



Thermodynamik II PVK - Tag 1

Nicolas Lanzetti

Hinweise zu dem PVK

- Name: Nicolas Lanzetti;
- 6. Semester Maschinenbau;
- Mail:

`Inicolas@student.ethz.ch;`

- Raum: ETZ E6;
- Zeit: Montag-Dienstag, 9:00-12:00;
- Alle Unterlagen:

`n.ethz.ch/student/Inicolas.`

Hinweise zu dem PVK

- Fehler auf den Slides bitte mitteilen;
- Aufgaben soweit wie möglich lösen (die sind auf den Slides);
- Lösungen auf der entsprechenden Prüfung/Serie;
- Und...

Fragen stellen!

Ablauf des PVKs

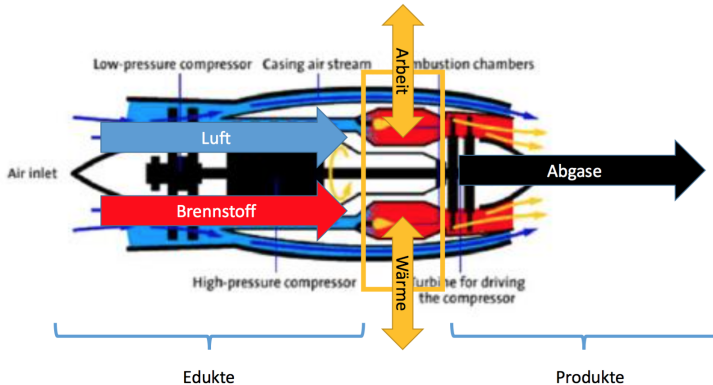
Montag		LAV - Chemische Thermodynamik
--------	--	-------------------------------

Dienstag		LTNT - Wärmeübertragung
----------	--	-------------------------

Heutige Themen

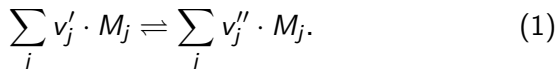
- Chemische Reaktionen;
- Allgemeine Oxidationsreaktion von Brennstoffen;
- Luftüberschussfaktor;
- 1. Hauptsatz für offene Systeme;
- Reaktionsenthalpie, Reaktionswärme;
- Adiabate Flammtemperatur;
- Chemisches Gleichgewicht;
- Brennstoffzellen.

Chemische Reaktionen



Chemische Reaktionen

- Allgemeine Schreibweise:



- Stöchiometrische Koeffizienten:
 - für die Edukte (Reaktanden):

$$v_j' \neq 0, \quad v_j'' = 0. \quad (2)$$

- für die Produkte:

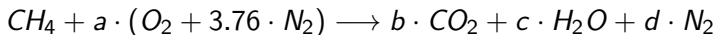
$$v_j' = 0, \quad v_j'' \neq 0. \quad (3)$$

- **Wichtig:** Im Allgemeinen laufen chemische Reaktionen gleichzeitig in beiden Richtungen ab!

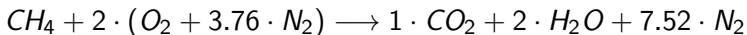
Chemische Reaktionen

Als einführendes Beispiel betrachten wir die **vollständige** Reaktion von Methan (CH_4):

Methan + Luft \longrightarrow ?

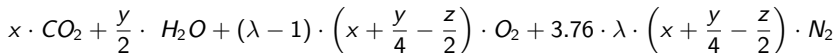
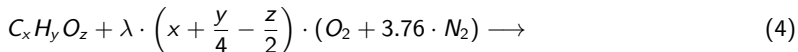


Bilanzierung liefert:

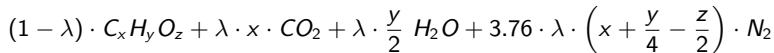
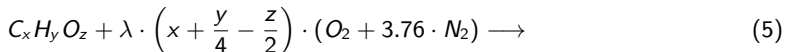


Verbrennung von $C_xH_yO_z$ an Luft

- $\lambda \geq 1$:



- $\lambda \leq 1$:



Luftüberschussfaktor

- Der Luftüberschussfaktor ist definiert als

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}}}{(\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}})_{\text{stöch}}} = \frac{\dot{n}_{\text{Luft}}/\dot{n}_{\text{Brennstoff}}}{(\dot{n}_{\text{Luft}}/\dot{n}_{\text{Brennstoff}})_{\text{stöch}}}. \quad (6)$$

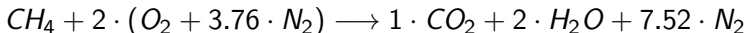
- Qualitativ:

$$\lambda = \frac{\text{was wir (aus der Aufgabenstellung) haben}}{\text{was gemäss Stoffbilanz notwendig ist}}. \quad (7)$$

- Man kann drei Fälle unterscheiden:
 - $\lambda < 1$: Fetttes Gemisch (zu wenig Luft);
 - $\lambda = 1$: Stochiometrisches Gemisch;
 - $\lambda > 1$: Mageres Gemisch (zu viel Luft).

Luftüberschussfaktor

Als Beispiel betrachten wir wiederum die Verbrennung von CH_4 :



Der Luftmassenstrom ist 51.48 kg/s und der Brennstoffmassenstrom ist 1 kg/s . Man berechne den Luftüberschussfaktor.

Der stöchiometrische Massenstromverhältnis ist

$$\begin{aligned} \left(\frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_B} \right)_{\text{stoch}} &= \frac{M_L \cdot \dot{n}_L}{M_B \cdot \dot{n}_B} = \frac{2 \cdot 4.76 \cdot M_L}{M_B} \\ &= \frac{2 \cdot 4.76 \cdot (M_{O_2} + 3.76 \cdot M_{N_2})/4.76}{M_{CH_4}} = 17.16. \end{aligned} \quad (8)$$

Der Luftüberschussfaktor λ ist also:

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}}}{(\dot{m}_{\text{Luft}}/\dot{m}_{\text{Brennstoff}})_{\text{stoch}}} = \frac{51.48}{17.16} = 3. \quad (9)$$

1. Hauptsatz für offene Systeme

Aus Thermodynamik I kennen wir

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}E = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot \left(h_{i,e} + \frac{w_{i,e}^2}{2} + g \cdot z_{i,e} \right) \\ - \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot \left(h_{i,a} + \frac{w_{i,a}^2}{2} + g \cdot z_{i,a} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Mit $KE \approx PE \approx 0$ und der Annahme eines stationären Systems kann die Gleichung zu

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot h_{i,e} - \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot h_{i,a} \quad (11)$$

vereinfacht werden.

