

Elektrochemische Thermodynamik



Freie Enthalpie und Zellspannung

(isotherme und isobare Bedingungen, T und p = const.)

$$\Delta G = -nFE_0$$

Die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie ΔG ist gleich der elektrischen Arbeit W_{el} , die bei reversiblen Betrieb einer elektrochemischen Zelle gewonnen werden kann (Galvanisches Element) oder aufgebracht werden muß (Elektrolyse).

Elektrische Arbeit $W_{\text{el}} = UIt = UQ$ molarer Ladungsumsatz $Q = nF$

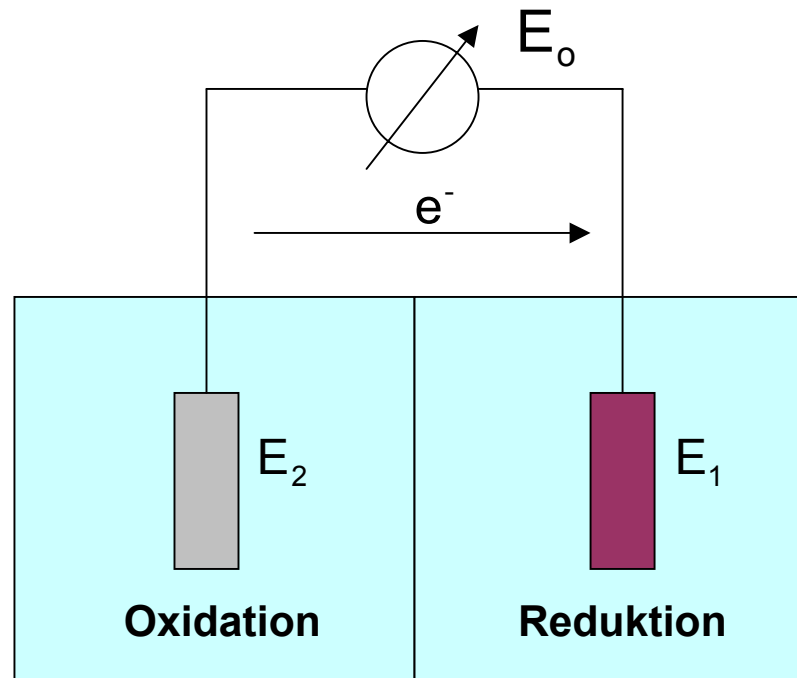
$$U - \text{reversible Zellspannung} \equiv \text{EMK} = -E_0$$

freiwilliger Ablauf $\Delta G < 0 \rightarrow E_0 > 0$

erzwungener Ablauf $\Delta G > 0 \rightarrow E_0 < 0$

IUPAC Konvention

$$\Delta G = -nFE_0$$

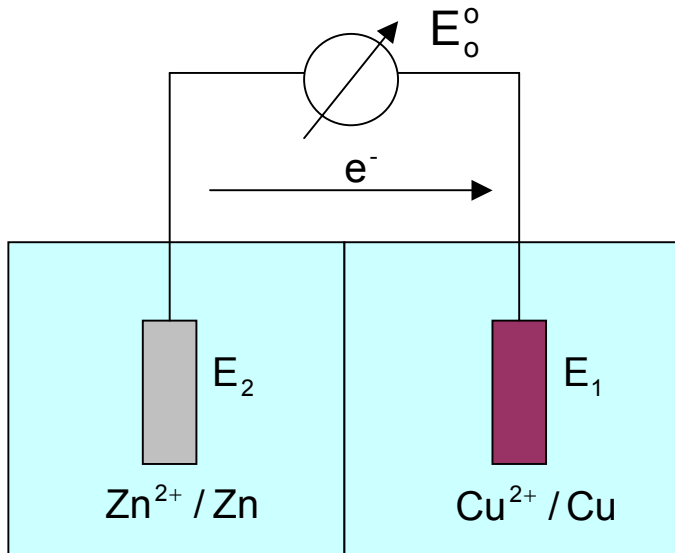


$$E_0 = E_1 - E_2$$

Def.: Zellspannung = Potentialdifferenz zwischen rechter und linker Halbzelle

Beispiel: Daniell-Element

	Halbzellen	Halbzellenreaktionen	Standardpotentiale
(1)	$\text{Pt, H}_2 / \text{H}^+ // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	$E_{0,1}^{\circ} = +0,34 \text{ V}$
(2)	$\text{Pt, H}_2 / \text{H}^+ // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	$E_{0,2}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$
(1-2)	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$	$E_{\circ}^{\circ} = +1,10 \text{ V}$

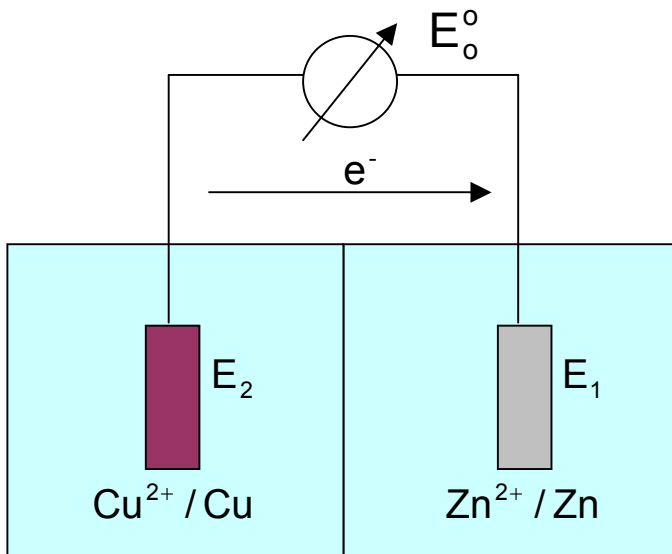


$$\Delta G^{\circ} = -2FE_{\circ}^{\circ} < 0$$

Galvanisches Element

Umkehrung des Daniell-Elements

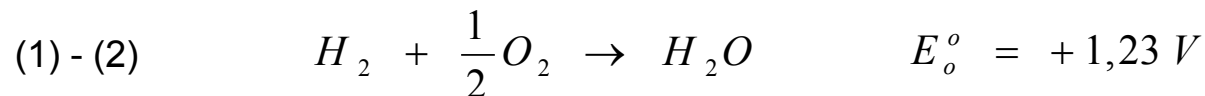
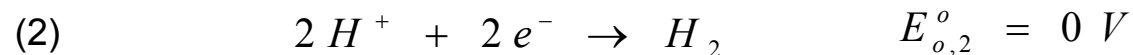
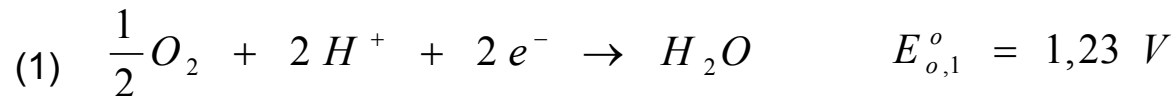
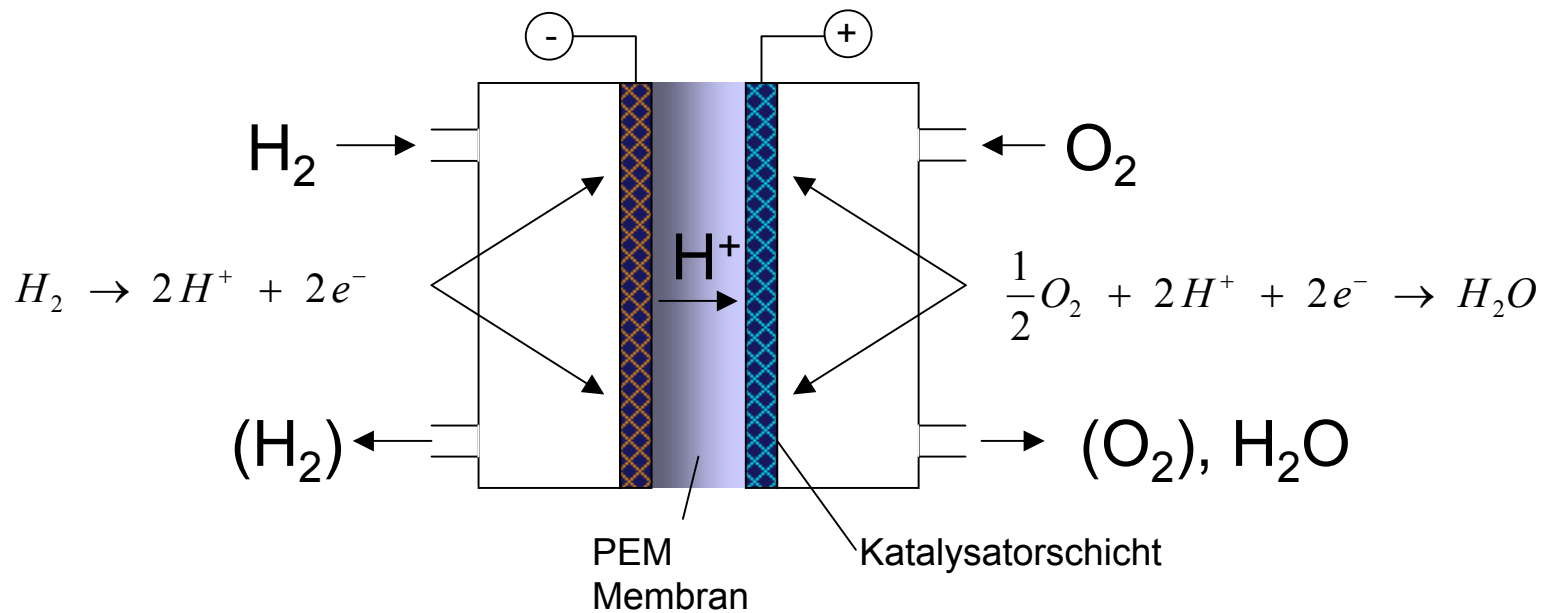
	Halbzellen	Halbzellenreaktionen	Standardpotentiale
(1)	Pt, H ₂ / H ⁺ // Zn ²⁺ / Zn	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	$E_{0,2}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$
(2)	Pt, H ₂ / H ⁺ // Cu ²⁺ / Cu	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	$E_{0,1}^{\circ} = +0,34 \text{ V}$
(1-2)	Cu / Cu ²⁺ // Zn ²⁺ / Zn	$Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$	$E_{0}^{\circ} = -1,10 \text{ V}$



