

# Εμβάθυνση στη Θερμοδυναμική

Διδάσκων: Γιάννης Γκαραγκούνης

Εαρινό εξάμηνο 2021-22

# Ηλεκτροχημεία - Ιστορία

Luigi & Barbara Galvani (1786)

Alessandro Volta (1799)

W. Nicolson & A. Carlisle (1800)

Humphrey Davy (1807-8)

Michael Faraday

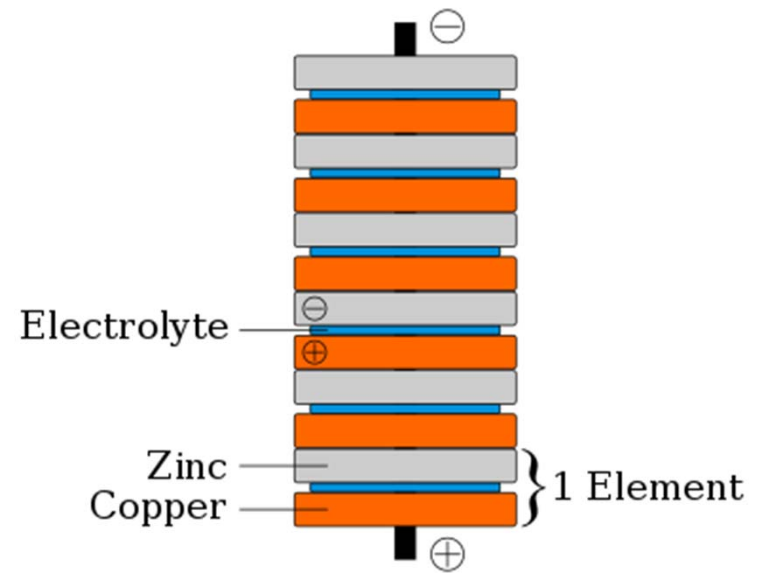
→ Ζωικός ηλεκτρισμός

→ Βολταϊκή στήλη (voltaic pile)

→ Ηλεκτρόλυση νερού

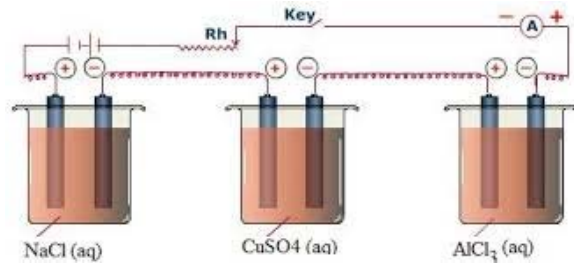
→ Καινούργια χημικά στοιχεία (Na, K, Ca, Mg, Ba, B)

→ Ορολογία, Νόμος του Faraday



## Νόμος του Faraday

$$\begin{array}{l} 1^{\text{ος}} \quad m \propto Q \quad \rightarrow \quad \frac{m}{Q} = Z \\ 2^{\text{ος}} \quad m \propto E \quad \text{όπου} \quad E = \frac{\text{Molar mass}}{\text{Valence}} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1^{\text{ος}} \\ 2^{\text{ος}} \end{array}} \right\} \quad n = \frac{Q}{Fv}$$



$$r_i = \frac{I}{vF}$$

όπου  $F = 96485 \text{ C/mol}$  η σταθερά του Faraday και  
ν ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα του  $i$  (1 για  $\text{H}^+$ , 2 για  $\text{H}_2$ )

# Ηλεκτρολύτες

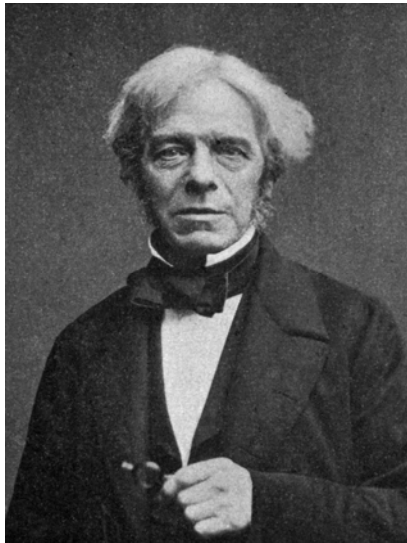
---

## Υγροί ηλεκτρολύτες (χρήσεις)

Παραγωγή/καθαρισμός μετάλλων

Επιμετάλλωση

Βολταϊκή στήλη



## Στερεοί ηλεκτρολύτες

Ιοντική αγωγιμότητα (100x)

Μικρό πάχος

Άγουν συνήθως ένα ιόν ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $F^-$  ή  $Cl^-$ )

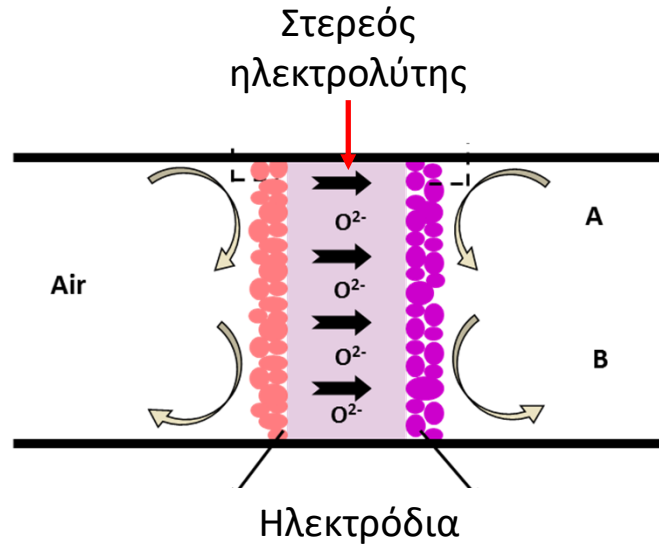


Ιοντικός  
αγωγός  
(2 cm)

