Brennstoffzellentechnik I Vorlesung WS 2015/2016

Zusammenfassung 3. Doppelstunde 30.10.15

2. Thermodynamische Grundlagen der elektrochemischen Energiewandlung

Umwandlung chemischer Energie direkt in elektrische Energie.

Allgemeine Fragen hierzu:

1. Kann man aus allgemeinen thermodynamischen Überlegungen die elektrische Spannung einer chemischen Reaktion in Batterien und Brennstoffzellen bestimmen?
2. Wie hängen die freie Enthalpie einer chemischen Reaktion und die Zellspannung zusammen?
3. Wie wirken sich Druck und Temperatur auf die Zellspannung elektrochemischer Systeme aus?
4. Wie ist der energetische Wirkungsgrad der Energiewandlung in Brennstoffzellen definiert: chemische Energie in elektrische Energie!
5. Gibt es bei Batterien und Brennstoffzellen ein Analogon zum Carnot-Wirkungsgrad der Wärmekraftprozesse? Strom aus Erdgas oder Kohle!

2.1 Chemische Thermodynamik: Grundlagen und Zusammenhänge

Fundamentalgleichung der Thermodynamik

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Die Thermodynamik gilt ganz allgemein für Wärmetechnische Prozesse, Arbeitsprozesse und auch für chemische Reaktionen: für alle energetischen Vorgänge!

<u>Die Änderung der freien Enthalpie (engl.: free energy) ist in der Thermodynamik</u> ein Maß für die <u>maximal mögliche Arbeit</u> die ein System verrichten kann.

Thermodynamik chemischer Reaktionen:

Allgemeine chemische Reaktion:

$$n_a A + n_b B \Leftrightarrow n_c C$$

Für chemische Reaktionen gilt allgemein für die freie Enthalpie:

$$\Delta G = n_c \mu_C - n_a \mu_A - n_b \mu_B \qquad (1)$$

<u>wobei μ_j die chemischen Potentiale der Reaktanden darstellen!</u>

Die chemischen Potentiale sind als partielle Differentiale definiert:

$$\mu_i = (\partial G/(\partial n_i) \quad \text{mit } T, p, n_j \text{ und } j \text{ (ungleich } i\text{) konstant}$$

Das **chemische Potential** μ charakterisiert die Möglichkeiten eines Stoffes,

- mit anderen Stoffen zu reagieren (chemische Reaktion);
- in eine andere Zustandsform überzugehen (Phasenübergang);
- sich im Raum umzuverteilen (Diffusion).

Eine Reaktion, Umwandlung oder Umverteilung kann freiwillig nur stattfinden, wenn das chemische Potential im Ausgangszustand größer ist als im Endzustand.

Eine Reaktion läuft von selbst, wenn die Summe der μ-Werte der Ausgangsstoffe größer ist als die der Endstoffe; ein Stoff wechselt seine Kristallstruktur, seinen Aggregatzustand, seinen Assoziationsgrad etc. nur wenn der μ-Wert in der Ausgangsform größer ist als in der Endform; ein Stoff wandert nur in eine Richtung, in der der μ-Wert abnimmt (vorausgesetzt es existiert kein anderer Antrieb).

Das chemische Potential ist damit geeignet zur Beschreibung aller Arten von stofflichen Umsetzungen, auch von Reaktionen, an denen Photonen, Phononen, Elektronen oder Defektelektronen beteiligt sind.

Es ist definiert durch die Gibbs'sche Fundamentalgleichung der inneren Energie U:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \Sigma\mu_i\,\mathrm{d}n_i \quad .$$

T = absolute Temperatur

S = Entropie

p = Druck

V = Volumen

n_i = Stoffmenge der Systemkomponente i

Die Größe μ, die wir heute chemisches Potential nennen, wurde eingeführt von Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Er nannte sie Potential eines Stoffes; gelegentlich auch, um Verwechslungen mit anderen Potentialen zu vermeiden, intrinsisches Potential.

Das chemische Potential einer Komponente entspricht also der Änderung der freien Enthalpie mit der stöchiometrischen Laufzahl n_i.