1. Hauptsatz für offene Systeme

Diese Gleichung kann in

$$\sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot h_{i,a} - \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot h_{i,e} = \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (12)$$

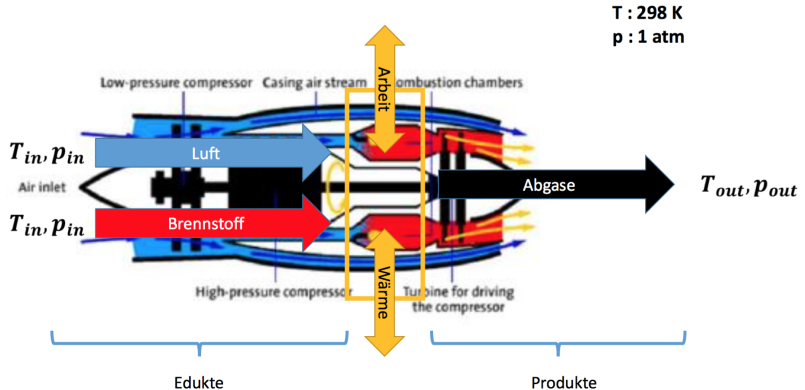
umgeformt werden und somit

$$\Delta \dot{H}|_{E \rightarrow P} = \dot{Q} - \dot{W}_s. \quad (13)$$

Zur Erinnerung: Vorzeichen:

- $W > 0$: Vom System geleistete Arbeit;
- $W < 0$: Am System geleistete Arbeit;
- $Q > 0$: Zum System zugeführte Wärme;
- $Q < 0$: Vom System abgegebene Wärme.

1. Hauptsatz für offene Systeme



Enthalpieänderung

- Es gilt:

Enthalpie = Bildungsenthalpie + Thermische Bindung

$$h(T, p) = h_f^0(T_{\text{ref}}, p_{\text{ref}}) + (h(T, p) - h(T_{\text{ref}}, p_{\text{ref}})). \quad (14)$$

- Bei idealen Gasen:

$$h(T) = h_f^0(T_{\text{ref}}) + (h(T) - h(T_{\text{ref}})) \quad (15)$$

mit $T_{\text{ref}} = 298 \text{ K}$ und $p_{\text{ref}} = 1 \text{ bar}$.

- Die Enthalpieänderung ist somit

$$\Delta \dot{H}|_{E \rightarrow P} = \dot{H}_P - \dot{H}_E = \sum \dot{n}_P \cdot \bar{h}(T_P, p_P) - \sum \dot{n}_E \cdot \bar{h}(T_E, p_E). \quad (16)$$

Bei \dot{n}_P und \dot{n}_E : stöchiometrische Koeffizienten berücksichtigen!

Bildungsenthalpie h_f^0

- Differenz zwischen gebrauchte Enthalpie für das Aufbrechen von einer chemischer Bindung einer Molekül und die Enthalpie, die gewonnen wird bei der Herstellung von neuen chemischen Bindungen für eine neue Molekül.
- Die Energie die aufgenommen oder freigesetzt würde, wenn die elementare chemische Elementen sich zusammengebunden haben um eine Molekül zu produzieren.
- Mit der Energie, die eine Bindung hat, kann man die Bildungshentalpie schätzen.

Reaktionsenthalpie und Reaktionswärme

Mit der Annahme keine Arbeit folgt aus dem 1. Hauptsatz
(molspezifisch)

$$\Delta H|_{E \rightarrow P} = Q \quad [Q] = [\Delta H] = \text{kJ/kmol}$$

oder

$$\begin{aligned} \Delta H|_{E \rightarrow P} = H_P - H_E &= \sum v'' \cdot h(T_P, p_P) - \sum v' \cdot h(T_E, p_E) = Q \\ &= \sum v'' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_P) - h(T_{\text{ref}})) - \\ &\quad \sum v' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_E) - h(T_{\text{ref}})) = Q \end{aligned}$$

Reaktionsenthalpie und Reaktionswärme

Die maximale Wärme bekommt man wenn $T_P = T_E = T$:

$$Q_{\max} = \sum v'' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T) - h(T_{\text{ref}})) - \sum v' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T) - h(T_{\text{ref}})) \quad (17)$$

Diese maximale Wärme nennt man Reaktionswärme:

$$Q_R|_T = -Q_{\max}|_T = -\Delta H_R|_T \quad (18)$$

mit

- $T = T_{\text{ref}}$:

$$\Delta H_R|_{T_{\text{ref}}} = \sum (v'' - v') \cdot h_f^0 \quad (19)$$

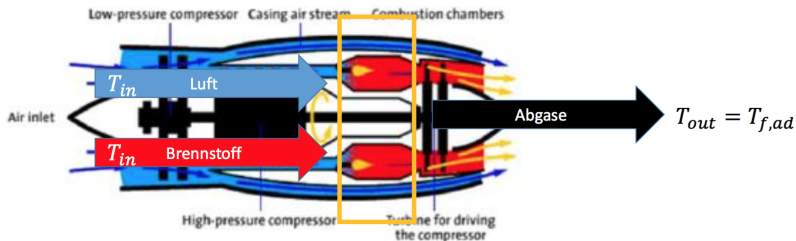
- $T \neq T_{\text{ref}}$:

$$\begin{aligned} \Delta H_R|_T &= \Delta H_R|_{T_{\text{ref}}} + \Delta H_{\text{th}} \\ &= \Delta H_R|_{T_{\text{ref}}} + \sum (v'' - v') \cdot (h(T) - h(T_{\text{ref}})) \end{aligned} \quad (20)$$

Reaktionsenthalpie und Reaktionswärme

- Die Reaktionswärme bei $T = T_{\text{ref}}$ ist die Wärme die durch die Verbrennung entsteht.
- Bei $T \neq T_{\text{ref}}$ muss diese Wärme mit der thermischen Entalpie korrigiert werden.
- Konvektion: Der stochiometrische Koeffizient des Brennstoffes ν'_B muss gleich 1 sein!

Adiabate Flammtemperatur



- Die Temperatur die erreicht werden könnte wenn man einen Reaktor hat, der adiabatisch arbeitet und keine Arbeit leistet.
- Indikator für den Wirkungsgrad eines Prozesses.
- Mass für die thermische Belastung einer Anlage.