$$\Delta G^{\circ} = -2FE_{0}^{\circ} > 0$$

Elektrolyse

H₂/O₂ – Brennstoffzelle (Polyelektrolyt - Membran PEM)



$$\Delta G^{\circ} = -2FE_o^{\circ} < 0$$

Zellspannung aus thermodynamischen Daten

$$E_o = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^\circ + \sum_i v_i RT \ln a_i \quad (T, p = \text{const.})$$

$$E_o^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

$$E_o = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \sum_i v_i \ln a_i$$

Freie Standard-Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G^\circ$$

Standardpotential

$$E_o = E_o^\circ - \frac{RT}{nF} \sum_i v_i \ln a_i$$

Beispiel: Chlor-Wasserstoffelement: $H_2 + Cl_2 + 2H_2O = 2H_3O^+ + 2Cl^-$

Bruttoreaktionswertigkeit $n=2$, $a_{H_2O}=1$

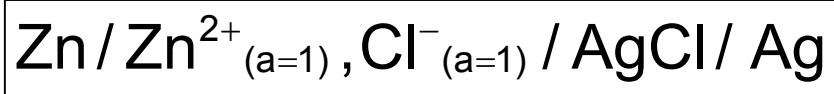
$$E_o = E_o^\circ + \frac{RT}{2F} \sum_i \ln p_{H_2} p_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} a_{Cl^-}$$

Wie kann man das Standardpotential E_o° berechnen?

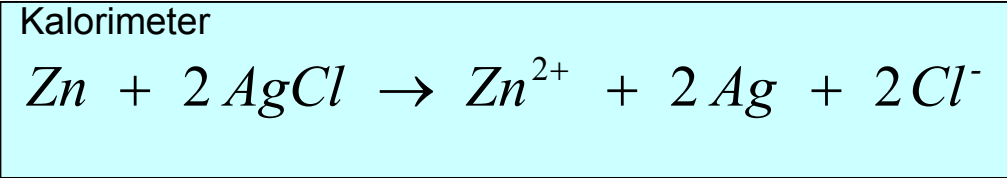
Gibbs-Hemholtz-Gleichung

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

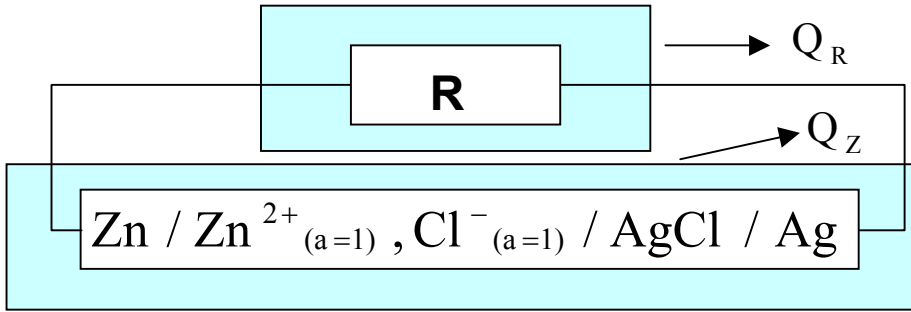
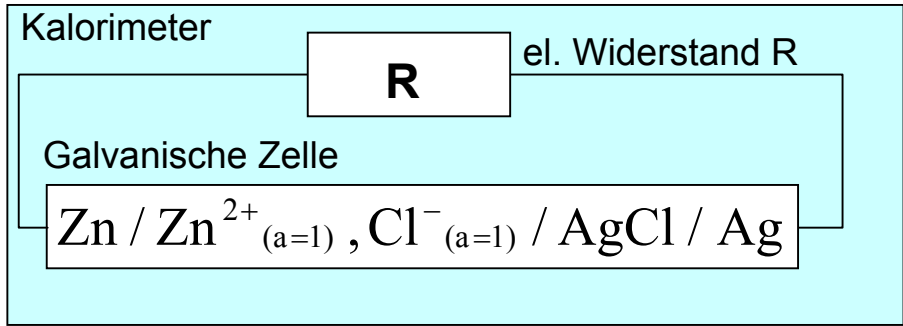
Galvanische Zelle



Bruttoreaktion:



$\Delta H^{\circ} = -233 \text{ kJ mol}^{-1}$
Wärmetönung der chem.Reaktion



$$\Delta H^{\circ} = -233 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T \Delta S^{\circ} = \lim_{R \rightarrow \infty} Q_Z = -43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = Q_R + Q_Z \quad (\text{Wärmemengen})$$

$$\Delta G^{\circ} = \lim_{R \rightarrow \infty} Q_R = -190 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quasi reversibler Versuchsführung



Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Standard-Reaktionsenthalpie (Standard-Bildungswärme, negativ gerechnete Wärmetönung) in kJ/mol bei 25°C und 1013,25 mbar

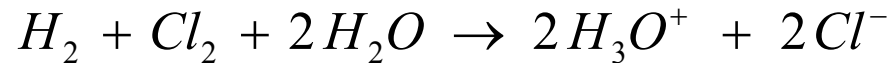
$$\Delta H^\circ = \sum_i (v_{i,E} \Delta H_{i,E}^\circ - v_{i,A} \Delta H_{i,A}^\circ)$$

ΔH° Differenz der molaren Standard-Bildungsenthalpien der Endprodukte E und Ausgangsstoffe A der Reaktion.

