



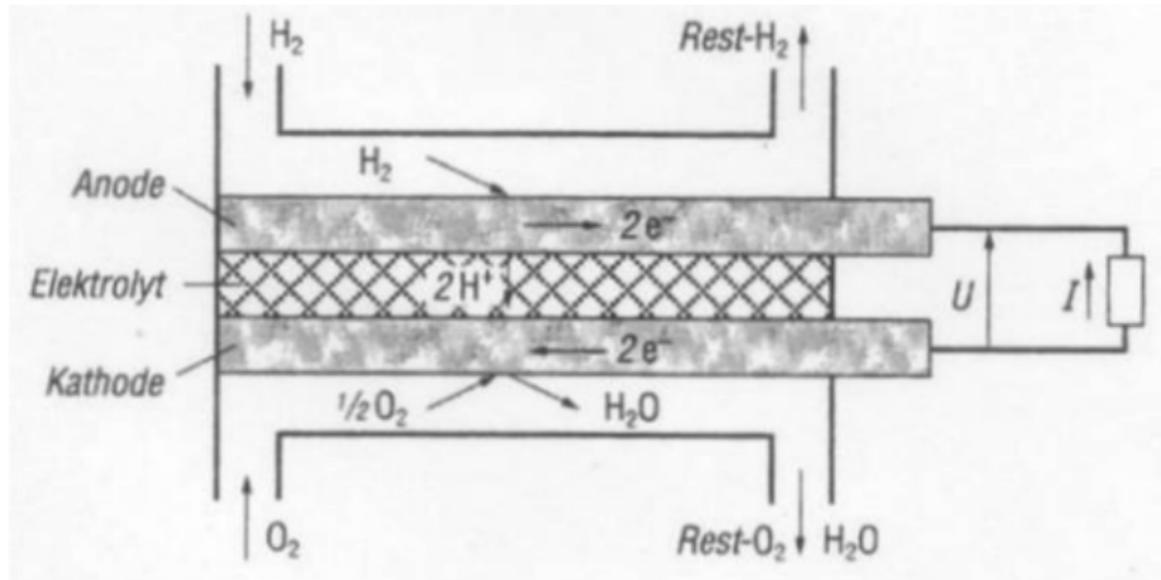
# Thermodynamik II - Übung 5

Nicolas Lanzetti

# Heutige Themen

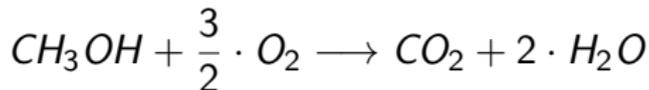
- Brennstoffzellen;
- Aufgabe chemische Exergie;
- Klausurvorbereitung.

# 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

$$I = \dot{n}_e \cdot e \cdot N_A = \dot{n}_e \cdot F = \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F \quad (1)$$

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:

$$U_{\text{Stapel}} = N \cdot U_{\text{Zelle}} \quad (2)$$

Die Leistung ist dann

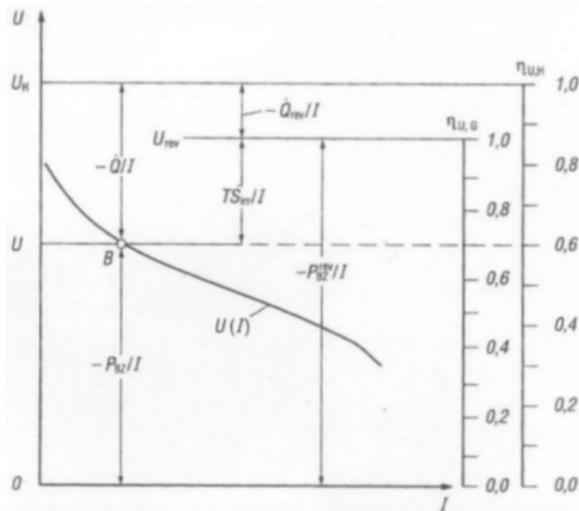
$$P = -U(I) \cdot I \quad (3)$$

# Strom-Spannung Kennlinie

Beispiel einer Strom-Spannung Kennlinie:

$$U(\tilde{I}) = 0.2 \cdot \tilde{I}^2 - 0.9 \cdot \tilde{I} + 1.0 \quad (4)$$

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



## Energie Betrachtung

Die kalorische Spannung ist definiert als

$$U_H(T) = \frac{H_u}{z \cdot F} = \frac{-\Delta H_R}{z \cdot F}. \quad (5)$$

Die reversible Spannung ist definiert als

$$U_{\text{rev}}(T, p) = \frac{-\Delta G_R}{z \cdot F} = \frac{-P_{BZ, \text{rev}}}{I}. \quad (6)$$