Adiabate Flammtemperatur

Aus dem 1. Hauptsatz folgt

$$\Delta H = Q - W = 0, \quad Q = 0, W = 0. \quad (21)$$

Daraus folgt

$$\Delta H = H_P - H_E = 0. \quad (22)$$

$$\underbrace{\sum v'' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_{f,\text{ad}}) - h(T_{\text{ref}}))}_{H_P} - \underbrace{\sum v' \cdot (h_f^0(T_{\text{ref}}) + h(T_E) - h(T_{\text{ref}}))}_{H_E} = 0$$

und somit

$$\underbrace{-\sum (v'' - v') \cdot h_f^0(T_{\text{ref}})}_{\text{Chemische freigesetzte Energie} = Q_R} = \underbrace{\sum v'' \cdot (h(T_{f,\text{ad}}) - h(T_{\text{ref}})) - \sum v' \cdot (h(T_E) - h(T_{\text{ref}}))}_{\text{Thermische Energie}}$$

Adiabate Flammtemperatur

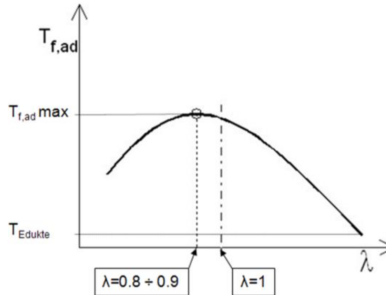
Das Finden der adiabaten Flammtemperatur ist ein iteratives Vorgehen:

- Erste Schätzung gemäss

$$T_{f,ad} - T_E = 1900 \text{ K} \dots 2300 \text{ K} \quad \text{bei } \lambda \approx 1.$$

- Schätzung in die Energiegleichung einsetzen;
- Zwei Szenarien:
 - $\Delta H_{th} > Q_R = -\Delta H_R$: eine kleinere adiabate Flammtemperatur muss gewählt werden;
 - $\Delta H_{th} < Q_R = -\Delta H_R$: eine grössere adiabate Flammtemperatur muss gewählt werden.
- Iterieren und schlussendlich interpolieren.

Adiabate Flammtemperatur



- $\lambda < 1$: Weniger freigesetzte Wärme.
- $\lambda > 1$: Zu viel Luft zu erwärmen.
- **Wichtig:** Die Kurve ist **nicht** symmetrisch!

Adiabate Flammtemperatur

Zwei Faustregeln:

$$\lambda_{\max} = 0.8 \dots 0.9 \quad (23)$$

$$T_{f,\text{ad}} - T_E = 1900 \text{ K} \dots 2300 \text{ K} \quad \text{bei } \lambda \approx 1. \quad (24)$$

Diese Faustregeln können bei den Schätzungen hilfreich sein. Die gelten für fast alle Brennstoffe.

Unterer und Oberer Heizwert

$$H_{u,o} = Q_R = -\Delta H_R \quad (25)$$

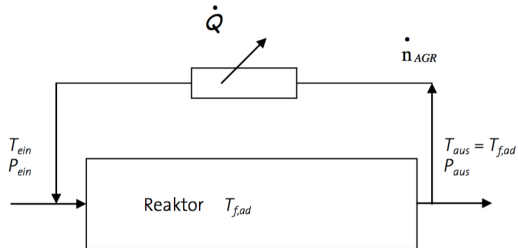
- unterer Heizwert H_u : Verbrennungsprodukt Wasser gasförmig;
- oberer Heizwert H_o : Verbrennungsprodukt Wasser flüssig.

Es gilt:

$$H_o > H_u, \quad (26)$$

da man bei dem oberen Heizwert auch die Verdampfungsenthalpie zur Verfügung hat.

Abgasrückführung



- Ohne Rückführung: Wie immer.

Abgasrückführung

- Mit Rückführung:

- $\lambda \geq 1$:

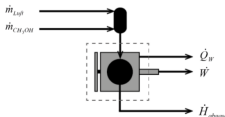
$$\begin{aligned}
 & C_x H_y + \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot (O_2 + 3.76 \cdot N_2) + \\
 & + n_x \cdot \left[x \cdot CO_2 + \frac{y}{2} \cdot H_2O + (\lambda - 1) \cdot \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot O_2 + 3.76 \cdot \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot N_2 \right] \rightarrow \\
 & (1 + n_x) \cdot \left[x \cdot CO_2 + \frac{y}{2} \cdot H_2O + (\lambda - 1) \cdot \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot O_2 + 3.76 \cdot \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot N_2 \right]
 \end{aligned}$$

- $\lambda < 1$:

$$\begin{aligned}
 & C_x H_y + \lambda \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot (O_2 + 3.76 N_2) + \\
 & + n_x \cdot \left[(1 - \lambda) \cdot C_x H_y + \lambda \cdot x \cdot CO_2 + \frac{\lambda \cdot y}{2} \cdot H_2O + 3.76 \cdot \lambda \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot N_2 \right] \rightarrow \\
 & (1 + n_x) \cdot \left[(1 - \lambda) \cdot C_x H_y + \lambda \cdot x \cdot CO_2 + \frac{\lambda \cdot y}{2} \cdot H_2O + 3.76 \cdot \lambda \cdot \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot N_2 \right]
 \end{aligned}$$

Aufgabe (Zwischenprüfung 15, Aufgabe 2)

An einem heißen Tag in der Wüste beträgt die Umgebungstemperatur 320 K bei $p=10^5$ Pa. Es wird in einem Motor Methanol (CH_3OH) stöchiometrisch ($\lambda=1$) verbrannt. Dabei wird über die Kurbelwelle eine Leistung \dot{W} von 5 kW ausgekoppelt um einen Stromgenerator zu betreiben. Der Motor soll als kontinuierlich arbeitend angenommen werden. Es wird ein Massenstrom $\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ von 0.75 g/s bei stöchiometrischen Bedingungen zugeführt. Der Abgasmassenstrom hat eine Temperatur von 1100 K. Die Eintrittsbedingungen entsprechen den Umgebungsbedingungen. Verluste gibt es in Form von Abgasenthalpie und Wandwärmeverluste \dot{Q}_w an das Kühlwasser.

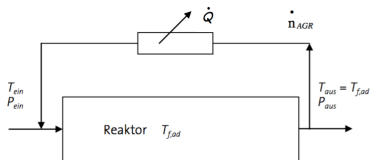


- Gib die Reaktionsgleichung von Methanol mit Luft pro Mol Methanol für magere ($\lambda > 1$) Gemische an.
- Bestimme den benötigten Luftmassenstrom \dot{m}_{Luft} für ein stöchiometrisches Gemisch für den gegebenen Methanolmassenstrom $\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}}$.
- Bestimme die Reaktionsenthalpie ΔH_R von Methanol mit Luft bei Umgebungsbedingungen ($T=320$ K, $p=1$ bar) pro Kilogramm Brennstoff.
Falls kein Wert für die Reaktionsenthalpie gefunden werden konnte, so ist im Folgenden $\Delta H_R = -20$ MJ/kg bei Eintrittsbedingungen zu verwenden.
- Bestimme die Wandwärmeverluste \dot{Q}_w für die gegebenen Bedingungen. Verwende hierzu den 1. Hauptsatz für chemisch reaktive Systeme.
- Berechne den effektiven Wirkungsgrad des Motors $\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_{\text{chem}}}$.

