



Thermodynamik II - Übung 4

Nicolas Lanzetti

Heutige Themen

- Zusammenfassung letzter Woche;
- Exergie;
- Brennstoffzellen.

Zusammenfassung letzter Woche

- Ein System ist dann und nur dann im Gleichgewicht, wenn die Entropie maximal, bzw. die Gibbs'sche freie Enthalpie minimal ist. Ist das der Fall, also der Gleichgewichtszustand erreicht, so gilt $dG|_{T,p} = 0$.
- Die Gibbs'sche freie Energie ist definiert als

$$G = H - T \cdot S. \quad (1)$$

- Für ideale Gase

$$g_i(T, p) = g_{f,i}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_i}{p_{\text{ref}}} \right), \quad (2)$$

wobei p_i der Partialdruck ist:

$$p_i = X_i \cdot p_{\text{tot}}, \quad X_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}. \quad (3)$$

Zusammenfassung letzter Woche

- Die Gleichgewichtskonstante für Partialdrücke berechnet sich als

$$\ln K_p(T) = \ln \left(\prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \right). \quad (4)$$

- Die Gleichgewichtskonstante für Partialdrücke berechnet sich als

$$\ln K_c = \ln \left(\prod_k c_k^{v_k'' - v_k'} \right), \quad c_k = \frac{n_k}{V}. \quad (5)$$

- Der Zusammenhang ist gegeben durch

$$K_p = K_c \cdot \prod_k \left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'}. \quad (6)$$

Zusammenfassung letzter Woche

- Obwohl man von Gleichgewichtskonstante spricht, sind K_p und K_c keine Konstanten!
- K_p ist **nur** eine Funktion der Temperatur, d.h. wenn die Temperatur konstant ist, ist K_p konstant.
- K_c ist eine Funktion der Temperatur und des Drucks.
- Bedeutung von der Gleichgewichtskonstante:
 - $K \gg 1$: Mehr Produkte;
 - $K \approx 1$: Keine dominante Richtung;
 - $K \ll 1$: Mehr Edukte.

Zusammenfassung letzter Woche

- **Van t'Hoff Gleichung:**

$$d(\ln K_p) = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

Mit $\Delta H_R = \text{konst.}$ folgt:

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (8)$$

endotherm ($\Delta H_R > 0$) esotherm ($\Delta H_R < 0$)

$dT > 0$

$dK_p > 0$

$dK_p < 0$

$dT < 0$

$dK_p < 0$

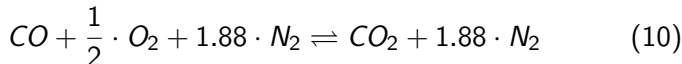
$dK_p > 0$

- Die Gleichgewichtskonstante einer inversen Reaktion ist

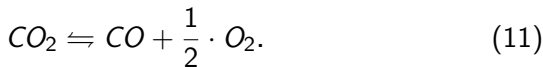
$$K_{\text{Inverse}} = \frac{1}{K}, \quad \ln(K_{\text{Inverse}}) = -\ln(K). \quad (9)$$

Beispiel

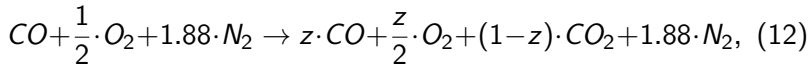
Man berechne die CO_2 Dissoziation (Molanteile) bei $p = p_{ref} = 1 \text{ bar}$, $T = 2500 \text{ K}$ für die folgende Reaktion.



Die Dissoziationreaktion ist



Das Reaktion kann also als



mit z Anteil dissoziierten CO_2 Moleküle, geschrieben werden.