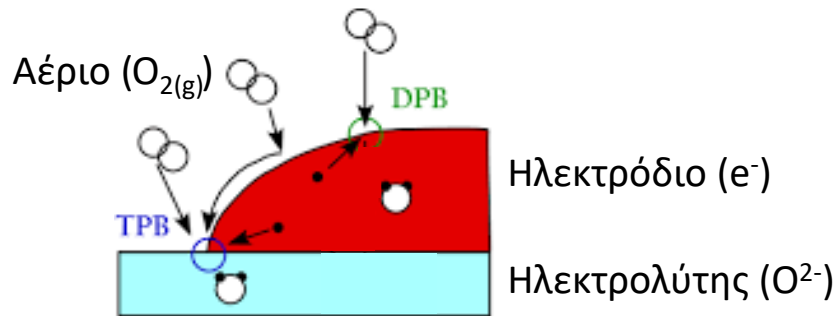


Ηλεκτρονιακός  
αγωγός  
(1 mm)

# Ορολογία



Triple phase boundary = τριφασικό όριο

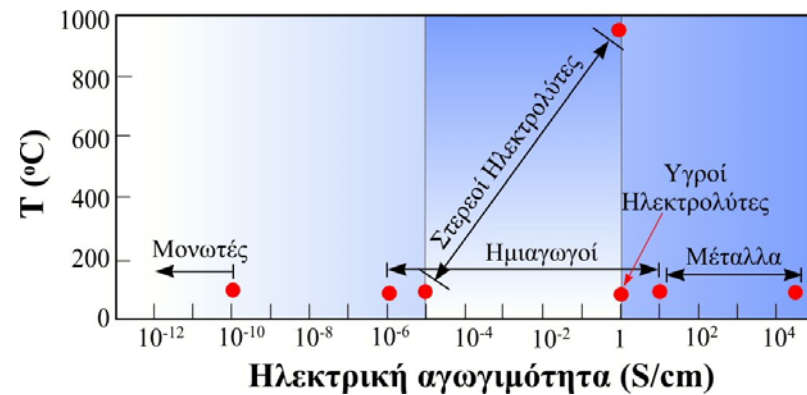


## Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:

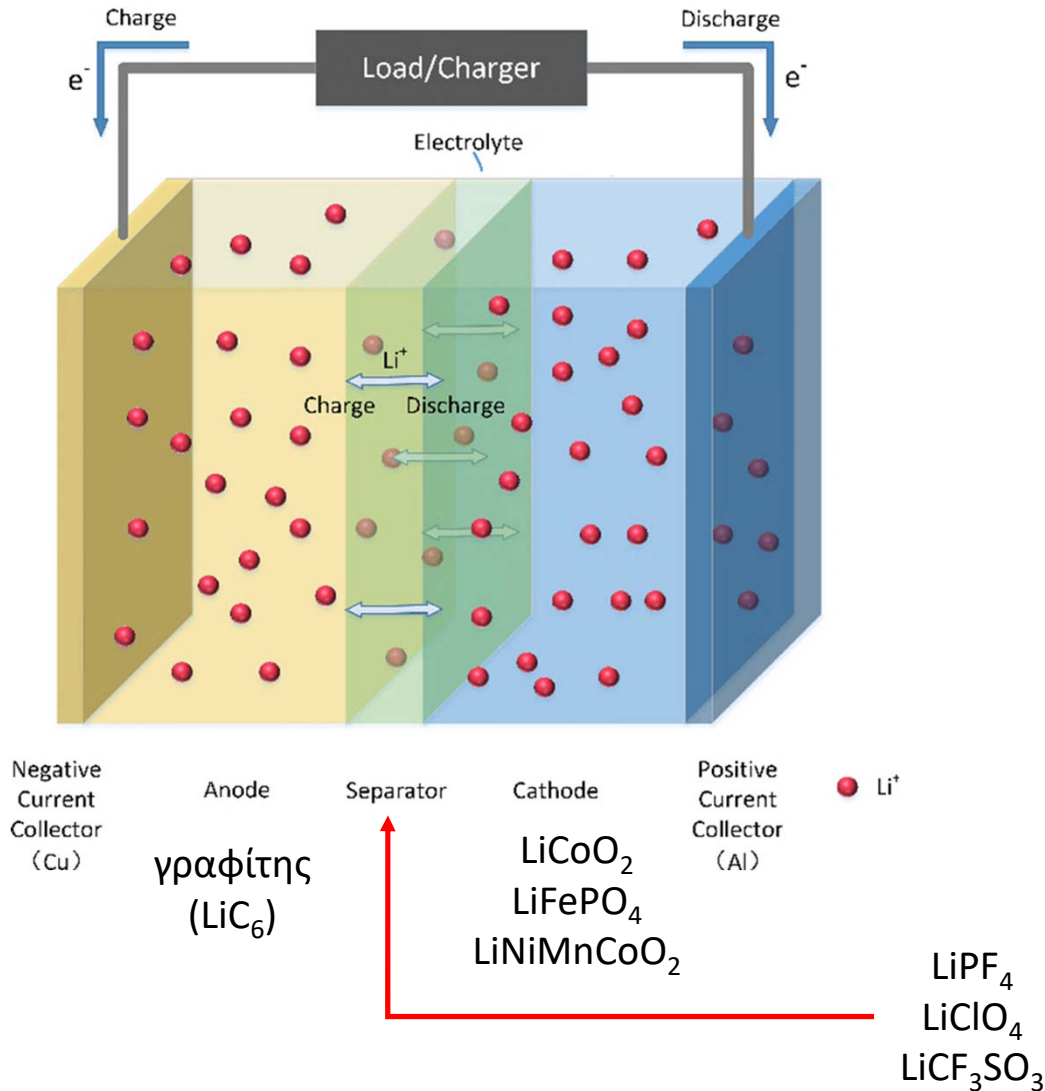
Περιέχουν τουλάχιστον  $1 e^-$

Οξείδωση – αύξηση A.O. – άνοδος ( $e^-$ )