Hinweise/Annahmen:

- Alle Komponenten können als gasförmig betrachtet werden
- Luft: $X_{\text{O}_2} = 0.21$; $X_{\text{N}_2} = 0.79$
- molare Masse O_2 : 32 g/mol
- molare Masse N_2 : 28 g/mol
- molare Masse CH_3OH : 32 g/mol
- cp Methanol: 44.06 J/(mol K)

Aufgabe (Serie 2, Aufgabe 2)



In einem idealen adiabatischen Reaktor wird unter konstantem Druck ($P_{\text{ein}} = P_{\text{aus}} = 1 \text{ bar}$) ein vorgemischtes Methan-Luft-Gemisch verbrannt. Die Temperatur aller eintretenden Gase am Einlass des Reaktors beträgt $T_{\text{ein}} = 298 \text{ K}$. Um die adiabate Flammtemperatur und somit die Emissionen zu reduzieren, wird in diesem System AGR (Abgasrückführung) verwendet. Alle Stoffe (Edukte und Produkte) befinden sich im gasförmigen Zustand.

Berechne:

- Die adiabate Flammtemperatur $T_{f,ad}$ für die Luftverhältnisse $\lambda = 1$, $\lambda = 2$ und $\lambda = 0.5$ unter der Annahme, dass kein AGR eingesetzt wird und keine Dissoziationsreaktionen stattfinden.
- Den Anteil AGR (in Molanteil X_{AGR}), mit welchem eine adiabate Flammtemperatur $T_{f,ad} = 1300 \text{ K}$ mit $\lambda = 1$ erreicht wird.

Die Molmassen der in der Reaktion auftretenden Stoffe sind:

$$\begin{aligned} M_{\text{CO}_2} &= 44 \text{ g/mol,} \\ M_{\text{H}_2\text{O}} &= 18 \text{ g/mol,} \\ M_{\text{N}_2} &= 28 \text{ g/mol,} \\ M_{\text{O}_2} &= 32 \text{ g/mol,} \\ M_{\text{CH}_4} &= 16 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Enthalpien für CH_4

T [K]	h(T) [J/mol]	T [K]	h(T) [J/mol]
298	10962	1700	105882
1800	48188	1800	114958
1100	55605	1900	124187
1200	63420	2000	133553
1300	71487	2100	143063
1400	79743	2200	152660
1500	88256	2300	162342
1600	96975	2400	172129

Aufgabe (Serie 2, Aufgabe 1)

In einem idealen Reaktor wird Wasserstoff (H_2) mit Luft stöchiometrisch ($\lambda = 1$) bei einem konstanten Druck von 1 bar verbrannt. Es handelt sich um eine Vormischverbrennung und die Brennkammer kann als adiabat angenommen werden. Die Anfangstemperatur der Reaktanden beträgt $T_{\bar{x}} = 298$ K. Dissoziation kann vernachlässigt werden. Alle Stoffe (Edukte und Produkte) befinden sich im gasförmigen Zustand.

- Berechne die adiabate Flammtemperatur, $T_{f,ad}$.
- Zeichne qualitativ die Abhängigkeit von $T_{f,ad}$ vom Luftverhältnis λ .
- Was passiert, wenn man den Wasserstoff anstelle von Luft mit reinem Sauerstoff (O_2) stöchiometrisch verbrennt? Zeichne qualitativ die Abhängigkeit der adiabaten Flammtemperatur von λ im selben Diagramm wie Aufgabe (b).
- Wie sieht die Abhängigkeit der adiabaten Flammtemperatur von λ aus, wenn man Ar anstelle von N_2 im anfänglichen H_2 /Luft-Gemisch hat? Zeichne erneut die $T_{f,ad} - \lambda$ Kurve in das selbe Diagramm ein.

Hinweise:

- Beachte, dass die Wärmekapazitäten von N_2 und Ar bei konstantem Druck folgende Abhängigkeit haben: $C_p(N_2) = 2C_p(Ar)$.
- Die Luft kann angenommen werden als 21% O_2 und 79% N_2 (Volumenanteile).

Chemisches Gleichgewicht

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 $dG|_{T,p} = 0$.

Gibb'sche freie Energie

- Die Gibb'sche freie Energie ist definiert als

$$G = H - T \cdot S. \quad (27)$$

- Qualitativ:

$$G = (\text{was wir haben}) - (\text{was wir nicht benutzen können}).$$

- Für ideale Gase

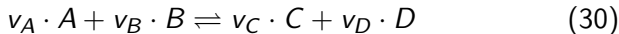
$$g_i(T, p) = g_{f,i}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_i}{p_{\text{ref}}} \right), \quad (28)$$

wobei p_i der Partialdruck ist:

$$p_i = X_i \cdot p_{\text{tot}}, \quad X_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}. \quad (29)$$

Chemisches Gleichgewicht

Für eine Reaktion



gilt (mit $dG = 0$)

$$v_A \cdot \left(g_{f,A}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_A}{p_{\text{ref}}} \right) \right) + v_B \cdot \left(g_{f,B}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_B}{p_{\text{ref}}} \right) \right) =$$

$$v_C \cdot \left(g_{f,C}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_C}{p_{\text{ref}}} \right) \right) + v_D \cdot \left(g_{f,D}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_D}{p_{\text{ref}}} \right) \right)$$

oder

$$\underbrace{(-v_A \cdot g_{f,A}^0 - v_B \cdot g_{f,B}^0 + v_C \cdot g_{f,C}^0 + v_D \cdot g_{f,D}^0)}_{\Delta G_0} =$$

$$-RT \left(v_C \cdot \ln \left(\frac{p_C}{p_{\text{ref}}} \right) + v_D \cdot \ln \left(\frac{p_D}{p_{\text{ref}}} \right) - v_A \cdot \ln \left(\frac{p_A}{p_{\text{ref}}} \right) - v_B \cdot \ln \left(\frac{p_B}{p_{\text{ref}}} \right) \right)$$

Chemisches Gleichgewicht

Daraus wird die **Gleichgewichtskonstante für Partialdrücke** K_p definiert:

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G_0}{R \cdot T} \quad (31)$$

oder

$$\begin{aligned} \ln K_p(T) &= \ln \left(\left(\frac{p_C}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_C} \cdot \left(\frac{p_D}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_D} \cdot \left(\frac{p_B}{p_{\text{ref}}} \right)^{-v_B} \cdot \left(\frac{p_A}{p_{\text{ref}}} \right)^{-v_A} \right) \\ &= \ln \left(\frac{X_C^{v_C} \cdot X_D^{v_D}}{X_A^{v_A} \cdot X_B^{v_B}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_C + v_D - v_B - v_A} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

Im Allgemeinen gilt es:

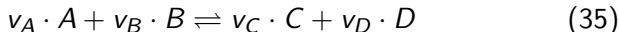
$$\ln K_p(T) = \ln \left(\prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \right). \quad (33)$$

Chemisches Gleichgewicht

Die **Gleichgewichtskonstante für Molekonzentrationen** K_c ist definiert als

$$\ln K_c = \ln \left(\prod_k c_k^{v_k'' - v_k'} \right), \quad c_k = \frac{n_k}{V}. \quad (34)$$

Für eine Reaktion



bekommt man

$$K_c = \frac{c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D}}{c_B^{v_B} \cdot c_A^{v_A}}. \quad (36)$$