Der Begriff "chemisches Potential" ist nicht "sinnlich" zu begreifen. Dies gilt für Einzel-Potentiale ganz allgemein. Erst aus Potentialdifferenzen ergeben sich "fassbare Aussagen". Die Differenz elektrischer Potentiale ist eine elektrische Spannung: und nur diese Potentialdifferenz ist messbar und fühlbar.

Und so ist die Differenz chemischer Potentiale als freie Enthalpie messbar und nutzbar als Arbeit.

Man kann das chemische Potential auch in einer anderen Form darstellen:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln a_i \quad (2)$$

dabei ist a_i die Aktivität der chemischen Komponente, und μ_i^0 das chemische Potential für die Aktivität 1.Also eine Normierung auf diesen Aktivitätszustand 1.
Näherungsweise und für viele Fälle gültig: die Aktivität eines Reaktanden kann durch die Konzentration oder den Partialdruck der Reaktanden ersetzt werden.
<u>Nernst'sche Gleichung.</u>

Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie und der chemischen Gleichgewichtskonstante der Reaktion: Mit Gleichungen (1) und (2)

$$\mathbf{\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_c^{nc} / a_a^{na} . a_b^{nb})}$$

Ein Gleichgewicht ist dann eingestellt, wenn keine Änderung der freien Enthalpie ΔG beobachtet wird: Also ist die allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta G = 0 \quad \text{und damit wird}$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln (a_{c0}^{nc} / a_{a0}^{na} . a_{b0}^{nb}) = - RT \ln K$$

mit K Gleichgewichtskonstante der Reaktion.

Wenn also K und damit ΔG^0 bekannt sind, kann für jede Temperatur, jeden Druck (Konzentration; Partialdruck) der Reaktionsablauf berechnet werden.

Gleichgewichtsbedingung: $\Delta G = 0$

Reaktion kann spontan "nach rechts" ablaufen wenn $\Delta G < 0$

Rückreaktion thermodynamisch bevorzugt. $\Delta G > 0$

Damit ist der Zusammenhang der freien Energie ΔG einer chemischen Reaktion mit der Gleichgewichtskonstanten bekannt.
Nächsten Schritt: ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der freien Energie ΔG und der Zellspannung einer Batterie oder Brennstoffzelle wird abgeleitet.

Thermodynamik: Begriffe und Definitionen

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Innere Energie eines Systems **dU** = ΔQ + ΔW *Wärme und Arbeit*

Bestimmtes Differential als Summe zweier unbestimmter Differentiale

Kreisintegral $\oint dU = 0$ Kein perpetuum mobile; keine Arbeit/Energie aus dem Nichts.

Enthalpie

Wir definieren jetzt eine neue Funktion die wir **Enthalpie** nennen:

ΔH = ΔU + pΔV U,p,V Zustandsgrößen (unabhängig vom Weg)

Enthalpie aus dem griechischen $\varepsilon\nu\delta\alpha\lambda\pi\iota\omega$ = ich verberge (etwas in mir das ich aber wieder abgeben kann)

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Definition der Entropie(-änderung) : dS = $\Delta Q_V/T$

Reversibel übertragene Wärme $\oint \Delta Q_{rev} / T = 0$

Griechisch $\tau\rho\varepsilon\pi\varepsilon\iota\nu$ trepein = eine Richtung geben (Clausius)

Kombination von erstem und zweitem Hauptsatz:

dU = TdS - pdV **U(S,V)**

und damit erhalten wir für die Enthalpie

dH = TdS + Vdp **H(S,p)**

Die Entropie S als unabhängige Variable ist eine „unpraktikable“ Variable.

Durch Legendre Transformation (Variablentransformation) lassen sich thermodynamische Funktionen vollständig umwandeln:

Innere Energie U (S,V) $\Leftrightarrow$ **F (T,V) Freie Energie (**engl.: Helmholtz free energy)

Enthalpie H (S,p) $\Leftrightarrow$ **G(T,p) Freie Enthalpie (**engl.: Gibbs free energy**)**

dF = -pdV - SdT **dG = Vdp - SdT**

Und damit als definierte Ausdrücke für die Zustandsänderungen in Differenzenschreibweise:

ΔH = ΔU + pΔV p = const.