Αναγωγή – μείωση A.O. – κάθοδος ( $e^-$ )



# Μπαταρίες Λιθίου



## Πλεονεκτήματα:

Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα

Αυτό-αποφορτίζεται αργά

Δε χρειάζεται συντήρηση (αποφόρτιση)

Έτοιμο για χρήση

Εξειδικευμένες κυψέλες για διαφορετικές εφαρμογές

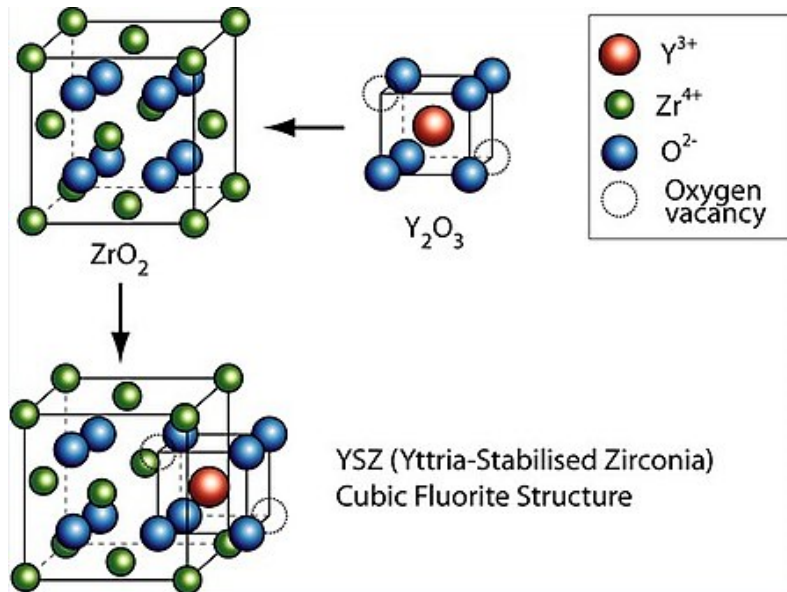
## Μειονεκτήματα:

Χρειάζεται προστατευτικό κύκλωμα

Ακριβά υλικά και κατασκευή

Δε είναι πλήρως αναπτυγμένη τεχνολογία

## Αγωγοί $O^{2-}$



### Ηλεκτρολύτης:

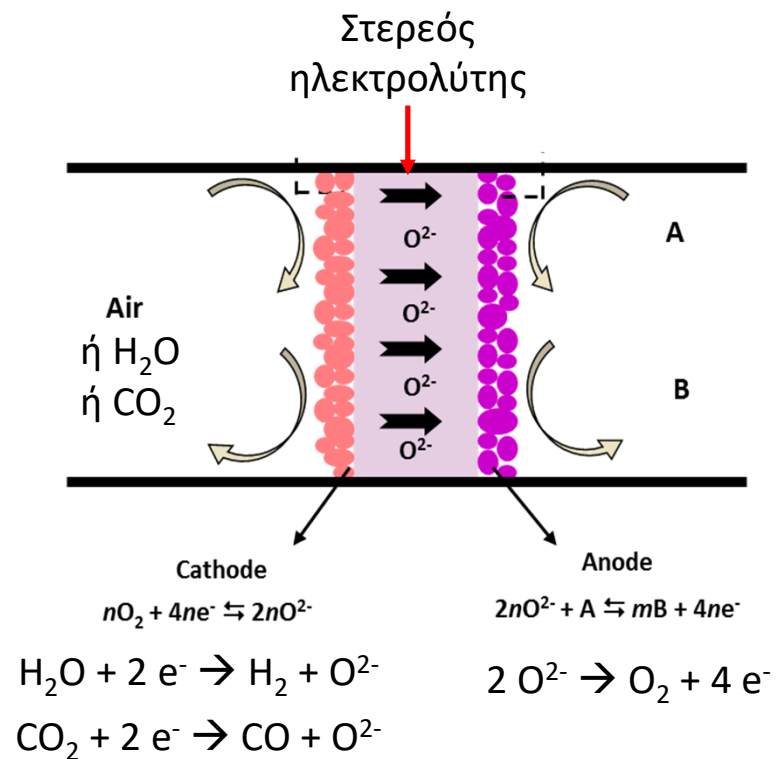
Συνήθως  $Zr_{1-x}Y_xO_2$  ή  $Ce_{1-y}Gd_yO_2$  (ή Sc, Sm, Ca,  $x = 0.03 - 0.1$ ,  $y = 0.1 - 0.2$ )

Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα

Μηχανική και θερμική αντοχή

Χημική αδράνεια

## Αγωγοί O<sup>2-</sup>



Απαιτήσεις καθόδου:

Ανθεκτική σε αέρα ή σε CO/H<sub>2</sub>

Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (e<sup>-</sup>)

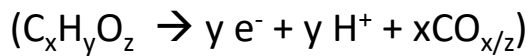
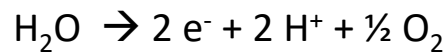
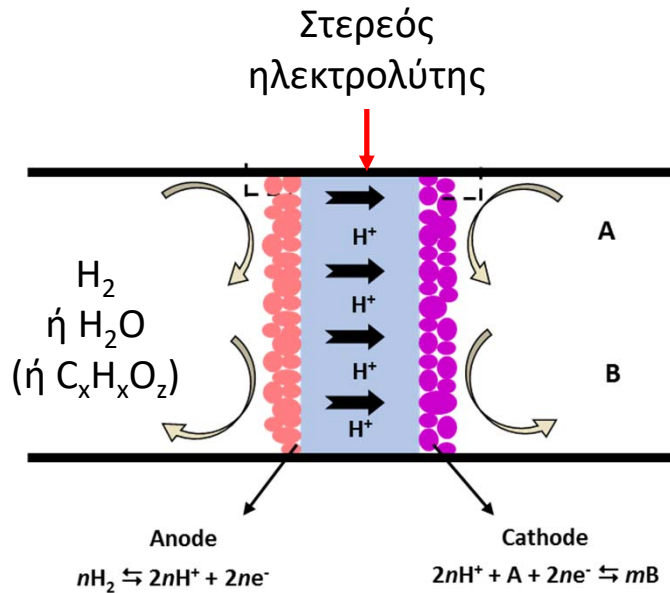
Απαιτήσεις ανόδου:

Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (e<sup>-</sup>)

Καταλυτική ενεργότητα



# Αγωγοί H<sup>+</sup>

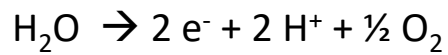
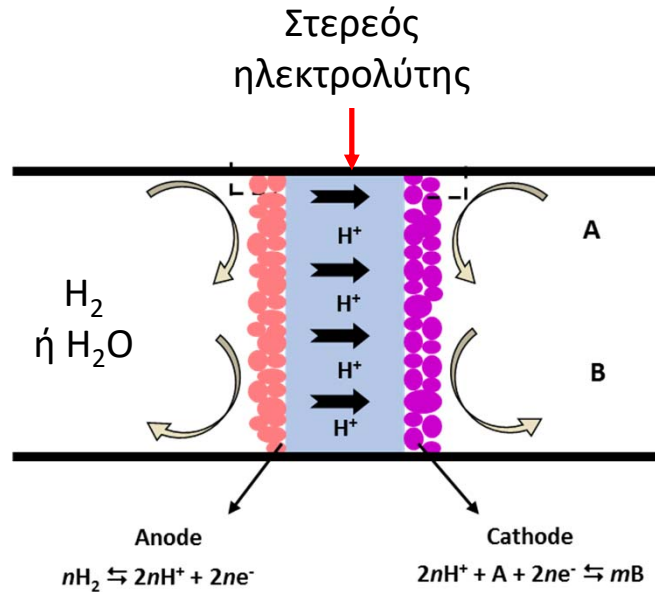


## Ηλεκτρολύτης:

- Χαμηλών θερμοκρασιών (< 120 °C)  
Ενυδατωμένα πολυμερή (Nafion)  
Απαιτούν H<sub>2</sub>O στην τροφοδοσία  
Έχουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα

- Υψηλών θερμοκρασιών (> 400 °C)  
SrCeO<sub>3-δ</sub>, BaZrO<sub>3-δ</sub>, L<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub>  
Καλή ιοντική αγωγιμότητα (συνήθως  
βελτιώνεται παρουσία υδρατμών)  
Χημική αδράνεια (?)

# Αγωγοί H<sup>+</sup>



Απαιτήσεις καθόδου:

Ανθεκτική σε H<sub>2</sub> ή σε O<sub>2</sub>

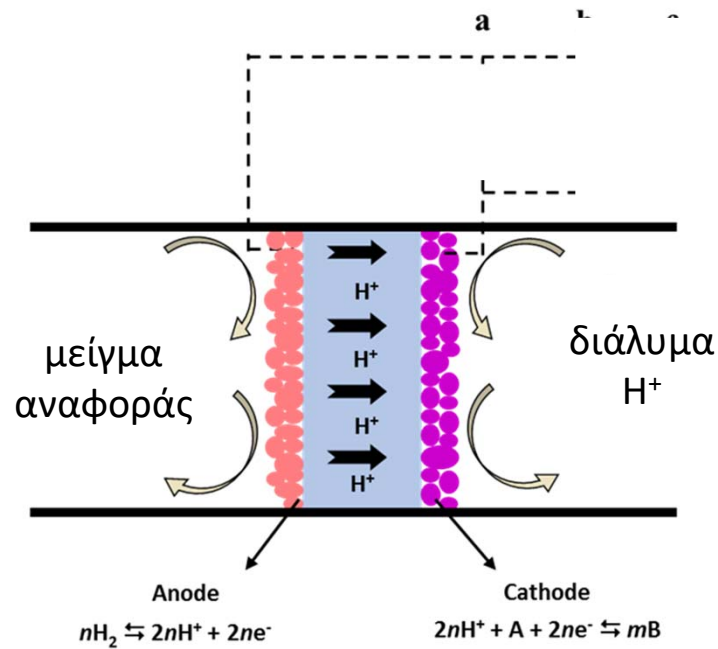
Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (e<sup>-</sup>)

Απαιτήσεις καθόδου:

Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (e<sup>-</sup>)

Καταλυτική ενεργότητα

## Εφαρμογές Στερών Ηλεκτρολυτών



- Ανοιχτού κυκλώματος (αισθητήρες)

Ενεργότητα ροφημένου είδους  $\rightarrow V$

Ισορροπία ρόφησης

Εξίσωση Nernst:

$$E = V_{WR} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{P_{O_2,W}}{P_{O_2,R}} \right)$$

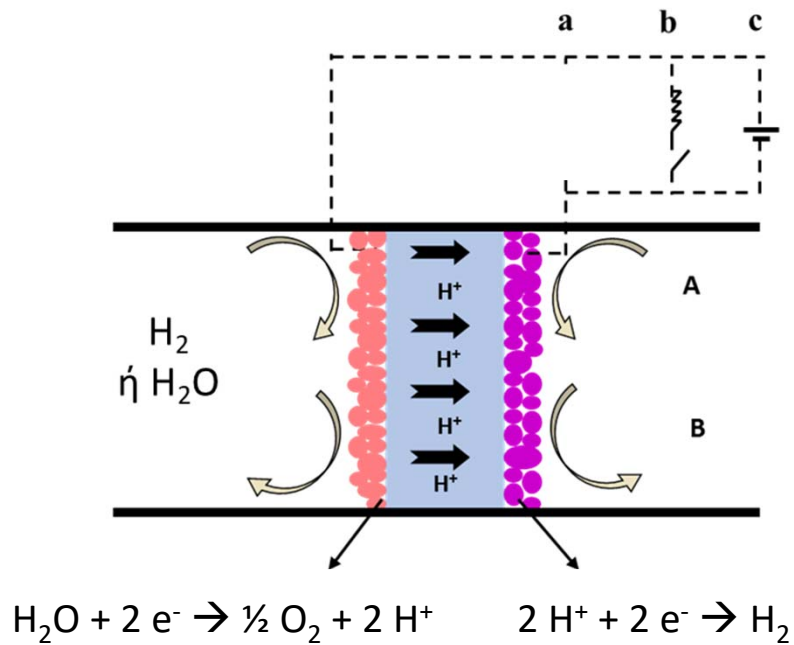
- Κλειστού κυκλώματος (παραγωγή ενέργειας)