Für $v_C + v_D = v_A + v_B$ ($n_{\text{tot}} = \text{const}$) wird K_c zu

$$K_c = \frac{n_C^{v_C} \cdot n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} \cdot n_B^{v_B}} = \frac{X_C^{v_C} \cdot X_D^{v_D}}{X_A^{v_A} \cdot X_B^{v_B}}. \quad (37)$$

Chemisches Gleichgewicht

Was ist der Zusammenhang zwischen K_p und K_c ?

$$\begin{aligned}
 K_p &= \prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(\frac{X_k \cdot p}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(\frac{n_k}{n_{\text{tot}}} \cdot \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \\
 &= \prod_k \left(\frac{n_k}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(c_k \cdot \frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \\
 &= \prod_k c_k^{v_k'' - v_k'} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \underbrace{\prod_k c_k^{v_k'' - v_k'}}_{K_c} \cdot \prod_k \left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'}
 \end{aligned}$$

Somit gilt

$$K_p = K_c \cdot \prod_k \left(\frac{R \cdot T}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'}. \quad (38)$$

Bemerkungen zu dem chemischen Gleichgewicht

- 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.

Bemerkungen zu dem chemischen Gleichgewicht

- Van t'Hoff Gleichung:**

$$d(\ln K_p) = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (39)$$

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

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (40)$$

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

$dT > 0$

$dK_p > 0$

$dK_p < 0$

$dT < 0$

$dK_p < 0$

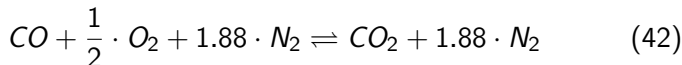
$dK_p > 0$

- Die Gleichgewichtskonstante einer inversen Reaktion ist

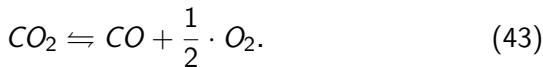
$$K_{\text{Inverse}} = \frac{1}{K}, \quad \ln(K_{\text{Inverse}}) = -\ln(K). \quad (41)$$

Beispiel

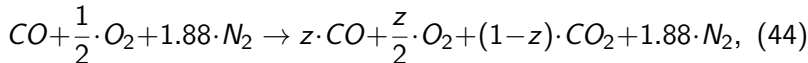
Man berechne die CO_2 Dissoziation (Molanteile) bei $p = p_{ref} = 1 \text{ bar}$, $T = 2500 \text{ K}$ für die folgende Reaktion.



Die Dissoziationreaktion ist



Das Reaktion kann also als



mit z Anteil dissoziierten CO_2 Moleküle, geschrieben werden.

Beispiel

Aus der Formel

$$\ln K_p(T) = \ln \left(\prod_k \left(\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} \right)^{v_k'' - v_k'} \right) \quad (45)$$

folgt

$$\ln K_p(T) = \ln \left(\frac{X_{\text{CO}}^1 \cdot X_{\text{O}_2}^{0.5}}{X_{\text{CO}_2}^1} \right), \quad (46)$$

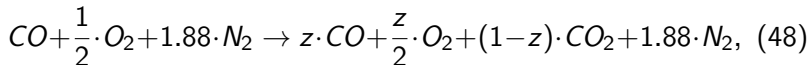
wobei

$$\frac{p_k}{p_{\text{ref}}} = \frac{X_k \cdot p}{p_{\text{ref}}} = X_k. \quad (47)$$

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

Beispiel

Berechne X_i aus der chemischen Reaktion:



$$n_{CO} = z, n_{O_2} = \frac{z}{2}, n_{CO_2} = 1 - z, \quad (49)$$

$$n_{\text{tot}} = z + \frac{z}{2} + 1 - z + 1.88 = 2.88 + \frac{z}{2}. \quad (50)$$

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

$$X_{CO} = \frac{z}{2.88 + \frac{z}{2}}, X_{O_2} = \frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}, X_{CO_2} = \frac{1 - z}{2.88 + \frac{z}{2}}. \quad (51)$$

Beispiel

Einsetzen in die Gleichung für K_p :

$$\begin{aligned}
 \ln K_p(T) &= \ln \left(\frac{X_{CO}^1 \cdot X_{O_2}^{0.5}}{X_{CO_2}^1} \right) \\
 &= \ln \left(\frac{\frac{z}{2.88 + \frac{z}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}}}{\frac{1-z}{2.88 + \frac{z}{2}}} \right) \\
 &= \ln \left(\frac{z}{1-z} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}} \right).
 \end{aligned} \tag{52}$$

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

$$K_p = 10^{\text{Tabellenwert}} = 10^{-1.44} = 0.0363. \tag{53}$$

Beispiel

Durch Lösen von

$$K_p = 0.0363 = \frac{z}{1-z} \cdot \sqrt{\frac{\frac{z}{2}}{2.88 + \frac{z}{2}}} \quad (54)$$

bekommt man $z = 0.175$. Daraus folgt:

$$n_{\text{tot}} = 2.88 + \frac{z}{2} = 2.9675. \quad (55)$$

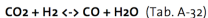
Einsetzen in die Gleichungen für Molanteile:

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

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

Aufgabe (Zwischenprüfung 15, Aufgabe 1)

In einem adiabaten konstantem Volumen Reaktor wird ein Gemisch aus CO, CO₂, H₂ und H₂O aufbereitet. Die Zusammensetzung im Gleichgewicht wird durch folgende Reaktion bestimmt:



Das System enthält zu Beginn 2 mol H₂ und 1 mol CO₂. Es wird nun in den Gleichgewichtszustand gebracht. In diesem Zustand hat H₂ einen Mol-Anteil von 0.4 und das System befindet sich bei einer Temperatur von 1532 K.

- Berechne die Gemischzusammensetzung X_i bei dem gegebenen Gleichgewichtszustand. (Hinweis: zur Lösung muss keine Energiegleichung aufgestellt werden)
- Berechne K_c basierend auf der Gleichgewichtszusammensetzung. Welches ist die dominante Richtung, in der die Reaktion bei der gegebenen Temperatur abläuft?
- Was passiert mit der Gleichgewichtskonstanten K_c dieser Reaktion durch eine Erhöhung des Druckes und warum?
- Zeige ob die Reaktion exotherm oder endotherm ist und berechne K_c bei $T = 2000 \text{ K}$. (Hinweis: van't Hoff-Gleichung)

Hinweise/Annahmen:

- Alle Stoffe sind gasförmig und können als ideale Gase behandelt werden.

Aufgabe (Serie 5, Aufgabe 3)

In einem Verbrennungsprozess wird Ethan (C_2H_6) mit 32,032 kg Luft pro kg Ethan bei $p = 1 \text{ atm}$ verbrannt.

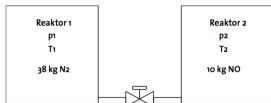
1. Mit welchem Luftverhältnis λ läuft die Verbrennung ab?
2. Bestimme die Zusammensetzung des Abgases.
3. Wie hoch müsste die Temperatur T des Abgases sein, bei einem Druck von $p=1\text{bar}$, damit 7.975 ppm N_2 dissoziiert?