Beispiel

Aus der Formel

$$\ln K_p(T) = \ln \left(\prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \right) \quad (13)$$

folgt

$$\ln K_p(T) = \ln \left(\frac{X_{\text{CO}}^1 \cdot X_{\text{O}_2}^{0.5}}{X_{\text{CO}_2}^1} \right), \quad (14)$$

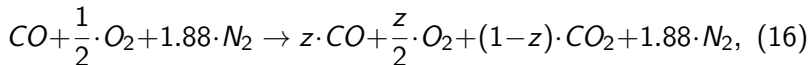
wobei

$$\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} = \frac{X_k \cdot p}{p_{\text{ref}}} = X_k. \quad (15)$$

Wichtig: In dieser v'' und v' aus der Dissoziationsreaktion und **nicht** aus der chemischen Reaktion!

Beispiel

Berechne X_i aus der chemischen Reaktion:



$$n_{CO} = z, n_{O_2} = \frac{z}{2}, n_{CO_2} = 1 - z, \quad (17)$$

$$n_{\text{tot}} = z + \frac{z}{2} + 1 - z + 1.88 = 2.88 + \frac{z}{2}. \quad (18)$$

Es folgt mit $X_i = n_i / n_{\text{tot}}$:

$$X_{CO} = \frac{z}{2.88 + \frac{z}{2}}, X_{O_2} = \frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}, X_{CO_2} = \frac{1 - z}{2.88 + \frac{z}{2}}. \quad (19)$$

Beispiel

Einsetzen in die Gleichung für K_p :

$$\begin{aligned}
 \ln K_p(T) &= \ln \left(\frac{X_{CO}^1 \cdot X_{O_2}^{0.5}}{X_{CO_2}^1} \right) \\
 &= \ln \left(\frac{\frac{z}{2.88 + \frac{z}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}}}{\frac{1-z}{2.88 + \frac{z}{2}}} \right) \quad (20) \\
 &= \ln \left(\frac{z}{1-z} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}} \right).
 \end{aligned}$$

Aus der Tabelle A32 ($T = 2500$ K):

$$K_p = 10^{\text{Tabellenwert}} = 10^{-1.44} = 0.0363. \quad (21)$$

Beispiel

Durch Lösen von

$$K_p = 0.0363 = \frac{z}{1-z} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}} \quad (22)$$

bekommt man $z = 0.175$. Daraus folgt:

$$n_{\text{tot}} = 2.88 + \frac{z}{2} = 2.9675. \quad (23)$$

Einsetzen in die Gleichungen für Molanteile:

$$\begin{aligned} X_{CO} &= \frac{z}{n_{\text{tot}}} = 0.059, & X_{O_2} &= \frac{\frac{z}{2}}{n_{\text{tot}}} = 0.029, \\ X_{CO_2} &= \frac{1-z}{n_{\text{tot}}} = 0.278, & X_{N_2} &= \frac{1.88}{n_{\text{tot}}} = 0.634. \end{aligned}$$

Kontrolle: $\sum_i X_i = 0.059 + 0.029 + 0.278 + 0.634 = 1 \checkmark$

Exergie

- **Definition:** Als Exergie bezeichnen wir den Anteil des Energieinhaltes eines Systems, der maximal in Arbeit umgewandelt werden könnte, bis zum vollständigen Ausgleich mit der Umgebung.
- Der Exergieinhalt eines geschl. Systems ist ($KE \approx PE \approx 0$):

$$E_x = W_{\text{nutz,rev}} = U - U_0 + p_0 \cdot (V - V_0) - T_0 \cdot (S - S_0) \quad (24)$$

- Der Exergieinhalt einer Strömung ist ($KE \approx PE \approx 0$):

$$\dot{E}_{x,\text{str}} = \dot{W}_{\text{nutz,rev}} = \dot{m} \cdot (h - h_0 - T_0 \cdot (s - s_0)). \quad (25)$$

- Beweis: Siehe Thermodynamik I ([click here](#)).