Άνοδος:  $H_2$  (ή καύσιμο) δίνει  $H^+$

Κάθοδος:  $2 H^+ + 2 e^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

Μέγιστη απόδοση:  $\Delta G / \Delta H$

## Εφαρμογές Στερών Ηλεκτρολυτών





- Κλειστού κυκλώματος (παραγωγή προϊόντος)
- Άνοδος: H<sub>2</sub> (ή υδρατμός) δίνει H<sup>+</sup>
- Κάθοδος: H<sup>+</sup> συνδυάζονται με A και δίνουν B
- Δαπάνη ηλεκτρικής ενέργειας
- Φαρανταϊκή απόδοση:

$$FE = \frac{r_B}{I/nF}$$

# Πρότυπο Δυναμικό Ηλεκτροδίου

**TABLE 18.1** Standard Reduction Potentials at 25°C

	Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)	
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	<b><math>2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)</math></b>	<b>0</b>	
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40		
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45		
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76		
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66		
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37		
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71		
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04		
Weaker oxidizing agent			Stronger reducing agent

Πρότυπες συνθήκες:

$T = 25^\circ C$ ,

$C = 1 \text{ mol/L}$

$P_{\text{gas}} = 1 \text{ atm}$

## Πρότυπο Δυναμικό Ηλεκτροδίου

---

Πώς σχετίζεται το πρότυπο δυναμικό με τη θερμοδυναμική;

$$\Delta G_R = - nFE^\circ$$

Συνήθως, μελετάμε κυψέλες και όχι μεμονωμένα ηλεκτρόδια, π.χ.:



$$\Delta G_R = - 2 (\text{mol } e^-/\text{mol Zn}) 96485 (\text{C/mol}) 1.1 (\text{V}) = -212 \text{ kJ/mol Zn}$$

Ή το πρότυπο δυναμικό ηλεκτρόλυσης νερού είναι:



$$\Delta G_R = - 2 (\text{mol } e^-/\text{mol H}_2\text{O}) 96485 (\text{C/mol}) (-1.23) (\text{V}) = 237 \text{ kJ/mol H}_2\text{O} (= - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}})$$

[https://www.youtube.com/watch?v=LqAfREfwt1Y&ab\\_channel=TheOrganicChemistryTutor](https://www.youtube.com/watch?v=LqAfREfwt1Y&ab_channel=TheOrganicChemistryTutor)

Αρκετά καλός, στο τελευταίο του παράδειγμα δεν ισοστάθμισε τα φορτία της συνολικής αντίδρασης.

## Πρότυπο Δυναμικό Ηλεκτροδίου

---

Αντίστροφα μπορούμε να υπολογίσουμε το ελάχιστο απαιτούμενο δυναμικό για την ηλεκτρόλυση νερού στους 800 °C ( $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}, 800}^{\text{f}} = -188 \text{ kJ/mol}$ )

$$\Delta G_{\text{R}} = -nFE^{\circ} \Rightarrow E^{\circ} = -\Delta G_{\text{H}_2\text{O}, 800}^{\text{f}}/nF = -188 \cdot 10^3 \text{ (J/mol)} / [2 \text{ (mol e}^{-}\text{/mol H}_2\text{O)} 96485 \text{ (C/mol e}^{-}\text{)}] = -0.974 \text{ V}$$

Ας δούμε την θερμοχημική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης:



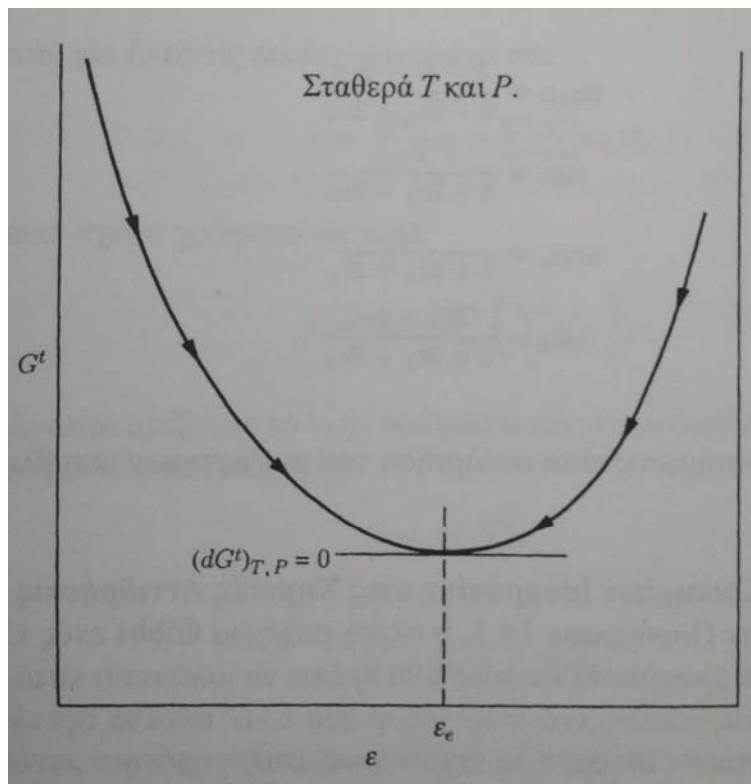
Δηλαδή, πρέπει να δώσω επιπλέον ενέργεια ίση με  $\Delta H^{\text{R}} - \Delta G^{\text{R}}$ .

