

对“燃料电池物理及化学性能的有限时间热力学分析法”的讨论*

严子浚

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

关键词: 燃料电池; 有限时间热力学; 不可逆性

中图分类号: O64.811 文献标识码: A

近期在本刊发表的“燃料电池物理及化学性能的有限时间热力学分析法”一文^[1], 将近20多年来新发展的有限时间热力学理论用于化学过程的研究, 是很有意义的, 特别是在研究中考虑了化学反应不可逆性和传热不可逆性, 更值得提倡和重视。但文献[1]的结果是不正确的, 主要对系统和有关环境的总熵产生率计算有问题, 概念上有错误。

文献[1]所导出的最主要的两个结果: 电池的最大输出功率和最大效率, 分别为(见文献[1]中的式(15)和(16)):

$$P_{\max} = k_e' i A \left[2 \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \Delta h - \frac{T}{T_0} \Delta g \right] \quad (1)$$

$$\eta_{\max} = \frac{T \Delta g}{T_0 \Delta h} - 2 \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (2)$$

其中, T 和 T_0 分别为电池系统和外界环境的温度; h 和 g 分别为摩尔焓和摩尔吉布斯函数; i 为电流密度; A 为极板面积; 而 $k_e' i A$ 是用物质摩尔数变化率表示的化学反应速率 v ^[1]。容易看出, 式(1)和(2)是不正确的。因为, 若只考虑化学反应的不可逆性, 而忽略热阻的影响, 则不存在系统与外界的传热不可逆性, 而有 $T = T_0$, 从而式(1)和(2)可简化为:

$$P_{\max} = -k_e' i A \Delta g \quad (3)$$

$$\eta_{\max} = \Delta g / \Delta h \quad (4)$$

式(4)与由经典热力学导得的可逆电池的效率表达式^[2]完全一致, 从而它未能刻画出电池中由化学反应不可逆性所导致的损耗。可见, 式(2)并非文献[1]所考虑的具有化学反应不可逆性和传热不可逆性的电池的效率表达式。

另一方面, 若设化学反应不可逆性可忽略, 而仅有电池系统与外界环境的传热不可逆性, 则可容易求得此时电池的最大输出功率和效率分别为:

$$P_{\max} = -k_e' i A \left[\Delta g + (\Delta g - \Delta h) \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (5)$$

* 国家自然科学基金资助项目(59976033)。

收稿日期: 2000-10-27。

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta g}{\Delta h} + \left(\frac{\Delta g}{\Delta h} - 1 \right) \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (6)$$

对于实际燃料电池,一般有 $-\Delta g > -\Delta h$, 故需 $T_0 < T$, 反应才可能在传热不可逆性下进行(若 $-\Delta g < -\Delta h$, 则需 $T_0 > T$, 反应才可能在传热不可逆下进行), 从而式(5)和(6)的第二项表示了电池中存在传热不可逆性所导致的输出功率和效率的下降。式(1)和(2)分别不同于式(5)和(6), 所以式(1)和(2)也不能表示仅存在传热不可逆性的电池的输出功率和效率。既然式(1)和(2)既不能反映出电池中所存在的化学反应不可逆性, 又不能作为仅有传热不可逆性的电池的输出功率和效率的表达式, 自然是两个错误的表达式, 根本不可能“为同类能量转换装置实际性能的研究与其评价以及电化学反应速率的测定从理论上提供一种新的有效方法^[1]”。

文献[1]所导出的上述错误结果的原因也很明显, 主要对系统和有关环境的最小总熵产生率的计算有问题, 误把化学反应不可逆性引起的系统和有关环境的熵产生率写成 $\frac{\Delta \dot{H}}{T} - \frac{\Delta \dot{H}}{T_0}$, 结果导出了错误的总熵产生率 \dot{S}_{tot} 的表达式(见文献[1]中的式(11)):

$$\dot{S}_{\text{tot}} = \left(\frac{\Delta \dot{H}}{T} - \frac{\Delta \dot{H}}{T_0} \right) + \left(\frac{\dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \right) \quad (7)$$

其中, $\Delta \dot{H} = k_i \dot{A} \Delta h$, $\dot{Q} = T \Delta \dot{S}$ 为体系的吸热率, 负值时表示放热率, 而 $\Delta \dot{S}$ 为体系的熵增率。实际上, 根据恒温条件下的热力学基本关系