Hinweise:

- Alle Gase können als ideale Gase betrachtet werden.
- Das Abgas befindet sich im chemischen Gleichgewicht.
- In Teilaufgabe (3) soll nur die Dissoziation von N_2 betrachtet werden.
- $P_{ref} = 1 \text{ atm}$.

Aufgabe (Zwischenprüfung 12, Aufgabe 2)

Betrachtet wird ein System, das aus zwei geschlossenen Reaktoren besteht, welche durch ein Ventil miteinander verbunden sind. Zu Beginn ist das Ventil geschlossen und die beiden Reaktoren sind somit voneinander getrennt. In Reaktor 1 befinden sich 38 kg N₂ bei einem Druck von p₁. Reaktor 2 wurde mit 10 kg NO bei einem Druck von p₂ befüllt. Beide Reaktoren befinden sich bei der gleichen Temperatur (T₁=T₂).



Dann wird das Verbindungsventil geöffnet und die beiden Stoffe können sich nun vermischen. Das Gesamtsystem erreicht den Endzustand bei T₃ und p₃.

Aufgaben:

- Erkläre anhand der Energieerhaltung für geschlossene Systeme (1.HS) wie sich die Temperatur T₃ des verbundenen Systems nach vollständiger Durchmischung verhält. (Unter der Annahme, dass keine chemischen Reaktionen stattfinden, das Gesamtsystem adiabatisch ist und ein konstantes Volumen aufweist)
- In einem nächsten Schritt berücksichtigen wir die folgende Gleichgewichtsreaktion:

$$\frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} N_2 \rightleftharpoons NO$$
 Unter der Annahme, dass der Prozess isotherm ist (Vernachlässigung der Reaktionswärme), wie wird der Druck p₃ durch die chemische Reaktion beeinflusst und warum?
- Die Temperatur des Gesamtsystems wird nun auf T₄ gebracht und es stellt sich das chemische Gleichgewicht ein, sodass 0,3 kmol NO dissoziiert sind. Berechne die Temperatur T₄ und die Anzahl Mole jedes Stoffes im Gleichgewicht.
- Wenn die Temperatur des Gesamtsystems weiter erhöht wird, wie würde sich die Konzentration von NO ändern (mit Begründung)?

Die Molmassen der in der Reaktion auftretenden Stoffe sind:

$$M_{NO} = 30 \text{ g/mol}, \quad M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}, \quad M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$$

Hinweise/Annahmen:

- Alle Stoffe sind gasförmig und können als ideale Gase behandelt werden.
- Die Bildungsenthalpie ($h_{f,NO}^0$) von NO ist +90,4 kJ/mol.

Aufgabe (Serie 5, Aufgabe 3)

Der qualitative Einfluss einer Temperatur-, Druck- oder Konzentrationsänderung auf die Gleichgewichtszusammensetzung eines Systems kann eingeschätzt werden anhand des *Prinzips von Le Chatelier*, formuliert durch den französischen Chemiker Henri Le Chatelier zwischen 1884 und 1888:

„Übt man auf ein System, welches sich im chemischen Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Änderung der äusseren Bedingungen aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht infolge dieser Störung derart, dass es dem Zwang ausweicht“

Oder einfacher gesagt:

„Übt man auf ein Gleichgewichtssystem einen Zwang aus, so reagiert es, indem sich der Zwang verkleinert.“

„Zwänge“ sind dabei die bereits erwähnten T-, p- oder Konzentrationsänderungen.

Bestimme anhand dieses Gesetzes den Einfluss folgender „Zwänge“ auf die Gleichgewichtszusammensetzung in einem druck- und temperaturgeregelten Reaktor, in welchem reines N_2 zu N dissoziiert.

- Eine Steigerung der Reaktortemperatur bei konstantem Druck
- Eine Steigerung des Reaktordruckes bei konstanter Temperatur
- Zufügen einer zusätzlichen Menge N_2 bei konstanter Temperatur und konstantem Druck

Erkläre die in a) bis c) bestimmten Einflüsse anhand der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante K_p

Hinweise:

- Die N_2 Dissoziationsreaktion ist endotherm, die dazugehörige Reaktionsenthalpie kann anhand der Bildungsenthalpien in Tabelle A-30 bestimmt werden.

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 ($KE \approx PE \approx 0$):

$$E_x = W_{\text{nutz,rev}} = U - U_0 + p_0 \cdot (V - V_0) - T_0 \cdot (S - S_0) \quad (56)$$

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

$$\dot{E}_{x,\text{str}} = \dot{W}_{\text{nutz,rev}} = \dot{m} \cdot (h - h_0 - T_0 \cdot (s - s_0)). \quad (57)$$

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

Entropieänderung

- Enthalpieänderung bei idealen Gasen:

$$h_2 - h_1 = h(T_2) - h(T_1), \quad h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (58)$$

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

$$s_2 - s_1 = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right). \quad (59)$$

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

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp. \quad (60)$$

Mit c_p und R konstant:

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right). \quad (61)$$

Exergiebilanz für offene Systeme

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_x = & \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot e_{x,i,e} - \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot e_{x,i,a} \\ & + \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot \delta \dot{Q} - \left(\dot{W} - p_0 \cdot \frac{dV}{dt}\right) - T_0 \cdot \dot{S}_{\text{erz}}, \end{aligned} \quad (62)$$

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:

$$S_{\text{erz}} = S_2 - S_1 - \sum_i \frac{Q_i}{T_{G,i}}. \quad (63)$$

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

$$\dot{S}_{\text{erz}} = \frac{d}{dt}S - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_{G,i}} + \sum_i \dot{m}_{i,a} \cdot s_{i,a} - \sum_i \dot{m}_{i,e} \cdot s_{i,e}. \quad (64)$$

Exergiebilanz einer Reaktion

Die Änderung der Exergie einer chemischen Reaktion ist

$$-\Delta E_{x,\text{Reaktion}} = -\Delta G_R = W_{\text{rev}}. \quad (65)$$

Aufgabe (Serie 4, Aufgabe 1)

In einem adiabaten Brenner erfolgt die Verbrennung des Kraftstoffes CH_4 bei konstantem Druck $p = 1 \text{ atm}$. Die Luft und der Kraftstoff fließen getrennt in den Brenner unter den Bedingungen $T_1 = 298 \text{ K}$ und $p_1 = 1 \text{ atm}$. Die Abgase verlassen den Brenner bei einer Temperatur $T_2 = 2300 \text{ K}$ für $\lambda = 1$.

Berechnen Sie die chemische Exergie von 1 mol CH_4 . Wie verhält sich dieser Wert zu der Reaktionsenthalpie (–oberer Heizwert des Brennstoffes: H_u)?