Standard-Reaktionsentropie:

$$\Delta S^\circ = \sum_i (v_{i,E} S_{i,E}^\circ - v_{i,A} S_{i,A}^\circ)$$

Beispiel:



$$\Delta G^\circ = (2 \Delta H_{H_{aq}^+}^\circ + 2 \Delta H_{Cl_{aq}^-}^\circ - \Delta H_{H_{2,g}}^\circ - \Delta H_{Cl_{2,g}}^\circ) - T(2S_{H_{aq}^+}^\circ + 2S_{Cl_{aq}^-}^\circ - S_{H_{2,g}}^\circ - S_{Cl_{2,g}}^\circ)$$

$$\Delta G^\circ = -262,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

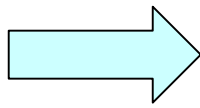
$$E_{O,Cl_2/H_2}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{96487 n} = 1,36 \text{ V}$$

Thermodynamische Daten

Stoff	Zustand	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^{\circ} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
H_2	<i>g</i>	0	130,74
Cl_2	<i>g</i>	0	223,09
H_3O^+	<i>aq</i>	0	0
Cl^-	<i>aq</i>	-167,54	55,13
O_2	<i>g</i>	0	205,25
H_2O	<i>fl</i>	-285,25	70,12
Zn°	<i>f</i>	0	41,65
Zn^{++}	<i>aq</i>	-152,51	-106,54
HCl	<i>g</i>	-92,35	186,79
C	<i>f</i>	0	5,69
CO	<i>g</i>	-110,5	198,0

Temperaturabhängigkeit der Zellspannungen

$$E_o = -\frac{\Delta G}{nF}$$



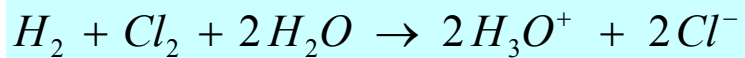
$$\left(\frac{\partial E_o}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_p$$

$$\left(\frac{\partial E_o}{\partial T}\right)_p = +\frac{\Delta S_p}{nF}$$

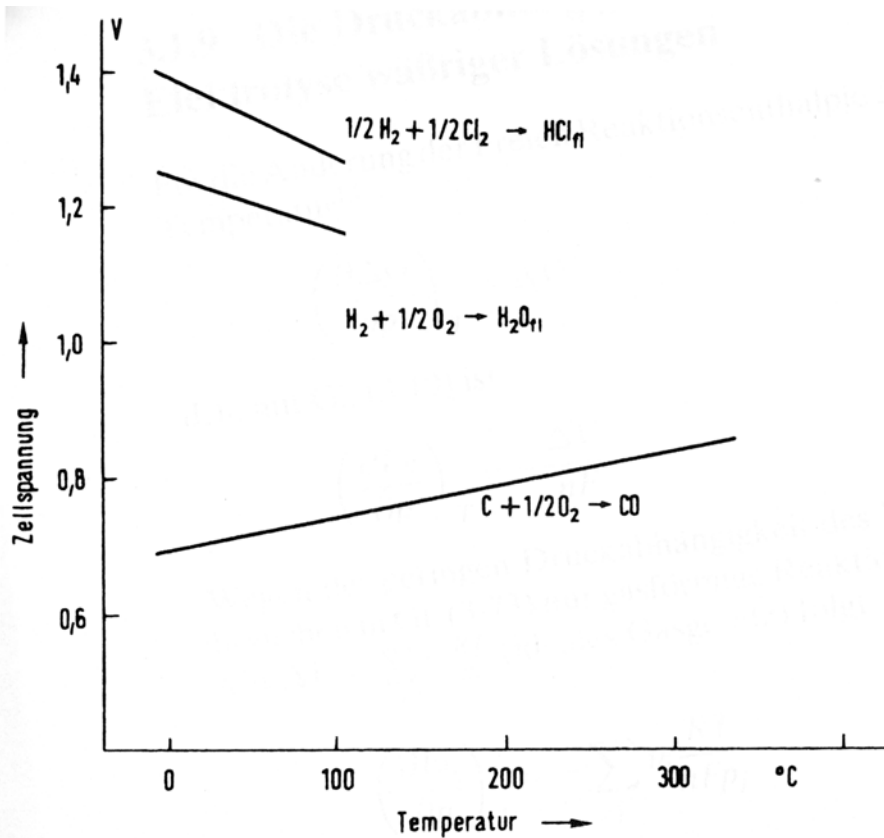
Im allgemeinen nimmt der Ordnungsgrad des Systems bei der Reaktion zu, wenn die Molzahl der gasförmigen Stoffe bei der Reaktion abnimmt. ($\Delta S < 0$) Beispiel Chlor-Wasserstoffelement. Vom System aus betrachtet wird die Wärme $T\Delta S$ an die Umgebung abgegeben. Die Zellspannung nimmt mit der Temperatur ab.



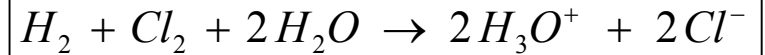
$$\left(\frac{\partial E_o^o}{\partial T}\right)_p = -\frac{2S_{H_{aq}^+}^o + 2S_{Cl_{aq}^-}^o - S_{H_{2,g}}^o - S_{Cl_{2,g}}^o}{2 \cdot 96487} = -1,2 \text{ mV K}^{-1}$$

Nimmt der Ordnungsgrad des Systems jedoch ab, so ist in der Regel $\Delta S > 0$ und die Zellspannung steigt mit der Temperatur an. Beispiel C/CO Brennstoffzelle. Das System nimmt Wärme $T\Delta S$ aus der Umgebung auf.

Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

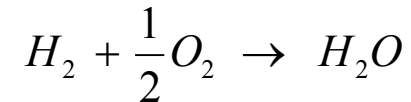


H_2 / Cl_2 - Brennstoffzelle



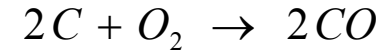
$$\frac{\partial E_o^\circ}{\partial T} = -1,2 mV K^{-1}$$

H_2 / O_2 - Brennstoffzelle



$$\frac{\partial E_o^\circ}{\partial T} = -0,85 mV K^{-1}$$

C / CO - Brennstoffzelle



$$\frac{\partial E_o^\circ}{\partial T} = +0,46 mV K^{-1}$$

Druckabhängigkeit der Zellspannungen

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial E_o}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$$

Wegen der geringen Druckabhängigkeit des Volumens V fester und flüssiger Phasen brauchen nur gasförmige Reaktionsteilnehmer j berücksichtigt werden.

$$\Delta V = \sum_j v_j \frac{RT}{p_j} \quad \text{ideales Gas} \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial E_o}{\partial p}\right)_T = -\sum_j v_j \frac{RT}{nF p_j}$$

$$\text{Integration: } E_o = \text{const.} - \sum_j v_j \frac{RT}{nF} \ln p_j \quad \xrightarrow{T=298\text{ K}} \quad E_o = E_o^\circ - \sum_j v_j \frac{0,059}{n} \log p_j$$

Chlorkwasserstoffelement: $E_o^\circ = 1,36\text{ V}$

$$E_o = E_o^\circ + \frac{1}{2} 0,059 \cdot \log p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}$$

Eine Erhöhung des Drucks beider Gase von 1 bar auf 10 bar bewirkt eine Erhöhung der Zellspannung um $\frac{1}{2} 0,059 \cdot \log 10^2 = 0,059\text{ V}$

Thermodynamischer Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\text{maximale elektrische Arbeit}}{\text{Reaktionsenthalpie}} = \frac{-nFE_o}{\Delta H}$$

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

$$\eta_{\text{th}} < 1 \quad \text{wenn} \quad T\Delta S < 0 \quad (\Delta G, \Delta H < 0)$$

$$\eta_{\text{th}} > 1 \quad \text{wenn} \quad T\Delta S > 0$$

$T\Delta S < 0$ wird in der Zelle als Wärme frei.

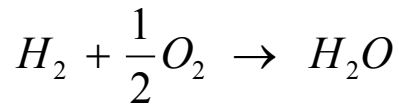
$T\Delta S > 0$ wird als Wärme aus der Umgebung aufgenommen !!!

