

LG26: Calcul par la partie I.2) (Bilan d'énergie d'une pile)

1^{er} ppe $\Rightarrow dU = \delta W + \delta Q$, (negus)

2nd ppe $\Rightarrow dS = \underbrace{\delta Q_c}_{\approx 0 \text{ en fait } + \text{ inv}} + \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

idem Tec & Doc, créas, Psi:

syst^M = pile en fonctionnement

\hookrightarrow fournit de l'NT_{eff} et 1^{er} ppe \rightarrow negus:

$\delta W_{el} < 0$ (sous forme de travail utile:

$$dU = \delta W_p + \underbrace{\delta W_{el}}_{< 0} + \delta Q$$

pile qui délivre une charge $dq > 0$ du pôle + (de potentiel V_+)

vers le pôle \ominus (de potentiel V_-)

$$\Rightarrow \delta W_{el} = - \underbrace{dq}_{\substack{\text{car} \\ < 0}} (V_+ - V_-)$$

\swarrow \searrow
E pile
fem de la pile.

On souhaite montrer la conversion en énergie K_p caractérisée par Θ :

$$\Theta = \underbrace{U + PV}_{\text{nt}} - TS$$

$$d\Theta = dU + VdP + PdV - TdS - SdT$$
$$= \delta W_{el} + \delta Q - \cancel{pdv} + VdP + \cancel{p dv} - TdS - SdT$$

dans condition de quasi-équilibre, variant \ominus , quasi nul:

$$\delta W_p = -pdv \quad \text{et} \quad \delta Q = TdS \quad (\text{avec 2nd ppe et } \delta Q_c \approx 0)$$

$$\Rightarrow d\Theta = \delta W_{el} + VdP - SdT$$

en condition monotherme et monochale:

$$\boxed{d\Theta = \delta W_{el} = -dq_{e \text{ pile}}} \quad \text{et conversion d'énergie}$$

$$\underline{de \oplus}: d\Theta = \Delta \Theta d\xi \Rightarrow \Delta \Theta d\xi = -dq_{e \text{ pile}} \leq 0$$

$$\text{Or } dq = n \text{ CFA } \underbrace{e^-}_{\text{charge-}} d\xi = nF d\xi \Rightarrow \Delta \Theta = -mF \underbrace{e_{\text{pile}}}_{\approx 0} \leq 0 \quad \text{donc} \quad \underline{\text{spontané}}$$

On cherche à savoir le sens dans lequel se fait la réaction qui modélise le fonctionnement de la pile. On va utiliser la thermodynamique, et notamment le premier principe.

Prérequis: 1^{er} ppe thermo

Le premier principe s'écrit: $du = \underbrace{SW + \delta Q}_{\text{reçu (par convention)}} = SW_p + \delta u + \delta Q$

Pour l'étude du système: la pile en fonctionnement
avec notamment $\delta u = \delta u_{el} \leq 0$ car la pile fournit de l'énergie électrique comme on a pu le voir.

La pile débite une charge $dq < 0$ du pôle \ominus (de potentiel V_-) vers le pôle \oplus (de potentiel V_+)

$$\Rightarrow SW_{el} = -dq(V_- - V_+) = -(dq) \underbrace{e_{pile}}_{\text{fem de la pile}}$$

car $SW_{el} \leq 0$.

Cette énergie électrique provient de l'énergie chimique caractérisée par G :

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

$$\Rightarrow dG = du + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= SW_p + SW_{el} + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

On fait l'hypothèse de quasi-réversibilité (cavant très faible, quasiment)

dans ce cas, on a: (d'après le 2nd ppe et avec $\delta S_c \approx 0$) $\Rightarrow \delta Q = TdS$.

de plus, $SW_p = -PdV$

$$\Rightarrow dG = SW_{el} + VdP - SdT$$

De plus dans l'hypothèse d'une transformation marche à marche,

$$\Rightarrow dG = SW_{el}$$

on retrouve la conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Pour une réaction chimique: $dG = \Delta_r G d\xi$

$$dq = -n \underbrace{e_{pile}}_{\text{charge de } e^-} d\xi = -n F d\xi$$

$$\Rightarrow SW_{el} = -(+n F d\xi) e_{pile}$$

$$\text{avec: } SW_{el} = dG: -n F e_{pile} = \Delta_r G \leq 0 \Rightarrow d\xi \geq 0$$

donc la réaction se fait spontanément dans le sens ①.