Für die Zusammensetzung der Umgebungsstoffe wird Modell II der Tabelle A-31 angenommen, bei welchem die Molanteile der einzelnen Komponenten in der Umgebung folgendermassen gegeben sind:

$$X_{N_2}^e = 0.7567$$

$$X_{O_2}^e = 0.2035$$

$$X_{H_2O}^e = 0.0312$$

$$X_{CO_2}^e = 0.0003$$

Lösung Aufgabe (Serie 4, Aufgabe 1)

Die Exergie ist maximale mögliche Arbeit, die unter adiabaten Bedingungen geleistet werden kann.

Erster Hauptsatz und Entropiebilanz ($T_G = T_0$) liefern

$$0 = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{n} \cdot (h_{\text{in}} - h_{\text{out}}) \quad (66)$$

$$\dot{S}_{\text{erz}} = -\frac{\dot{Q}}{T_0} + \dot{n} \cdot (s_{\text{out}} - s_{\text{in}}) = 0 \quad (67)$$

Einsetzen von $\dot{Q} = \dot{n} \cdot (s_{\text{out}} - s_{\text{in}})$ in den 1. Hauptsatz liefert:

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}} = h_{\text{in}} - h_{\text{out}} - T_0 \cdot (s_{\text{in}} - s_{\text{out}}) \quad (68)$$

Lösung Aufgabe (Serie 4, Aufgabe 1)

Da wir nur an der chemischen Exergie interessiert sind, nehmen wir an, alles findet man Referenzbedingungen statt, d.h.

$$h = h_f^0, \quad s = s^0(T_{\text{ref}}) - R \cdot \ln(X). \quad (69)$$

Durch Einsetzen in

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}} = h_{\text{in}} - T_0 \cdot s_{\text{in}} - (h_{\text{out}} - T_0 \cdot s_{\text{out}})$$

folgt

$$\begin{aligned} \frac{\dot{W}}{\dot{n}} &= h_{f,CH_4}^0 + 2 \cdot h_{f,O_2}^0 + 7.52 \cdot h_{f,N_2}^0 \\ &\quad - T_0 \cdot (s_{CH_4}^0 - R \ln(X_{CH_4}) + 2 \cdot (s_{O_2}^0 - R \ln(X_{O_2})) + 7.52 \cdot (s_{N_2}^0 - R \ln(X_{N_2}))) \\ &\quad - (h_{f,CO_2}^0 + 2 \cdot h_{f,H_2O}^0 + 7.52 \cdot h_{f,N_2}^0 \\ &\quad - T_0 \cdot (s_{CO_2}^0 - R \ln(X_{CO_2}) + 2 \cdot (s_{H_2O}^0 - R \ln(X_{H_2O})) + 7.52 \cdot (s_{N_2}^0 - R \ln(X_{N_2})))) \end{aligned}$$

Lösung Aufgabe (Serie 4, Aufgabe 1)

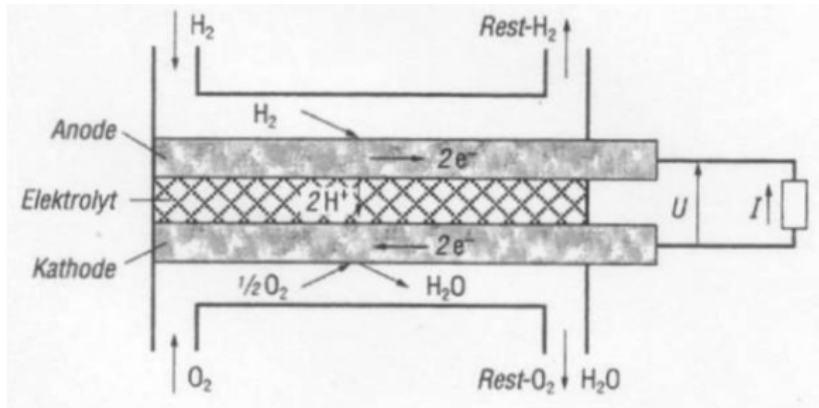
Mit $X_{CH_4} = 1$ (Kraftstoff fliesst getrennt) folgt, dass die Exergie ist

$$\begin{aligned}
 e_{x,CH_4} &= \frac{\dot{W}}{\dot{n}} = g_{f,CH_4}^0 + 2 \cdot g_{f,O_2}^0 + T_0 \cdot R \ln \left(X_{O_2}^2 \right) \\
 &\quad - \left(g_{f,CO_2}^0 + 2 \cdot g_{f,H_2O}^0 + T_0 \cdot R \cdot \ln \left(X_{CO_2} \cdot X_{H_2O}^2 \right) \right) \\
 &= -\Delta G_R + T_0 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{X_{O_2}^2}{X_{CO_2} \cdot X_{H_2O}^2} \right) \\
 &= 830159.5 \text{ J/mol},
 \end{aligned}$$

wobei

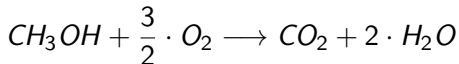
$$g_f^0 = h_f^0 - T_0 \cdot s^0, \quad \Delta G_R = \sum (v'' - v') \cdot g_f^0.$$

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

$$I = \dot{n}_e \cdot e \cdot N_A = \dot{n}_e \cdot F = \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F \quad (70)$$

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:

$$U_{\text{Stapel}} = N \cdot U_{\text{Zelle}} \quad (71)$$

Die Leistung ist dann

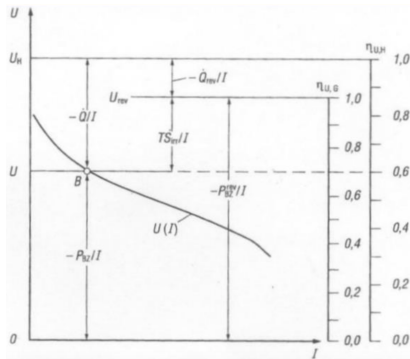
$$P = -U(I) \cdot I \quad (72)$$

Strom-Spannung Kennlinie

Beispiel einer Strom-Spannung Kennlinie:

$$U(\tilde{I}) = 0.2 \cdot \tilde{I}^2 - 0.9 \cdot \tilde{I} + 1.0 \quad (73)$$

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



Energie Betrachtung

Die kalorische Spannung ist definiert als

$$U_H(T) = \frac{H_u}{z \cdot F} = \frac{-\Delta H_R}{z \cdot F}. \quad (74)$$

Die reversible Spannung ist definiert als

$$U_{\text{rev}}(T, p) = \frac{-\Delta G_R}{z \cdot F} = \frac{-P_{BZ, \text{rev}}}{I}. \quad (75)$$

1. Hauptsatz für eine Brennstoffzelle

Energieerhaltung (1. Hauptsatz) liefert

$$\dot{Q} + P_{BZ} = -\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_u = \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot \Delta H_R. \quad (76)$$