Thermodynamischer Wirkungsgrad

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE_o}{-nFE_o^H} = \frac{E_o}{E_o^H}$$

Def.: $E_o^H = -\frac{\Delta H}{nF}$ *Thermoneutralspannung* (Obere Heizwert-Spannung)

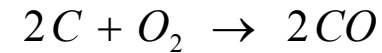
H₂/O₂ Brennstoffzelle



$$E_o^o = 1,23V, \quad E_o^H = 1,48V$$

$$\eta_{th} = 0,83$$

C / CO Brennstoffzelle

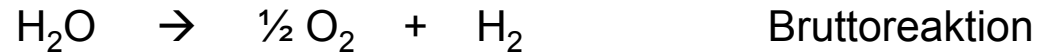
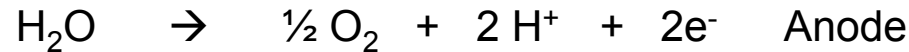


$$E_o^o = 0,711V \quad E_o^H = 0,573V$$

$$\eta_{th} = 1,24$$

Thermoneutralspannung

Wasserelektrolyse:



$$\Delta G_o = \Delta H_o - T \Delta S_o$$

$$\Delta H_o = 285,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T \Delta S_o = 48,7 \text{ kJ mol}^{-1} > 0 \quad (\text{der Umgebung entzogene reversible Wärme, Zelle kühlt sich ab.})$$

$$\Delta G_o = -n F E_o$$

$$\Delta G_o = 236,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zersetzungsspannung

$$E_o = -1.23 \text{ V} \quad (T = 298 \text{ K}, n = 2)$$

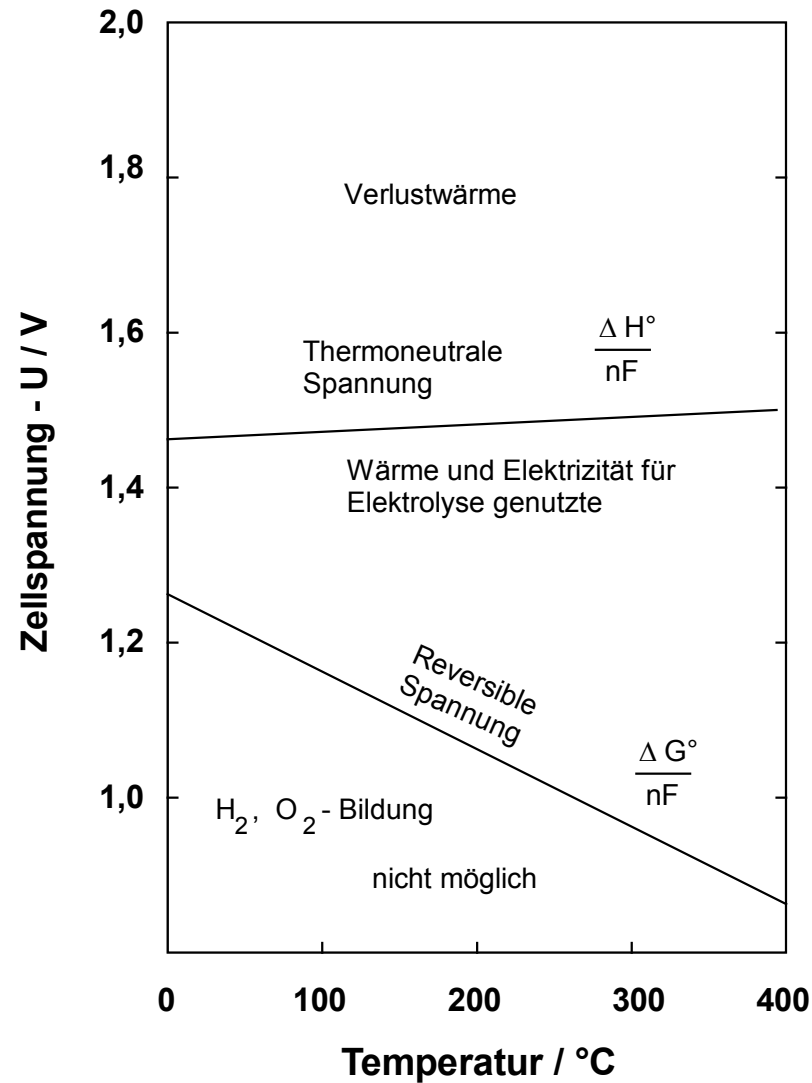
$$\Delta H_o = \Delta G_o + T \Delta S_o$$

$$\Delta H_o = -n F E^H_o$$

Thermoneutralspannung

$$E^H_o = -1,48 \text{ V}$$

Beim Betrieb der Zelle mit erhöhter Zellspannung E^H_o wird die Verlustwärme $T \Delta S_o$ durch die entstehende Joulesche Wärme gerade kompensiert.

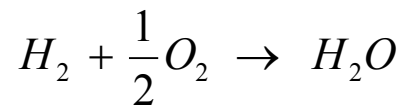
Wasserelektrolyse

Lastwirkungsgrad

$$\eta_L = \frac{\text{elektrische Arbeit der Zelle unter Last}}{\text{Reaktionsenthalpie}} = \frac{-n F E_{\text{Kl}}(i)}{-n F E_o^H}$$

$$\eta_L = \frac{-n F E_{\text{Kl}}(i)}{-n F E_o^H} = \frac{-n F (E_o - \sum |\eta(i)|)}{-n F E_o^H} = \frac{\Delta G + n F \sum |\eta(i)|}{\Delta H}$$

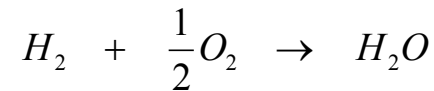
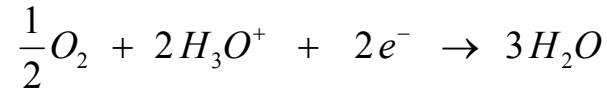
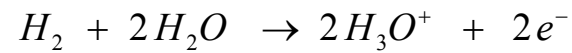
$$\eta_L = \frac{E_{\text{Kl}}(i)}{E_o^H}$$



$$E_{\text{Kl}}(i) = 0,9V, \quad E_o^H = 1,48V$$

$$\eta_L = 0,61$$

Beispiel: H_2/O_2 - Brennstoffzelle



$$\Delta G^o = (\Delta H_{H_2O_{fl}}^o - \Delta H_{H_{2,g}}^o - \frac{1}{2}\Delta H_{O_{2,g}}^o) - T(S_{H_2O_{fl}}^o - S_{H_{2,g}}^o - \frac{1}{2}S_{O_{2,g}}^o)$$

$$\Delta G^o = (-285.250 - 0 - 0) - 298 \cdot (70,12 - 130,74 - \frac{1}{2}205,25)$$

$$\Delta G^o = -236.603 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_o^o = -\frac{-236.603}{2F} = 1,226 \text{ V}$$

H₂/O₂ - Brennstoffzelle

$$E_o^H = -\frac{\Delta H^o}{nF} \quad (\text{obere Heizwertspannung oder Thermoneutralspannung})$$

$$\Delta H^o = -285,25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_o^H = -\frac{\Delta H^o}{nF} = 1,478 \text{ V}$$

$$\Delta S^o = (S_{H_2O_{fl}}^o - S_{H_{2,g}}^o - \frac{1}{2}S_{O_{2,g}}^o) = (70,12 - 130,74 - \frac{1}{2}205,25) = -163,245 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Thermodynamischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nF E_o}{-nF E_o^H} = \frac{E_o}{E_o^H} \quad \eta_{th} = 0,83$$

Temperaturkoeffizient:

$$\left(\frac{\partial E_o}{\partial T} \right)_p = + \frac{\Delta S^o}{nF} = -0,845 \text{ mV K}^{-1}$$

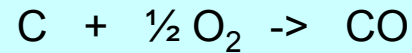
Beispiel kalte Verbrennung von Kohle: $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$

$$\Delta G^{\circ} = (\Delta H_{CO_g}^{\circ} - \Delta H_{C_f}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta H_{O_{2,g}}^{\circ}) - T(S_{CO_g}^{\circ} - S_{C_f}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{O_{2,g}}^{\circ})$$

$$\Delta G^{\circ} = (-110.500 - 0 - 0) - 298 \cdot (198 - 5,69 - \frac{1}{2} 205,25)$$

$$\Delta G^{\circ} = -137.253 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_o^{\circ} = -\frac{-137.253}{2F} = 0,711 \text{ V}$$



$$E_o^H = -\frac{\Delta H^o}{nF} \quad \text{Obere Heizwert- oder Thermoneutralspannung}$$

$$\Delta H^o = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_o^H = -\frac{\Delta H^o}{nF} = 0,573 \text{ V}$$

$$\Delta S^o = (S_{\text{CO}_g}^o - S_{\text{C}_f}^o - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2,g}^o)$$

$$(198 - 5,69 - \frac{1}{2} 205,25) = 89,775 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Thermodynamischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nF E_o}{-nF E_o^H} = \frac{E_o}{E_o^H}$$

$$\eta_{th} = 1,24$$

Temperaturkoeffizient:

$$\left(\frac{\partial E_o}{\partial T} \right)_p = + \frac{\Delta S^o}{nF}$$

$$= 0,46 \text{ mV K}^{-1}$$

Elektroden zweiter Art

Metallelektroden, bei denen die potentialbestimmende Metallionenaktivität $a_{Me^{z+}}$ der Lösungsphase im Gleichgewicht mit einer zweiten festen Phase (schwerlösliches Salz des Elektrodenmetalls als Bodenkörper) steht. Dann wird $a_{Me^{z+}}$ und damit das Gleichgewichtspotential der Elektrode durch das Löslichkeitsprodukt K_a des Bodenkörpers bestimmt.