Entropieänderung

- Enthalpieänderung bei idealen Gasen:

$$h_2 - h_1 = h(T_2) - h(T_1), \quad h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (26)$$

- Entropieänderung $s_2 - s_1 = s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1)$ bei idealen Gasen:

$$s_2 - s_1 = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right). \quad (27)$$

Mit c_p und c_v gegeben (nicht unbedingt konstant!):

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp. \quad (28)$$

Mit c_p und R konstant:

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right). \quad (29)$$

Exergiebilanz für offene Systeme

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_x = & \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot e_{x,i,e} - \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot e_{x,i,a} \\ & + \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot \delta \dot{Q} - \left(\dot{W} - p_0 \cdot \frac{dV}{dt}\right) - T_0 \cdot \dot{S}_{\text{erz}}, \end{aligned} \quad (30)$$

wobei:

- $\int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot \delta \dot{Q}$: Exergietransfer durch Wärme;
- $\dot{W} - p_0 \cdot \frac{dV}{dt}$: Exergietransfer durch Arbeit;
- $T_0 \cdot \dot{S}_{\text{erz}}$: Exergieverlust;
- T_0, p_0 : Umgebungsbedingungen;
- T (oder T_G): Temperatur am Systemgrenze.

Erzeugte Entropie

Zur Erinnerung, die erzeugte Entropie S_{erz} eines geschlossenen Systems ist gegeben durch:

$$S_{\text{erz}} = S_2 - S_1 - \sum_i \frac{Q_i}{T_{G,i}}. \quad (31)$$

Zur Erinnerung, die erzeugte Entropie \dot{S}_{erz} eines offenen Systems ist gegeben durch:

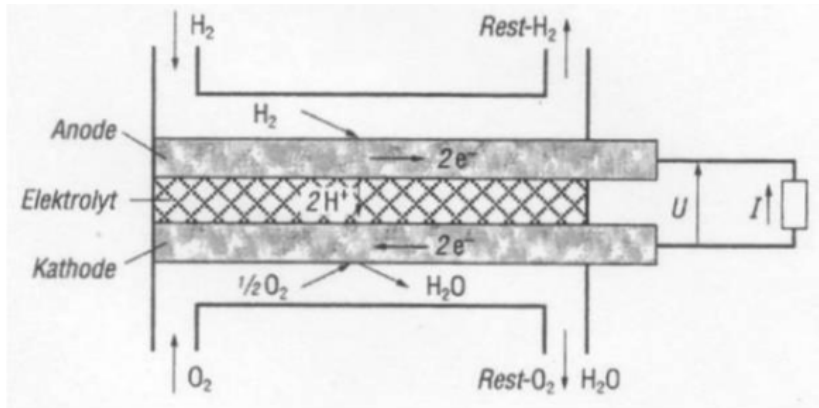
$$\dot{S}_{\text{erz}} = \frac{d}{dt}S - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_{G,i}} + \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot s_{i,a} - \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot s_{i,e}. \quad (32)$$

Exergiebilanz einer Reaktion

Die Änderung der Exergie einer chemischen Reaktion ist

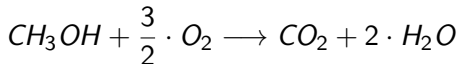
$$-\Delta E_{x,\text{Reaktion}} = -\Delta G_R = W_{\text{rev}}. \quad (33)$$

Brennstoffzellen



Brennstoffzellen

Beispiel einer chemischen Reaktion:



1. Anode: $CH_3OH \rightarrow CO_2$ (Oxidation)
 Kathode: $3/2 \cdot O_2 \rightarrow 2 \cdot H_2O$ (Reduktion)
2. Anode: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2$ (Bilanz von O)
 Kathode: $3/2 \cdot O_2 \rightarrow 3 \cdot H_2O$
3. Anode: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 \cdot H^+$ (Bilanz von H)
 Kathode: $3/2 \cdot O_2 + 6 \cdot H^+ \rightarrow 3 \cdot H_2O$
4. Anode: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 \cdot H^+ + 6 \cdot e^-$ (Bil. der Ladung)
 Kathode: $3/2 \cdot O_2 + 6 \cdot H^+ + 6 \cdot e^- \rightarrow 3 \cdot H_2O$

Brennstoffzellen

Der Strom in der Brennstoffzelle ist

$$I = \dot{n}_e \cdot e \cdot N_A = \dot{n}_e \cdot F = \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F \quad (34)$$

mit

$$z = \# \text{ elektronen pro Brennstoffmol}, \quad F = 96485.3 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$$

