible qui correspond à la chaleur de la réaction. C'est 258 kilojoules par Mole.

Notes

Summary



Conclusion



Thermodynamique

Donc en résumant le cas qu'on de traiter le cas de figure de la pile à combustible. Donc les transformations sont la transformation chimique à laquelle fournit la clé de production d'électricité. Donc il faut déjà savoir quand ce qu'on oxyde et il faut savoir les réactions et les variables de la réaction. Mais le traitement thermodynamique est très similaire au cas de la pile électrique, parce que finalement il y a une réaction qui engendre la production d'électricité. Et puis ce sont les mêmes principes qu'on a vu pour la pile électrique.

Notes

Summary



12m 02s