Beispiel: Ag – Elektrode $Ag = Ag^+ + e^-$ $E_o^{Ag/Ag^+} = E_{oo}^{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow \quad K_a^{AgCl} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} \quad a_{Ag^+} = \frac{K_a^{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

$$E_o^{Ag/AgCl/Cl^-} = E_{oo}^{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln K_a^{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E_{oo}^{Ag/Ag^+} = 0,7996 \text{ V NHE}$$

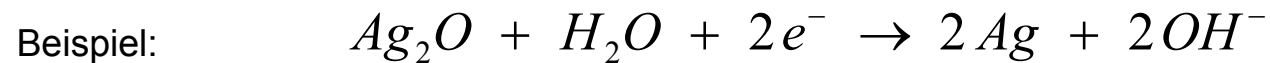
$$K_a^{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$E_{oo}^{Ag/AgCl/Cl^-} = +0,2224 \text{ V NHE}$$

$$E_o^{Ag/AgCl/Cl^-} = E_{oo}^{Ag/AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

pH-Abhängigkeit von Oxidelektroden

Das Gleichgewichtspotential von Oxidelektroden weist in der Regel eine pH-Abhängigkeit von 0,059 mV/pH auf (bei T=298K)



$$E_o = E_o^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag_2O} a_{H_2O}}{a_{Ag}^2 a_{OH^-}^2}$$

Standardpotential:

$$E_o^\circ = +0,345V$$

Aktivität kondensierter reiner Phasen $a = 1$

$$E_o = E_o^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

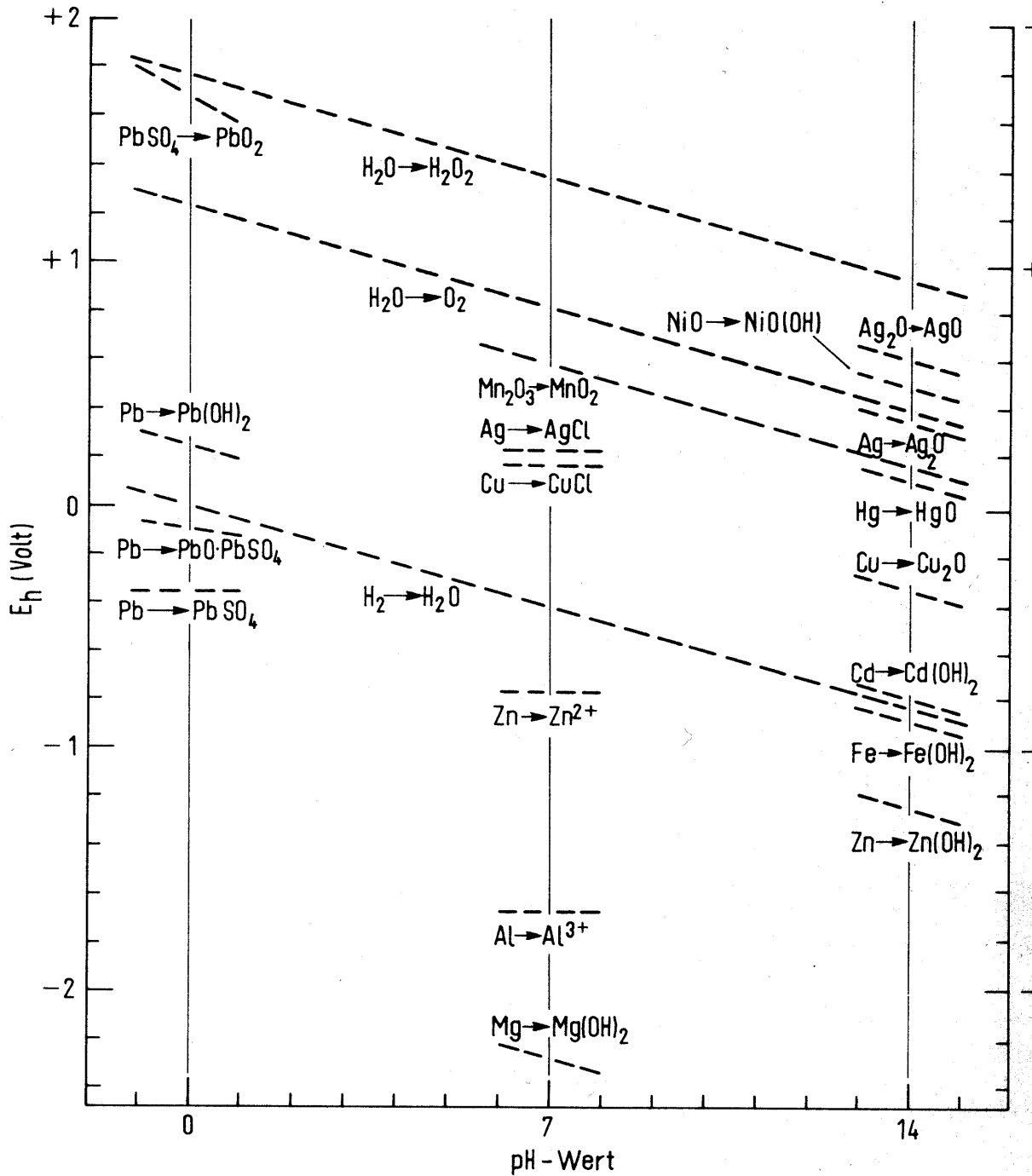
Ionenprodukt des Wassers:

$$a_{OH^-} a_{H^+} = 10^{-14}$$

$$E_o = E_o^\circ + 14 \cdot 0,059 V - pH \cdot 0,059 V$$

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$\log a_{OH^-} = -14 + pH$$



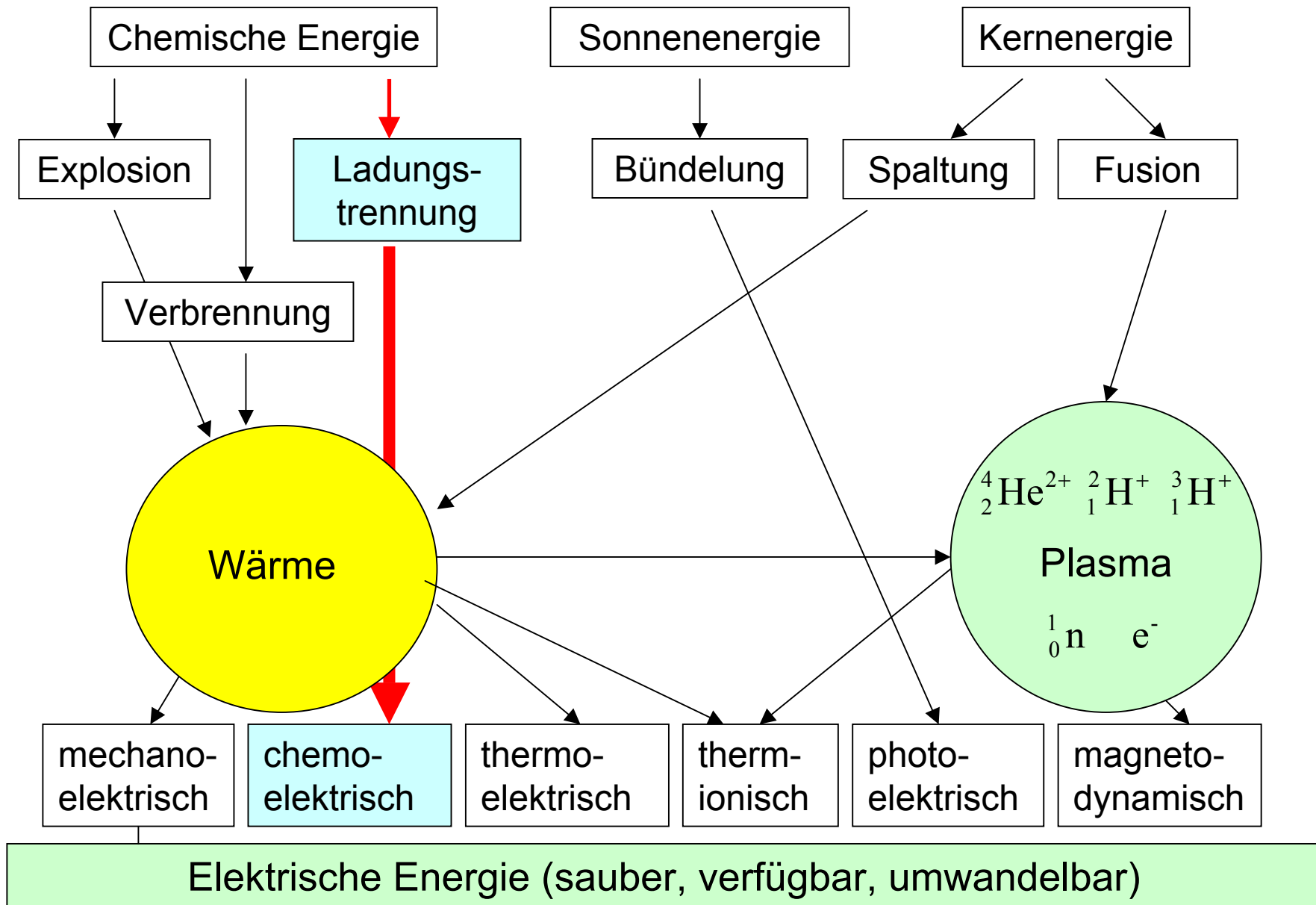
pH-Abhängigkeit von Oxidelektroden und anderen Halbzellenreaktionen