Αν θέλω να τη δώσω ηλεκτροχημικά τότε:

$$E_{\text{cell}} = -\Delta H^{\text{R}}/nF = -248 \cdot 10^3 \text{ (J/mol)} / [2 \text{ (mol e}^{-}\text{/mol H}_2\text{O)} 96485 \text{ (C/mol e}^{-}\text{)}] = -1.285 \text{ V}$$

Το δυναμικό αυτό λέγεται αυτοθερμικό ή θερμοουδέτερο δυναμικό της αντίδρασης, επειδή είναι το ελάχιστο που πρέπει να επιβληθεί στην κυψέλη έτσι ώστε να μην απαιτείται θέρμανση.

## Ισορροπία και ηλεκτροχημεία



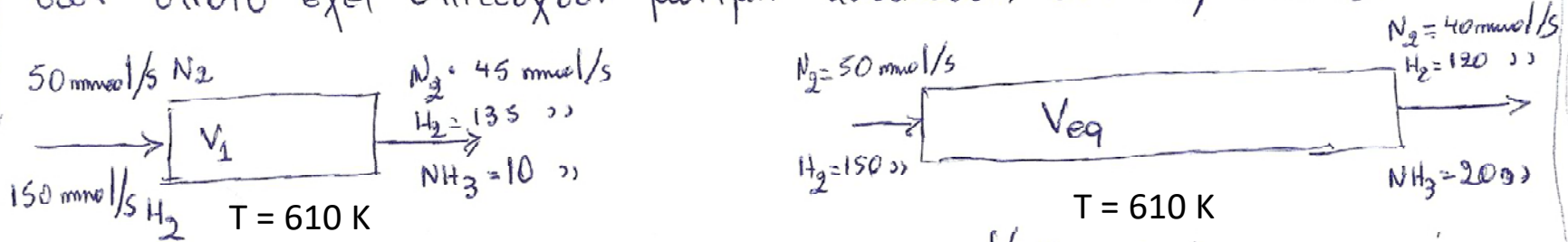
Πώς μπορούμε να πάρουμε μεγαλύτερη μετατροπή χωρίς να αλλάξουμε θερμοκρασία και πίεση;

Θα πρέπει να δαπανήσουμε κάποια μορφή έργου που δεν επηρεάζει την πίεση.



## Ισορροπία και ηλεκτροχημεία

Μελετάμε την αντίδραση:  $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$  σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας σως οποίο έχει επιτευχθεί μέγιστη κατέσπαση (steady state)



Στην είσοδο έχουμε ροή  $50 \text{ mmol/s N}_2$  και  $150 \text{ mmol/s H}_2$ . Αυτό αντιστοιχεί σε  $\dot{q} = \frac{200 \text{ mmol}}{5} \cdot \frac{50 \text{ lt}}{\text{mol}} = 10 \text{ lt/s}$ . Ο αριστερός αντιδραστήρας που έχει όγκο  $V_1$  δίνει στην έξοδο σύσταση ίδια με αυτή του αντιδραστήρα batch μετά από  $t_1 = 100 \text{ s}$ . Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος παραμονής  $\tau_1$  θα είναι  $\tau_1 = \frac{V_1}{10 \text{ lt}} = 100 \text{ s} \Rightarrow V_1 = 1000 \text{ lt} = 1 \text{ m}^3$ . Αντιστοιχά, ο χρόνος παραμονής σως δεξιό αντιδραστήρα, ~~προς~~ σως οποίο η αντίδραση ουσιαστικά φτάνει σε ισορροπία, είναι  $\tau_{eq} = \frac{V_{eq}}{10 \text{ lt/s}} = 1000 \text{ s} \Rightarrow V_{eq} = 10000 \text{ lt} = 10 \text{ m}^3$ .

- Ερωτήσεις:
- Τα προηγούμενα δεν είναι πολύ σχετικά, αλλά το  $V_m = 50 \text{ L/mol}$  αντιστοιχεί σε  $T = 610 \text{ K}$ .
  - Ένα άλλο ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι η επίτευξη της μισής μετατροπής από αυτή της ισορροπίας απαιτεί πολύ λιγότερο χρόνο (το ένα δέκατο) από την «πλήρη» μετατροπή.
  - Ποια είναι η μεγαλύτερη μετατροπή που μπορεί να επιτευχθεί;

## Ισορροπία και ηλεκτροχημεία

Απάντηση στο (γ): Η μεταφορική ισορροπία  $E_{eq}$  ( $=20\%$ ) είναι η μεγαλύτερη δυνατή. Από τη σχέση:  $K = \frac{Q_{NH_3}}{(\hat{a}_{N_2})^{1/2} (\hat{a}_{H_2})^{3/2}} \Rightarrow$

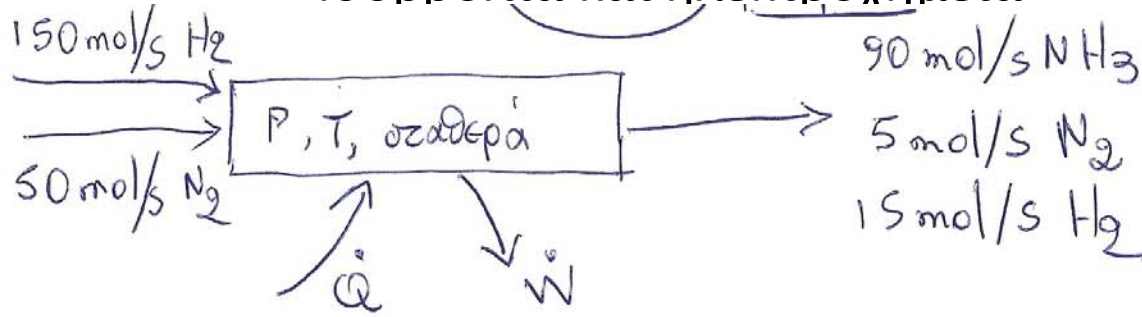
$$\Rightarrow (\text{σελ 25}) \Rightarrow KP = \frac{Y_{NH_3}}{(Y_{N_2})^{1/2} (Y_{H_2})^{3/2}} \cdot Ar \text{ λοιπόν } T, P = \text{σταθ} \Rightarrow$$

$\Rightarrow KP = \text{σταθ}$ . Οπότε ο μόνος τρόπος να αυξηθεί το  $Y_{NH_3}$  είναι να αυξηθεί το  $KP$ . Έχουμε πει όμως ότι το  $K$  εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία όταν  $dW = PdV$ . Αν έχουμε άλλου είδους έργο? Τότε το  $K$  μπορεί να αλλάξει χωρίς αλλαγή στην  $T$ !!