# 1. Hauptsatz für eine Brennstoffzelle

Energieerhaltung (1. Hauptsatz) liefert

$$\dot{Q} + P_{BZ} = -\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_u = \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot \Delta H_R. \quad (7)$$

Mit den eingeführten Spannungen ist der Wärmestrom

$$\dot{Q} = -(U_H - U(I)) \cdot I, \quad (8)$$

wobei

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = -(U_H - U_{\text{rev}}) \cdot I, \quad (9)$$

$$\dot{Q}_{\text{irr}} = -(U_{\text{rev}} - U(I)) \cdot I. \quad (10)$$

# 1. Hauptsatz für eine Brennstoffzelle

Woher kommen die Formeln für den Wärmestrom?

$$\begin{aligned}
 \dot{Q} &= -(U_H - U(I)) \cdot I \\
 &= - \left( \frac{-\Delta H_R}{z \cdot F} - U(I) \right) \cdot \overbrace{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F}^I \\
 &= \Delta H_R \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} - U(I) \cdot I \\
 &= \Delta H - \dot{W}. \quad \checkmark
 \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_{\text{rev}} &= -(U_H - U_{\text{rev}}) \cdot I \\
 &= - \left( \frac{-\Delta H_R}{z \cdot F} - \frac{-\Delta G_R}{z \cdot F} \right) \cdot \overbrace{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot z \cdot F}^I \\
 &= (\Delta H_R - \Delta G_R) \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \\
 &= \Delta H - \dot{W}_{\text{max}}. \quad \checkmark
 \end{aligned} \tag{12}$$

## Effizienz einer Brennstoffzelle

Der Wirkungsgrad ist definiert als

$$\begin{aligned}\eta_{BZ} &= \eta_I \cdot \eta_{U,H} = \eta_I \cdot \frac{P_{BZ}}{\dot{Q} + P_{BZ}} \\ &= \eta_I \cdot \frac{U(I)}{U_H},\end{aligned}\tag{13}$$

mit  $\eta_I$  Umsetzungswirkungsgrad,

$$\eta_I = \frac{\text{umgesetzter Massenstrom}}{\text{zugeführter Massenstrom}},\tag{14}$$

d.h.

$$I = z \cdot F \cdot \dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot \eta_I.\tag{15}$$

Wenn nichts gesagt:  $\eta_I = 1$ .

## Aufgabe 1, Serie 4 (chemische Exergie von Methan)

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

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

$$0 = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{n} \cdot (h_{\text{in}} - h_{\text{out}}) \quad (16)$$

$$\dot{S}_{\text{erz}} = -\frac{\dot{Q}}{T_0} + \dot{n} \cdot (s_{\text{out}} - s_{\text{in}}) = 0 \quad (17)$$

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

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}} = h_{\text{in}} - h_{\text{out}} - T_0 \cdot (s_{\text{in}} - s_{\text{out}}) \quad (18)$$

## Aufgabe 1, Serie 4 (chemische Exergie von Methan)

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

$$h = h_f^0, \quad s = s^0(T_{\text{ref}}) - R \cdot \ln(X). \quad (19)$$

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

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

## Aufgabe 1, Serie 4 (chemische Exergie von Methan)

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

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

## Zwischenprüfung

- Nächste Woche: **obligatorische** Zwischenprüfungen (15%);
- Weitere Infos (genaue Zeit, Räume) folgen während dieser Woche;
- Erlaubte Hilfsmittel:
  - Tabellen;
  - Institutformelsammlung LAV und Institutformelsammlung LTNT;
  - 8 Blätter eingene Zusammenfassung (keine Musterlösungen);
  - Taschenrechner gemäss Einschränkungen.
- Alte Klausuren lösen;
- Übungen gut verstehen;
- Fragen: Sprechstunde, Übung oder [Inicolas@student.ethz.ch](mailto:Inicolas@student.ethz.ch).

# Fragen?