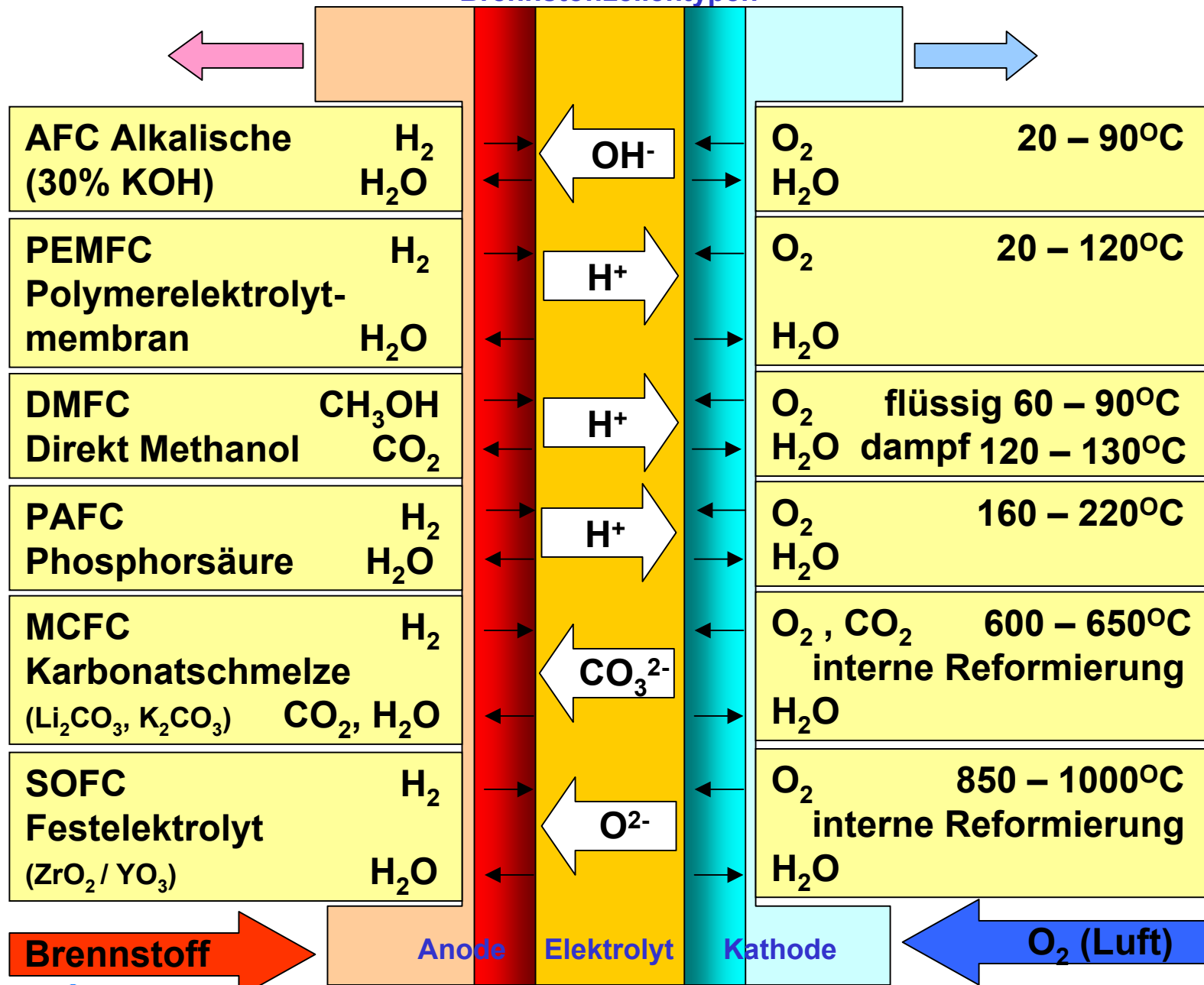
Elektrochemische Energieumwandlung

Brennstoffzellen

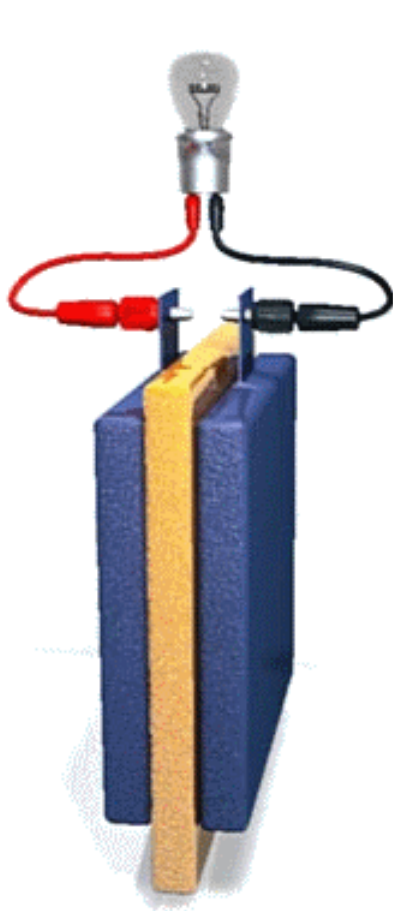




Brennstoffzellentypen

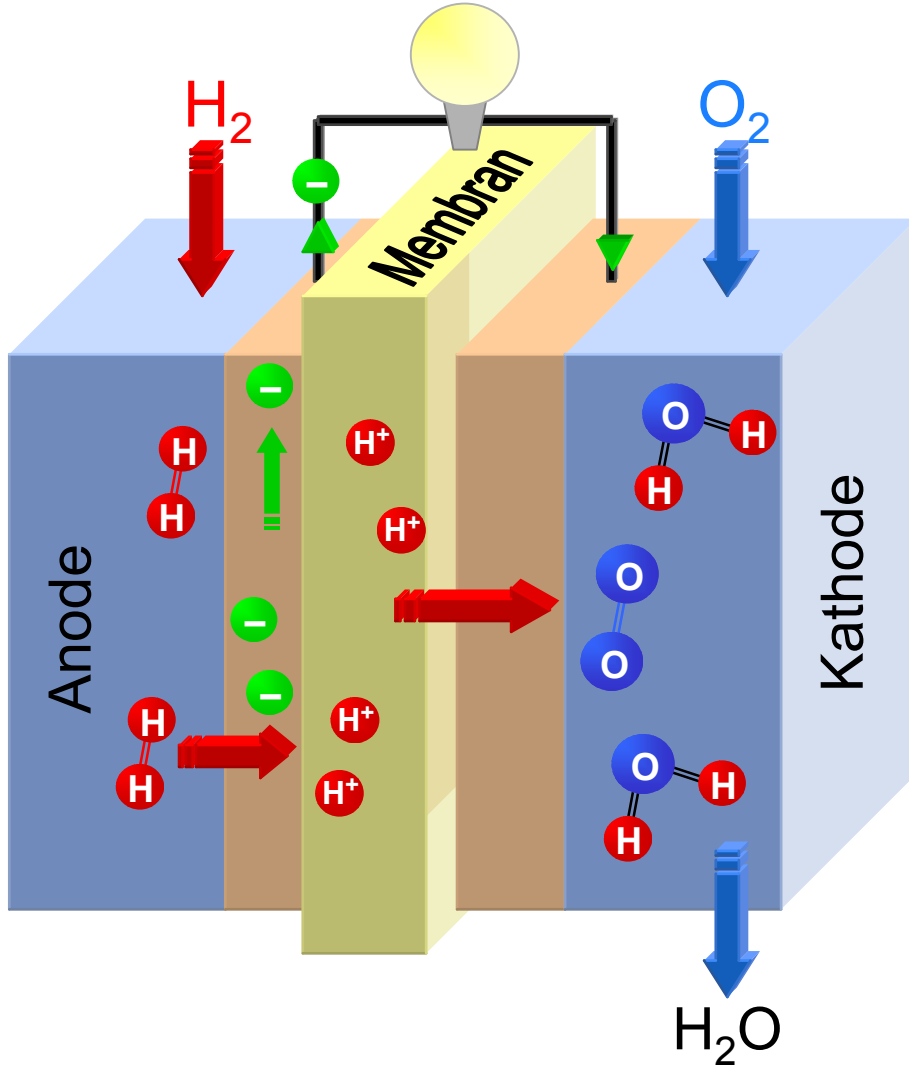


PEM-Brennstoffzelle



www.h-tec.com

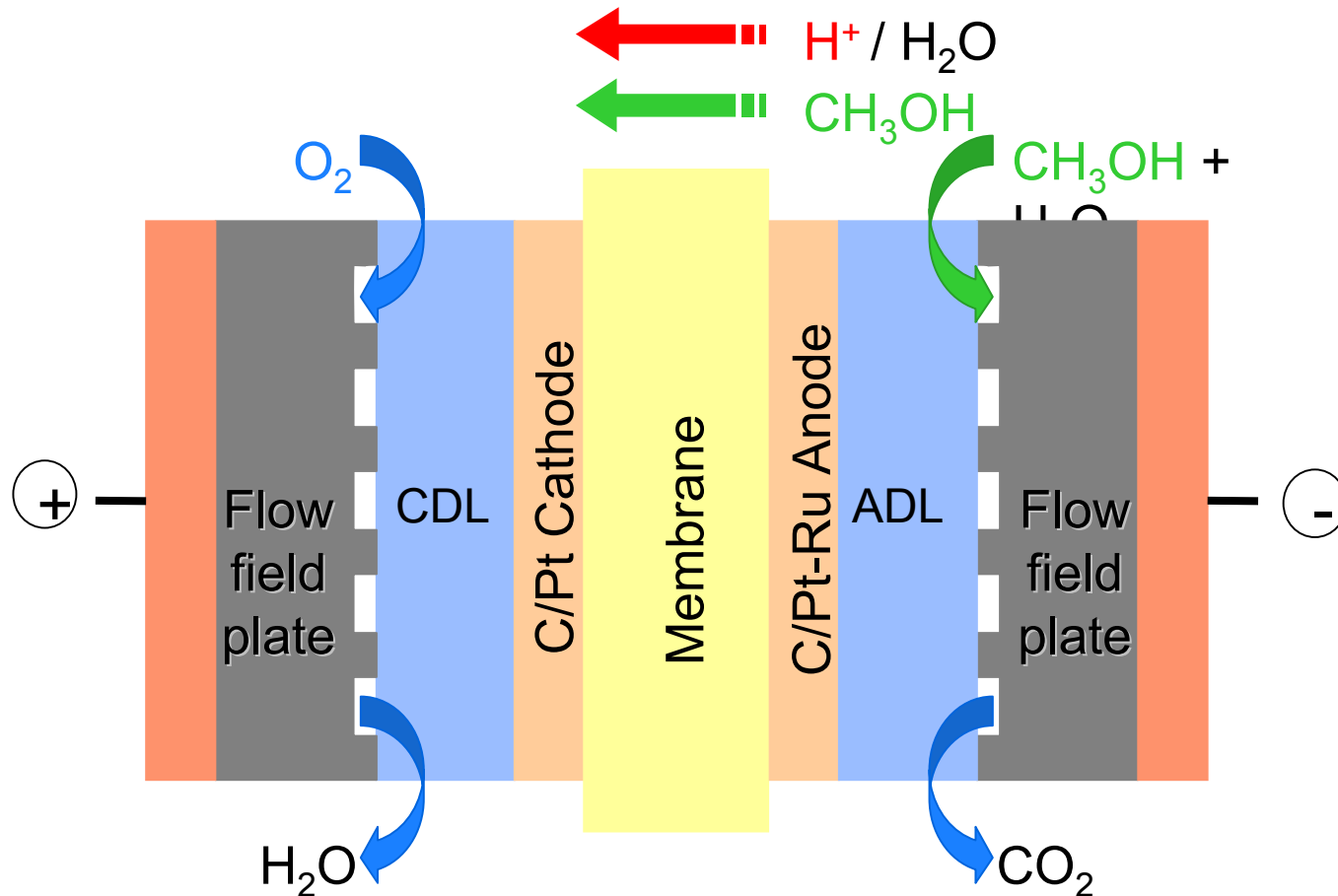




DMFC Direct Methanol Brennstoffzelle

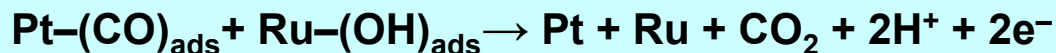
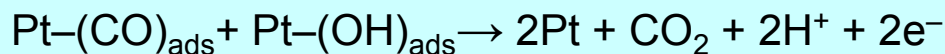
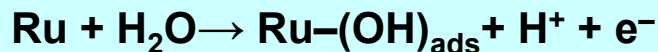
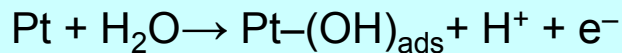
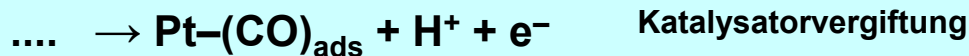
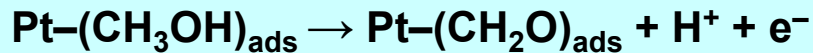
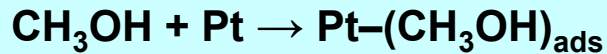
Die **DMFC** ist die einzig Zelle, die nicht Wasserstoff sondern direkt Methanol einsetzt.

Auf Reformer kann verzichtet werden, da die Zelle selbst Methanol in Protonen, freie Elektronen und CO_2 umwandelt. Als Elektrolyt wird auch eine PEM-Membran eingesetzt.



CO-Vergiftung des Katalysators bei DMFC

Mechanismus (vereinfacht)



DMFC portable Anwendungen

Die Medion Energy Docking Station powered by Smart Fuel Cell wurde auf der CeBIT 2003 der Öffentlichkeit vorgestellt



<http://www.smartfuelcell.de/presse/>

Der Marathon-Koffer von CONSEL - powered by Smart Fuel Cell



PAFC Phosphorsaure Brennstoffzelle

Die **Phosphorsaure Brennstoffzelle - PAFC**, ist der am weitesten entwickelte Brennstoffzellentyp und hat die größte technologische und wirtschaftliche Reife erlangt.