ΔG = ΔH - TΔS p = const**.**

ΔF = ΔU - TΔS V = const**.**

2.2 Elektrochemische Potentiale und die freie Enthalpie ΔG einer chemischen Reaktion

Wie kann aus der freien Enthalpie ΔG einer chemischen Reaktion die Zellspannung berechnet werden? Also: Zusammenhang zwischen Thermodynamischen Größen und der Zellspannung einer Brennstoffzelle / von elektrochemischen Reaktionen allgemein:

$$\textbf{Grundgleichung} \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Die freie Enthalpie kann Arbeit leisten, die Änderung der freien Enthalpie einer chemischen Reaktion kann also in elektrische Arbeit umgewandelt werden. .
Elektrische Arbeit lässt sich folgendermaßen sehr einfach darstellen:

$$A_{el} = z.e.(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$

z Elektronen werden über eine Potentialdifferenz ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$)bewegt,
also über die Potentialdifferenz zwischen Anode zu Kathode.
Übergang zu molaren Größen:
mit der Avogadro Zahl N erhält man die Faraday Konstante F = e.N
in molaren Dimensionen gilt dann:

$$A_{el} = z.F.(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = z.F.\Delta\varepsilon = z.F.E$$

E = Zellspannung
z ist hier die Zahl der pro Molekül der Reaktionsgleichung umgesetzten Elektronen

Die <u>geleistete Arbeit (negatives Vorzeichen per Definition)</u> entspricht der Änderung der freien Enthalpie einer Reaktion also $-A_{el} = \Delta G$
und damit erhalten wir den fundamentalen Zusammenhang zwischen Zellspannungen und den thermodynamischen Grundgleichungen:

$$\Delta G = -z.F.E$$

$$\textbf{oder} \quad \Delta H = -z.F.E + T\Delta S \qquad T,p \text{ constant}$$

Bei Umrechnungen Einheiten beachten: eV in kJ/Mol

2.3 Wirkungsgrad bei der elektrochemischen Umwandlung ´von chemischer in elektrische Energie.

1. Bei Wärmekraftprozessen wird der maximale Wirkungsgrad der Stromerzeugung durch die Differenz der Arbeitstemperaturen bestimmt:

Carnot Wirkungsgrad

$$\eta = (T_2 - T_1) / T_2 = 1 - T_1 / T_2$$

Da die untere Temperatur T_1 nicht Null werden kann ist bei thermomechanischer Energiewandlung niemals eine vollständige Umwandlung von Wärme in Nutzarbeit oder elektrische Energie möglich: η ist also immer kleiner 1!

2. Wie groß ist der maximal erreichbare Wirkungsgrad bei der elektrochemischen Energiewandlung?

Wieder schauen wir uns die Grundgleichung an $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

Wir wissen, die freie Enthalpie ist die maximal mögliche Arbeit die das System im idealen, reversiblen Fall leisten kann.

Dann ist der maximale Wirkungsgrad der Umwandlung von chemischer Energie in nutzbare Energie („Strom“) bei einer direkten elektrochemischen Reaktion das Verhältnis von freier Energie und Reaktionsenthalpie:

$$\eta = \Delta G/\Delta H = 1 - T\Delta S/\Delta H$$

Damit haben wir die thermodynamische Definition und Begründung für die hohe Effizienz der direkten Stromerzeugung aus chemischer Energie in Brennstoffzellen.

Was sind nun die Konsequenzen dieses Zusammenhangs?

1. η kann gleich 1 werden, wenn die Änderung der freien Enthalpie einer chemischen Reaktion genauso groß ist wie die Änderung der Reaktionsenthalpie der Reaktion : wenn also $\Delta G = \Delta H$ wird.
2. Mit steigender Temperatur nimmt der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen ab.
3. Der elektrochemische (reversible) Wirkungsgrad η kann grundsätzlich > 1 werden, wenn für die betrachtete Reaktion der Quotient aus Entropie- und Enthalpieänderung negativ wird: $\Delta S/\Delta H < 0$