(π.χ. ηλεκτρικό)

## Ισορροπία και ηλεκτροχημεία

(Η τροφοδοσία των αντιδρώντων χωριστά δεν είναι απαραίτητη, αλλά κάνει το ισοζύγιο εντροπίας λίγο μικρότερο.)



Εστω ότι χρησιμοποιούμε τον καταδραστήρα της διαφάνειας 17 (δεξιά) που μας δίνει μέγιστη μετατροπή <sup>π.χ.</sup> 20%\*. Εμείς θέλουμε μετατροπή 90% και ζητάμε το έργο που απαιτείται ώστε να επιταχώσει η μετατροπή αυτή. Εστω, επίσης, ότι τα αντιδρώντα και προϊόντα είναι όλα σε ίδια P, T.

Το απαιτούμενο έργο θα είναι ελάχιστο αν ο καταδραστήρας λειτουργεί απιστογρεπτά, δηλαδή

$$\Delta \dot{S}_{\text{ουο}} + \Delta \dot{S}_{\text{περ}} = 0$$

Γράφουμε ισοζύγια ενέργειας και εντροπίας

\* Η μετατροπή ισορροπίας στους 610 K είναι μικρότερη από 20%, αλλά δεν επηρεάζει τους υπολογισμούς.

## Ισορροπία και ηλεκτροχημεία

Ισοζύγιο Ενέργειας:  $\dot{Q} - \dot{W} = \dot{A}H = \dot{H}_{out} - \dot{H}_{in}$

[10]

Ισοζύγιο Εντροπίας:  $\dot{\Delta S}_{out} + \dot{\Delta S}_{rep} = 0 \Rightarrow -\frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{out} - \dot{S}_{in} = 0$

[11]

(Οι γραμμές στο  $\Delta S_{\text{συστ}}$  είναι μουτζούρα και όχι διαγραφή.  $\Delta S_{\text{συστ}} = -Q/T$ )

$$\dot{H}_{out} = 90 \bar{H}_{NH_3}^{out} + 5 \bar{H}_{N_2}^{out} + 15 \bar{H}_{H_2}^{out}$$

$$\dot{H}_{in} = 50 \bar{H}_{N_2} + 150 \bar{H}_{H_2}$$

$$\dot{S}_{out} = 90 \bar{S}_{out} + 5 \bar{S}_{N_2}^{out} + 15 \bar{S}_{H_2}^{out}, \quad \dot{S}_{in} = 50 S_{N_2} + 150 S_{H_2}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι:  $\bar{H}_i = H_i = \Delta H_{f,i}^{\circ} + C_{p,i} (T - T_0)$  και ότι

$$\bar{S}_i = S_i - R \ln \gamma_i, \text{ οι [10] και [11] γίνονται:}$$

$$[10] \Rightarrow \dot{Q} - \dot{W} = 90 \left[ \Delta H_{f,NH_3}^{\circ} + C_{p,NH_3} (T - T_0) \right] + 5 \left[ \Delta H_{f,N_2}^{\circ} + C_{p,N_2} (T - T_0) \right] + 15 \left[ \Delta H_{f,H_2}^{\circ} + C_{p,H_2} (T - T_0) \right] - 50 \left[ \Delta H_{f,N_2}^{\circ} + C_{p,N_2} (T - T_0) \right] - 150 \left[ \Delta H_{f,H_2}^{\circ} + C_{p,H_2} (T - T_0) \right] \Rightarrow$$

$$\dot{Q} - \dot{W} = 90 \left[ \Delta H_{f,NH_3}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta H_{f,N_2}^{\circ} - \frac{3}{2} \Delta H_{f,H_2}^{\circ} \right] + 90 \left[ C_{p,NH_3} (T - T_0) - \frac{1}{2} C_{p,N_2} (T - T_0) - \frac{3}{2} C_{p,H_2} (T - T_0) \right]$$

$$\Rightarrow \dot{Q} - \dot{W} = 90 \Delta H_{R,T}^{\circ} \quad [12]$$

$$[11] \Rightarrow -\frac{\dot{Q}}{T} + 90 \left[ S_{NH_3} - R \ln \gamma_{NH_3} \right] + 5 \left[ S_{N_2} - R \ln \gamma_{N_2} \right] + 15 \left[ S_{H_2} - R \ln \gamma_{H_2} \right] - 150 S_{H_2} - 50 S_{N_2} = 0 \Rightarrow$$

## Ισορροπία και ηλεκτροχημεία

$$\Rightarrow -\frac{\dot{Q}}{T} + 90 \left[ S_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} S_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} S_{\text{H}_2} \right] - 90 R \ln \gamma_{\text{NH}_3} - 5 R \ln \gamma_{\text{N}_2} - 15 R \ln \gamma_{\text{H}_2} = 0$$

$$\Rightarrow \dot{Q} = 90 T \Delta S_{R,T}^{\circ} - RT \left[ 90 \ln \gamma_{\text{NH}_3} + 5 \ln \gamma_{\text{N}_2} + 15 \ln \gamma_{\text{H}_2} \right] \quad [13]$$