Mit den eingeführten Spannungen ist der Wärmestrom

$$\dot{Q} = -(U_H - U(I)) \cdot I, \quad (77)$$

wobei

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = -(U_H - U_{\text{rev}}) \cdot I, \quad (78)$$

$$\dot{Q}_{\text{irr}} = -(U_{\text{rev}} - U(I)) \cdot I. \quad (79)$$

1. Hauptsatz für eine Brennstoffzelle

Woher kommen die Formeln für den Wärmestrom?

$$\begin{aligned}
 \dot{Q} &= -(U_H - U(I)) \cdot I \\
 &= - \left(\frac{-\Delta H_R}{z \cdot F} - U(I) \right) \cdot \overbrace{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F}^I \quad (80) \\
 &= \Delta H_R \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} - U(I) \cdot I \\
 &= \Delta H - \dot{W}. \quad \checkmark
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_{\text{rev}} &= -(U_H - U_{\text{rev}}) \cdot I \\
 &= - \left(\frac{-\Delta H_R}{z \cdot F} - \frac{-\Delta G_R}{z \cdot F} \right) \cdot \overbrace{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F}^I \quad (81) \\
 &= (\Delta H_R - \Delta G_R) \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \\
 &= \Delta H - \dot{W}_{\text{max}}. \quad \checkmark
 \end{aligned}$$

Effizienz einer Brennstoffzelle

Der Wirkungsgrad ist definiert als

$$\begin{aligned}\eta_{BZ} &= \eta_I \cdot \eta_{U,H} = \eta_I \cdot \frac{P_{BZ}}{\dot{Q} + P_{BZ}} \\ &= \eta_I \cdot \frac{U(I)}{U_H},\end{aligned}\tag{82}$$

mit η_I Umsetzungswirkungsgrad,

$$\eta_I = \frac{\text{umgesetzter Massenstrom}}{\text{zugeführter Massenstrom}},\tag{83}$$

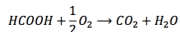
d.h.

$$I = z \cdot F \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot \eta_I.\tag{84}$$

Wenn nichts gesagt: $\eta_I = 1$.

Aufgabe (Serie 5, Aufgabe 1)

In einer Brennstoffzelle wird Ameisensäure (CH_2O_2) oxidiert:



Der Spannungsverlauf $U(I)$ ist quadratisch:

$$U(\bar{I}) = 0.45 \cdot \bar{I}^2 - 1.2 \cdot \bar{I} + 0.9 \quad [\text{V}], \quad \bar{I} = \frac{I}{I_{\max}}, \quad 0 \leq \bar{I} \leq 1$$

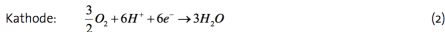
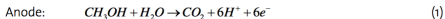
Wobei $I_{\max} = 105 \text{ A}$ der maximale Strom darstellt, den die Zelle unbeschädigt liefern kann. Der untere Heizwert von Ameisensäure beträgt $253.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Quelle: nist.gov)

Aufgaben:

- Schreibe die Reaktionsgleichungen für Anode und Kathode auf (und gebe an welche Reaktion an der Kathode, und welche an der Anode stattfindet).
- Berechne den elektrischen Strom I^* und die elektrische Leistung P_{BZ}^* bei maximaler Leistung.
- Berechne den Brennstoffstrom (mol/s) bei einem elektrischen Strom von $I = 10.5 \text{ A}$. Berechne ausserdem die Masse Ameisensäure die der Brennstoffzelle bei $I = 10.5 \text{ A}$ zugeführt werden muss um 1 kWh elektrisch zu erhalten. ($\eta_I = 1$)
- Berechne die thermodynamische Effizienz der Brennstoffzelle wenn ein Brennstoffmassenstrom von $\dot{m}_{\text{CH}_2\text{O}_2} = 10.6 \text{ mg/s}$ zugeführt wird und der Umsetzungsgrad $\eta_I = 0.90$ beträgt.
- Stelle die notwendige(n) Gleichung(en) zur Bestimmung des Stroms der den abgeführten Wärmestrom $\dot{Q}(I)$ maximiert auf (keine Berechnung erforderlich). Kann dieser Strom identisch mit I^* , dem Strom bei maximaler elektrischer Leistung P_{BZ}^* sein? Begründe deine Antwort mittels der aufgestellten Gleichung(en) (keine Berechnung erforderlich).

Aufgabe (Serie 4, Aufgabe 2)

In einer Brennstoffzelle wird Methanol (CH_3OH) oxidiert (Abb. 1(a)).
An der Anode und Kathode finden folgende Reaktionen statt:



Die vereinfachte Kennlinie der Brennstoffzelle (Abb. 1(b)) sei beschrieben durch:

$$U(\bar{I}) = 0.2 \cdot \bar{I}^2 - 0.9 \cdot \bar{I} + 1.0, \quad \bar{I} = \frac{I}{I_{\max}} \quad 0 \leq \bar{I} \leq 1,$$

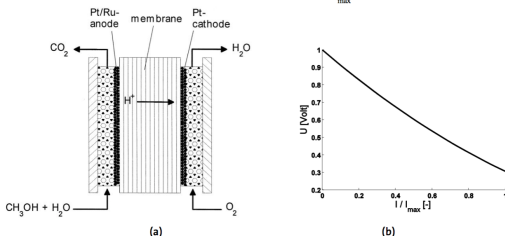


Abb. 1. Schematische Darstellung der Zelle (a), $U, I/I_{\max}$ -Diagramm der Methanol-Brennstoffzelle (b).

Der maximale Strom I_{\max} einer Zelle beträgt 100 A. Die freie Standard Reaktionsenthalpie der Globalreaktion beträgt $\Delta G_R^0 = -683.16 \text{ kJ/mol}$. Man nehme an, dass die Zelle bei konstanter Temperatur unter Standardbedingungen (1 atm, 298 K) betrieben wird.

Aufgabe (Serie 4, Aufgabe 2)

- die elektrische Leistung der Brennstoffzelle P_{el} und die entstehende Wärme \dot{Q} bei einem Methanol-Massenstrom $\dot{m}_{CH_3OH} = 0.0022 \text{ g/s}$.
- den Methanol-Massenstrom $\dot{m}_{CH_3OH}^*$ bei dem die elektrische Leistung P_{el} maximiert wird.
- den abgeführten, reversiblen, und irreversiblen (Exergieverlust) Wärmestrom \dot{Q} , \dot{Q}_{rev} , \dot{Q}_{irrev} für den Betriebspunkt der Teilaufgabe (b).
- die Anzahl Zellen die man seriell anordnen muss, um bei $\dot{m}_{CH_3OH}^*$, eine elektrische Leistung $P_{el,tot}$ von 30 kW zu erzielen.
- den Wirkungsgrad der Zelle für die Betriebspunkte der Teilaufgaben (a) und (b) bei einem Umsetzungswirkungsgrad $\eta_I = \frac{\dot{n}_{Brennstoff}}{\dot{n}_{Brennstoff}^*} = 0.9$.