

## 关于“对‘燃料电池物理及化学性能的有限时间热力学分析方法’的讨论”答复\*

袁都奇

(宝鸡文理学院物理系, 应用物理研究所, 宝鸡 721007)

关键词: 电池; 不可逆性; 总熵产生率; 有限时间热力学

中图分类号: O414.1, O64.811

文献标识码: A

把有限时间热力学理论用于化学过程的研究, 将会得到一系列新的结论, 开展这方面的研究是很有意义的。文献[1]以燃料电池为例, 在同时考虑化学反应及传热不可逆性的情况下, 研究了燃料电池的性能界限, 文献[2]指出了文献[1]计算化学反应及传热不可逆性而引起系统与有关环境的总熵产生率的错误以及由此而导致的结论所存在的问题, 并进行了富有启发性的分析与讨论。但文献[2]对于系统与有关环境的总熵产生率的计算也是不正确的, 由此得到的其它结论自然不能成立。本文将就此情况下系统与有关环境的总熵产生率的计算再次进行讨论, 并给出电池功率和效率的有限时间热力学性能界限。

在考虑化学反应不可逆性和热阻不可逆性的情况下, 求电池系统的有限时间热力学性能界限, 关键是计算这些不可逆性引起的系统与有关环境的最小总熵产生率。

文献[2]认为, 当电池中化学反应完全不可逆而没有对外做功(即相当电池短路)时,  $-\Delta G$  全部损耗掉, 电池系统与有关环境的总熵产生率为

$$\dot{S}_{\text{tot}} = -\frac{\dot{\Delta G}}{T_0} + \left( \frac{\dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \right) \quad (1)$$

其中,  $G$  为吉布斯函数;  $\dot{Q} = T\dot{\Delta S}$  为体系吸热率;  $T$  为系统温度;  $T_0$  为环境温度, 文献[2]中的(9)式。考虑到实际电池中的化学反应并非完全不可逆时, 引入化学反应不可逆度  $\gamma$ ,  $0 < \gamma < 1$ , 则有实际的最小总熵产生率

$$\dot{S}_{\text{tot}} = -\frac{\gamma\dot{\Delta G}}{T} + \left( \frac{\dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \right) \quad (2)$$

(文献[2]中的(10)式)。实际上, (1)式不能表示完全不可逆时的最小总熵产生率, (2)式也不是部分不可逆时的最小总熵产生率。因为根据可逆情况下电池满足的关系式

$$W_{\text{rev}} = -\Delta G \quad (3)$$

可知, 若完全不可逆时,  $-\Delta G$  被全部损耗掉, 电池对外做功  $W=0$ , 此时电池在有限时间过程中的输出功率必然为零。再根据不可逆情况下电池系统有限时间可用性的具体表示式<sup>[1,2]</sup>

$$P = -\Delta G - T_0 \dot{S}_{\text{tot}} \quad (4)$$

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 2001-04-20。

在输出功率  $P$  为零,即完全不可逆时,有

$$\dot{S}_{\text{tot}} = -\dot{\Delta G}/T_0 \quad (5)$$

所以  $-\frac{\dot{\Delta G}}{T_0}$  及  $-\frac{\gamma\dot{\Delta G}}{T_0}$  分别表示完全不可逆及部分不可逆时系统与有关环境的最小总熵产生率,而并非化学反应不可逆性引起的熵产生率。

下面分析化学反应及传热不可逆性引起系统与有关环境最小总熵产生率的正确表示形式。根据等温条件下的热力学基本关系

$$-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S \quad (6)$$

可知,在输出功率为零的完全不可逆情况下,完全损耗掉的  $-\Delta G$  中包括了两部分,一部分  $T\Delta S = Q$  将以传热不可逆形式而损失;由  $-\Delta H$  表示化学反应过程中化学能的变化可知,另一部分  $-\Delta H$  的损耗为反应完全不可逆时的损耗。所以反应完全不可逆时,在给定条件下由于化学反应不可逆性引起的熵产生率应为

$$\dot{S}_{\text{tot}}' = -\frac{\dot{\Delta H}}{T_0} \quad (7)$$

考虑到实际电池中的化学反应并非完全不可逆,而是出现某种程度的不可逆性时,  $-\Delta H$  只损耗掉一部分,因而引入化学反应的不可逆度  $\gamma$  后,则系统与有关环境的最小总熵产生率可表示为

$$\dot{S}_{\text{tot}} = -\frac{\gamma\dot{\Delta H}}{T_0} + \dot{Q}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (8)$$

根据以上分析可知,文献[1]取  $-\Delta H$  为化学反应的不可逆损耗是对的,问题出在温度因子  $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$  的选取上,  $\frac{\dot{\Delta H}}{T} - \frac{\dot{\Delta H}}{T_0}$  并没有真正反映化学反应在一定不可逆度下的熵产生率。