Από τις [12] και [13], λύσουμε ως προς  $\dot{W}$  και παίρνουμε

$$\dot{W} = -90 \left[ \Delta H_{R,T}^{\circ} - T \Delta S_{R,T}^{\circ} \right] - RT \left[ 90 \ln \gamma_{\text{NH}_3} + 5 \ln \gamma_{\text{N}_2} + 15 \ln \gamma_{\text{H}_2} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \dot{W} = -90 \Delta G_{R,T}^{\circ} - RT \left[ 90 \ln \gamma_{\text{NH}_3} + 5 \ln \gamma_{\text{N}_2} + 15 \ln \gamma_{\text{H}_2} \right] \quad [14]$$

Στην [14], όλα είναι γνωστά, π.χ.  $\gamma_{\text{NH}_3} = \frac{90}{110}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2} = \frac{15}{110} = 0.1364$ ,  $\gamma_{\text{N}_2} = 0.0455$

Οπότε υπολογίζουμε το  $\dot{W}$ .

Για  $T = 610 \text{ K}$

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = 17.05 \text{ kJ/mol} \quad \Rightarrow \dot{W} = -1213 \text{ J/s} = -1.2 \text{ kW}$$

αυτό πρέπει να δοθεί στο σύστημα ( $\dot{W} < 0$ ).

Χωρίς την πρόσδοση έργου  $K = \frac{\left(\frac{90}{180}\right)}{\left(\frac{40}{180}\right)^{1/2} \left(\frac{120}{180}\right)^{3/2}} = 0,43$

Με την πρόσδοση έργου  $K' = \frac{(90/110)}{\left(\frac{5}{110}\right)^{1/2} \left(\frac{15}{110}\right)^{3/2}} = 76.1$

(Αν είχαμε μικτή τροφοδοσία οι εξ. [13] και [14] θα είχαν στην παρένθεση και τους όρους  $-150 \ln \gamma_{\text{H}_2, \text{in}}$  και  $-50 \ln \gamma_{\text{N}_2, \text{in}}$ , όπου  $\gamma_{\text{N}_2, \text{in}} = 0.333$  και  $\gamma_{\text{H}_2, \text{in}} = 0.667$ .)

## Σταθερά ισορροπίας και $\Delta G$

Η σταθερά ισορροπίας συνδέεται με τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs μέσω της σχέσης

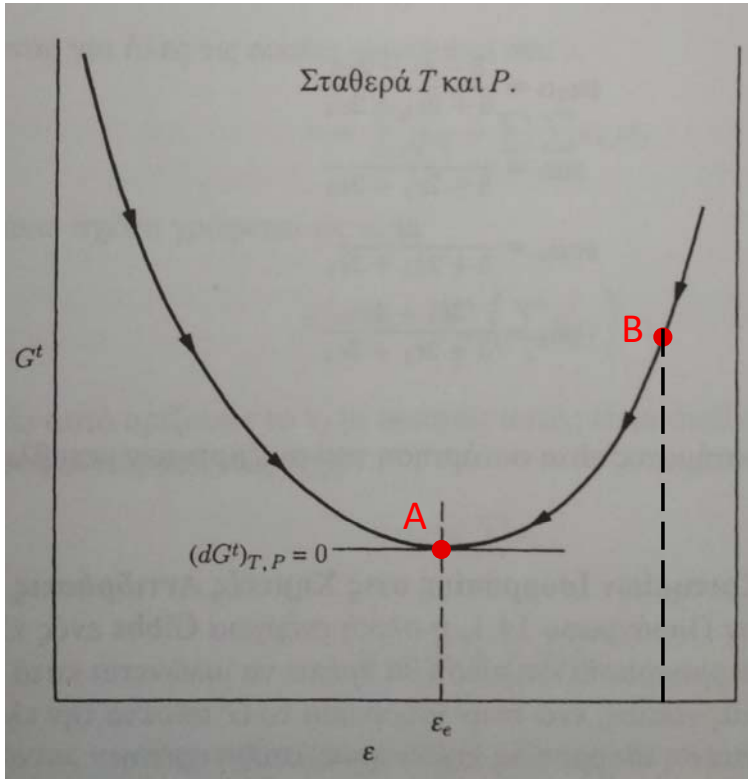
$$\Delta G = - RT \ln K$$

Για την νέα τιμή της σταθεράς ισορροπίας:

$$\Delta G' = - RT \ln K' = - 8.314 \text{ (J/mol.K)} \cdot 610 \text{ (K)} \ln 76.1 = -21.97 \text{ kJ/mol}$$

Η τιμή αυτή είναι η τιμή που θα έπρεπε να έχει το  $\Delta G_{R,T}$  έτσι ώστε η μετατροπή ισορροπίας να ισούται με 90% και επιτυγχάνεται στους 66 °C. Διαφέρει (προφανώς) από την αρχική τιμή  $\Delta G_{R,T} = 17.05 \text{ kJ/mol NH}_3$ , αλλά και από το απαιτούμενο έργο  $W$  για την αύξηση της μετατροπής ( $W = -1.2 \text{ kW} / 90 \text{ mmol NH}_3/\text{s} = -13.33 \text{ kJ/mol NH}_3$ ), καθώς και από το άθροισμα  $\Delta G_R + W$ .

## Σταθερά ισορροπίας και $\Delta G$



Το έργο που απαιτείται για την αύξηση της μετατροπής ισούται (τουλάχιστον) με τη διαφορά  $G_B - G_A$ . Η νέα «σταθερά»,  $K'$ , δεν αντιστοιχεί σε πραγματική ισορροπία, για τις συγκεκριμένες συνθήκες  $T$  και  $P$ . Η κατάσταση  $B$  πρόκειται για κατάσταση ανισορροπίας στην οποία κρατάμε το σύστημά μας δαπανώντας έργο. Γι' αυτό και η διαφορά  $G_B - G_A$  δεν ισούται ούτε με το  $\Delta G'$ , ούτε με τη διαφορά  $\Delta G' - \Delta G$ .