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (8)$$

可得当电池中化学反应完全不可逆而没有对外界做功时(相当于电池短路), $-\Delta G$ 全部损耗掉, 电池系统与其有关环境的总熵产生率为:

$$\dot{S}_{\text{tot}} = -\frac{\Delta \dot{G}}{T_0} + \left(\frac{\dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \right) \quad (9)$$

实际电池中的化学反应并非完全不可逆的, 而是出现某种程度的不可逆性。因而实际电池工作时, 只有部分 $-\Delta G$ 损耗掉。现设不可避免的最小损耗部分为 $-\gamma \Delta G$, 则电池所能做出的最大功为 $-(1-\gamma)\Delta G$, 系统和有关环境的最小总熵产生率为:

$$\dot{S}_{\text{tot}} = -\frac{\gamma \Delta \dot{G}}{T_0} + \left(\frac{\dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \right) \quad (10)$$

其中, γ 可称为不可逆度, 满足 $0 < \gamma < 1$, 表示电池中化学反应的不可逆程度。若化学反应为可逆的, 则 $\gamma = 0$, 式(10)简化为:

$$\dot{S}_{\text{tot}} = \frac{\dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \quad (11)$$

这时只有系统与外界的传热不可逆性所导致的熵产生。若 $\gamma = 1$, 则 $-\Delta G$ 全部损耗掉, 电池就不可能对外界做出功。

由式(9)~(11)可清楚地看到, 式(7)是不正确的, 电池中化学反应不可逆性所引起的系统和有关环境的最小熵产生率应由 $-\frac{\gamma \Delta \dot{G}}{T_0}$ 所表示, 而非 $\frac{\Delta \dot{H}}{T} - \frac{\Delta \dot{H}}{T_0}$ 。实际上, $\frac{\Delta \dot{H}}{T} - \frac{\Delta \dot{H}}{T_0}$ 并不能表示化学反应不可逆性的最小熵产生是很明显的, 因为它不能反映出化学反应的不可逆程度。例如, 当电池进行可逆化学反应时, 化学反应的熵产生应为零, 但 $\frac{\Delta \dot{H}}{T} - \frac{\Delta \dot{H}}{T_0}$ 并不一定

等于零,而当 $T \neq T_0$ 时,它就不等于零。文献[1]由于误把 $\frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta H}{T_0}$ 视为化学反应不可逆性所导致的最小熵产生率,从而导出了不正确的结果。

据上分析,含有化学反应不可逆性和传热不可逆性的电池,系统和有关环境的最小总熵产生率应由式(10)所表示。由此可得电池的最大输出功率和效率分别为:

$$P_{\max} = -\Delta G - T_0 S_{\text{tot}}$$

$$= -k_e' i A \left[(1 - \gamma) \Delta g + (\Delta g - \Delta h) \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (12)$$

$$\eta_{\max} = (1 - \gamma) \frac{\Delta g}{\Delta h} + \left(\frac{\Delta g}{\Delta h} - 1 \right) \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (13)$$

而文献[1]的有关结果是不正确的。

当热阻的影响可忽略而 $T = T_0$ 时,式(12)和(13)可简化为:

$$P_{\max} = -k_e' i A (1 - \gamma) \Delta g \quad (14)$$

$$\eta_{\max} = (1 - \gamma) \Delta g / \Delta h \quad (15)$$

当化学反应为可逆时, $\gamma = 0$, 式(12)和(13)分别转化为式(5)和(6)。而当 $T = T_0$ 且化学反应为可逆时,式(12)和(13)分别转化为式(3)和(4)。这些正是所应有的结果。还值得指出,当化学反应接近于可逆时,化学反应的速率 v 一般比较小,而根据 $v = k_e' i A$, 电流密度 i 就比较小,再由式(3),这时输出功率也比较小。所以实际电池中的化学反应总是不可逆的,但不可逆度 γ 又是小于1的,否则电池将无法对外做功。

参 考 文 献

- [1] Yuan Duqi (袁都奇). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, 12: 63
 [2] Holman J.P. *Thermodynamics* (热力学), Cao Liming (曹黎明), 等译, Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1986: 441

Comment on: The Analytical Method of Finite Time Thermodynamics about the Physical and the Chemical Performances of the Full Cell*

Yan Zijun

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract It is pointed out that the main results in the reference [1] are incorrect, and the reasons for the errors are analysed. Moreover, the correct results are given.

Key words Full cell, Finite time thermodynamics, Irreversibility

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (59976033).