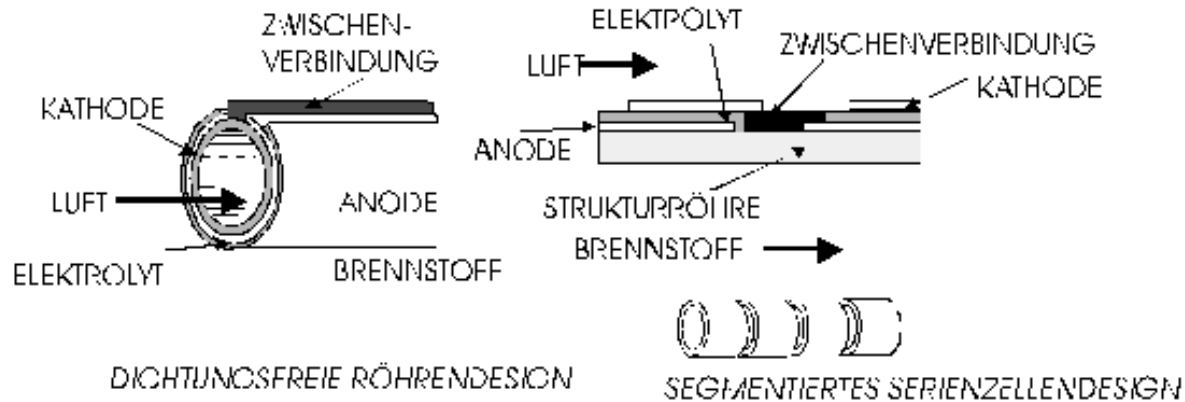
Auf Grund ihrer hohen Betriebstemperatur ist sie ideal für den Einsatz in Blockheizkraftwerken. Sie arbeitet mit hoch konzentrierter Phosphorsäure als Katalysator, die in eine Gelmatrix eingebunden ist.

Als Reduktgase benötigt die PAFC Luftsauerstoff und Wasserstoff. Nachteilig ist, das bei Temperaturen unter 42°C die Phosphorsäure irreversibel auskristallisiert. Die Brennstoffzelle wird damit unbrauchbar.

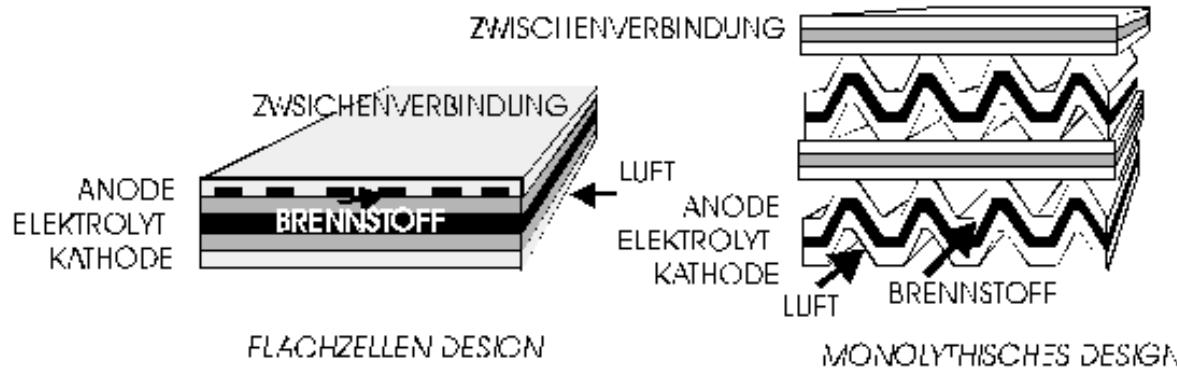


SOFC Oxidkeramische Brennstoffzelle

Die **Oxidkeramische Brennstoffzelle - SOFC** arbeitet mit Luftsauerstoff und Wasserstoff. Ihre Betriebstemperatur liegt im Bereich 800...1000°C. Die hohe Temperatur erlaubt eine zellinterne Teilreformierung von Erdgas zu Wasserstoff. Der Aufwand für die Wasserstofferzeugung sinkt damit erheblich. Die SOFC wird nicht nur in Platten- sondern auch in Röhrenform hergestellt. Kathode, Elektrolyt und Anode sind auf der Innenseite eines Keramikrohres aufgebracht. Das Brenngas wird durch das Rohr geleitet, der Luftsauerstoff an der Außenseite. Ihr Einsatzgebiet ist die dezentral Energieversorgung mit Leistungen ab 100 kW.



enform

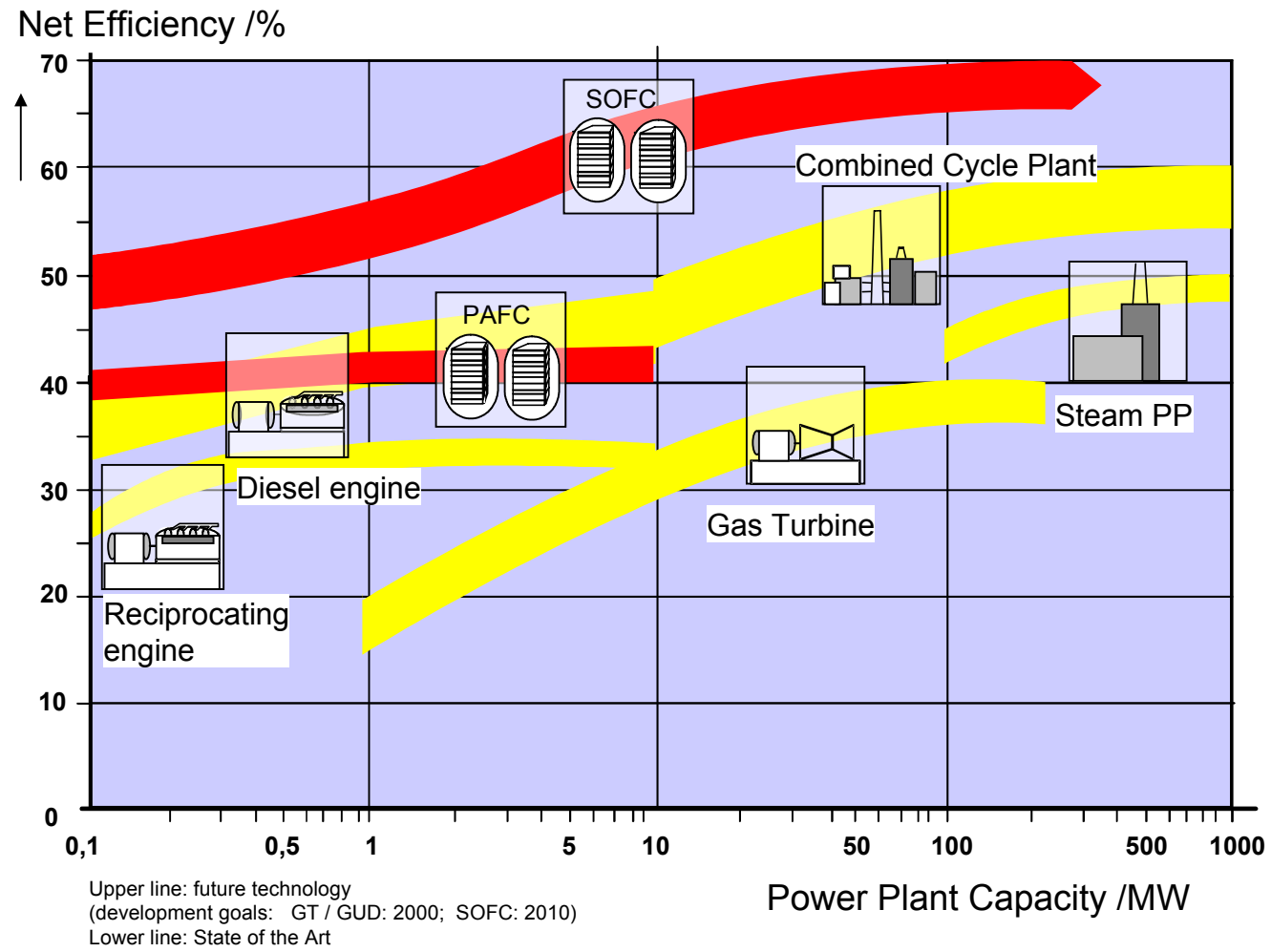


Elektrischer Wirkungsgrad verschiedener Kraftwerkstypen

Elektrische Wirkungsgrade verschiedener Kraftwerkstypen

BZ im Erdgasbetrieb:

- PAFC: externe Reformierung
- SOFC, MCFC: interne Reformierung



Quelle: Siemens AG, KWU G11
Ref C /Lz