根据(8)式,结合有限时间可用性的概念,考虑化学反应和传热不可逆性时,电池的最大总功率和效率分别为

$$\begin{aligned} P_{\text{max}} &= -\dot{\Delta G} - T_0 \dot{S}_{\text{tot}} \\ &= -k_e' i A \left[ (\Delta g - \gamma \Delta h) - (\Delta h - \Delta g) \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\eta_{\text{max}} = \frac{\Delta g}{\Delta h} - \gamma - \left( 1 - \frac{\Delta g}{\Delta h} \right) \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (10)$$

式中,  $k_e'$  为常数;  $i$  为电流密度;  $A$  为极板面积;  $k_e' i A$  是用物质摩尔数变化率表示的化学反应速率  $v$ ;  $h, g$  分别为摩尔焓和摩尔吉布斯函数。  $\Delta h, \Delta g$  分别被定义为<sup>[1]</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta h &= \sum_j \nu_j h_j - \sum_i \nu_i h_i, \\ \Delta g &= \sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i \end{aligned}$$

其中,下标  $j$  表示第  $j$  种反应产物;  $i$  表示第  $i$  种反应物。由(9)、(10)两式可知,文献[2]关于最大功率和最大效率的表达式(文献[2]中(12)、(13)式)是不正确的。

若忽略化学反应的不可逆性(即  $\gamma=0$ ),只考虑传热不可逆性时,则电池的最大功率和效率分别为

$$P_{\text{max}} = -k_e' i A \left[ \Delta g - (\Delta h - \Delta g) \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (11)$$

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta g}{\Delta h} - \left(1 - \frac{\Delta g}{\Delta h}\right) \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (12)$$

文献[2]的(5)、(6)式与此是一致的。需要指出的是:文献[2]认为,对于实际燃料电池,一般有  $-\Delta g > -\Delta h$ , 故需  $T_0 < T$  反应才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性下进行,从而以上两式中的第二项表示了电池中存在传热不可逆性时所导致的输出功率和效率的下降。这种解释是不正确的,其原因在于忽视了电池反应中  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H < 0$  的事实。注意到  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H < 0$  (即  $\Delta g < 0$ ,  $\Delta h < 0$ ) 的事实,文献[2]给出的条件  $-\Delta g > -\Delta h$ ,  $T_0 < T$ , 即:  $|\Delta g| > |\Delta h|$ ,  $T_0 < T$ , 这时向外界传热不可逆将导致电池功率和效率的增加,这一结论显然不能成立。对于实际的燃料电池,一般总有  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H < 0$ , 且  $-\Delta G < -\Delta H$ , 即  $\Delta g < 0$ ,  $\Delta h < 0$ , 且  $-\Delta g < -\Delta h$ , 此时电池向外界放热,  $T_0 < T$ , 反应才可能在传热不可逆性下进行。这样,第二项才分别表示传热不可逆性导致电池效率和输出功率的下降。

若忽略传热的不可逆性(即  $T = T_0$ ),只考虑化学反应不可逆性时,由(9)、(10)两式可得此时电池的最大输出功率及效率分别为

$$P_{\max} = -k_e' iA(\Delta g - \gamma \Delta h) \quad (13)$$

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta g}{\Delta h} - \gamma \quad (14)$$

而文献[2]的结果(14)、(15)式与此不同,其结论是不正确的。

为了比较存在化学反应和传热不可逆性时的电池与理想可逆电池的性能,可将(10)式进一步表示为

$$\eta_{\max} = \eta_{\text{rev}} \left[ 1 - \frac{\gamma}{\eta_{\text{rev}}} - \left( \frac{1}{\eta_{\text{rev}}} - 1 \right) \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (15)$$

$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta g}{\Delta h}$  为可逆电池的效率,由此可得

$$\frac{\eta_{\max}}{\eta_{\text{rev}}} = 1 - \frac{\gamma}{\eta_{\text{rev}}} - \left( \frac{1}{\eta_{\text{rev}}} - 1 \right) \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (16)$$

由(16)式可知,测得给定条件下电池的实际最大效率后,还可由此式求出电池反应的不可逆度。

通过本文的比较分析可知,在电池系统中,由于化学反应不可逆性损耗的是  $-\Delta H$  中包括的能量。化学反应及传热不可逆性引起的系统与有关环境的总熵产生率应为

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{int}} &= -\frac{\gamma \Delta \dot{G}}{T} \\ &= -\frac{\gamma \Delta \dot{H}}{T_0} + \left( \frac{\dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T_0} \right) \end{aligned}$$

弄清这一点对应用有限时间热力学理论研究优化化学反应系统的其它各种性能具有重要的借鉴作用。

## 参 考 文 献

- [1] Yuan Duqi (袁都奇). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 63  
[2] Yan Zijun (严子浚). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 378  
[3] 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: 442

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

Yuan Duqi

(*Department of Physics, Baoji College of Arts and Science, Baoji 721007*)

**Abstract** It is discussed that the total entropy production rate and power and efficiency on irreversible condition of electrochemical reaction and heat transfer for a cell, it is pointed that the wrong conclusions in the references [1] and [2]. Moreover, the correct results are given.

**Key words** Cell, Irreversibility, Total entropy production rate, Finite time thermodynamics, Power, Efficiency

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.