Für die Spannung ist eine Funktion $U(I)$ gegeben. Im Fall eine Stapel von Zellen gilt es:

$$U_{\text{Stapel}} = N \cdot U_{\text{Zelle}}. \quad (35)$$

Die Leistung ist dann

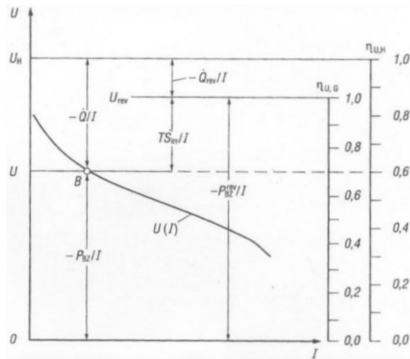
$$P = -U(I) \cdot I. \quad (36)$$

Strom-Spannung Kennlinie

Beispiel einer Strom-Spannung Kennlinie:

$$U(\tilde{I}) = 0.2 \cdot \tilde{I}^2 - 0.9 \cdot \tilde{I} + 1.0 \quad (37)$$

mit $\tilde{I} = I/I_{\max}$.



Energie Betrachtung

Die kalorische Spannung ist definiert als

$$U_H(T) = \frac{H_u}{z \cdot F} = \frac{-\Delta H_R}{z \cdot F}. \quad (38)$$

Die reversible Spannung ist definiert als

$$U_{\text{rev}}(T, p) = \frac{-\Delta G_R}{z \cdot F} = \frac{-P_{BZ, \text{rev}}}{I}. \quad (39)$$

1. Hauptsatz für eine Brennstoffzelle

Energieerhaltung (1. Hauptsatz) liefert

$$\dot{Q} + P_{BZ} = -\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_u = \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot \Delta H_R. \quad (40)$$

Mit den eingeführten Spannungen ist der Wärmestrom

$$\dot{Q} = -(U_H - U(I)) \cdot I, \quad (41)$$

wobei

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = -(U_H - U_{\text{rev}}) \cdot I, \quad (42)$$

$$\dot{Q}_{\text{irr}} = -(U_{\text{rev}} - U(I)) \cdot I. \quad (43)$$

1. Hauptsatz für eine Brennstoffzelle

Woher kommen die Formeln für den Wärmestrom?

$$\begin{aligned}
 \dot{Q} &= -(U_H - U(I)) \cdot I \\
 &= - \left(\frac{-\Delta H_R}{z \cdot F} - U(I) \right) \cdot \overbrace{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F}^I \\
 &= \Delta H_R \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} - U(I) \cdot I \\
 &= \Delta H - \dot{W}. \quad \checkmark
 \end{aligned} \tag{44}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_{\text{rev}} &= -(U_H - U_{\text{rev}}) \cdot I \\
 &= - \left(\frac{-\Delta H_R}{z \cdot F} - \frac{-\Delta G_R}{z \cdot F} \right) \cdot \overbrace{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F}^I \\
 &= (\Delta H_R - \Delta G_R) \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \\
 &= \Delta H - \dot{W}_{\text{max}}. \quad \checkmark
 \end{aligned} \tag{45}$$

Effizienz einer Brennstoffzelle

Der Wirkungsgrad ist definiert als

$$\begin{aligned}\eta_{BZ} &= \eta_I \cdot \eta_{U,H} = \eta_I \cdot \frac{P_{BZ}}{\dot{Q} + P_{BZ}} \\ &= \eta_I \cdot \frac{U(I)}{U_H},\end{aligned}\tag{46}$$

mit η_I Umsetzungswirkungsgrad,

$$\eta_I = \frac{\text{umgesetzter Massenstrom}}{\text{zugeführter Massenstrom}},\tag{47}$$

d.h.

$$I = z \cdot F \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot \eta_I.\tag{48}$$

Wenn nichts gesagt: $\eta_I = 1$.

Fragen?