

$$G = H - TS$$

$$= E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - (TdS + SdT)$$

$$= dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\text{για } dT, dP = 0 \Rightarrow dG = dE + PdV - Tds$$

$$\text{αλλά } dQ = Tds$$

$$dG = dE + PdV - dQ$$

$$\text{αλλά } dQ = dE + dW$$

$$dG = dE + PdV - dE - dW$$

$$\Rightarrow dG = PdV - dW \Rightarrow -dG = -PdV + dW$$

$$\text{Καλώ } dW_{\text{ωφ}} = dW - PdV$$

$$-dG = dW_{\text{ωφ}}$$

↳ Το max χρήσιμο "έργο πόν" "εμφαίει" μια φυσική μεταβολή π.χ. χημική αντίδραση, και το άλλο "θεωρητικά" θα μπορούσε να εξαχθεί...

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ



ΔH	ΔS	ΔG	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
-	+	-	Αυθόρμητη σε όλες τις θερμοκρασίες	$2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$
-	-	-	→ Αύθ. σε χαμηλές θερμοκρασίες	
-	+	+	→ Μη Αύθ. σε υψηλές θερμοκρασίες	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$
+	+	+	→ Μη αυθ. σε χαμηλές θερμοκρασίες	
+	-	-	→ Αύθ. σε υψηλές θερμοκρασίες	$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$
+	-	+	→ Μη αυθ. σε όλες τις θερμοκρασίες	$3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$



$$\Delta G = \Delta G^\circ + \ln \frac{(a_\Gamma)^\gamma (a_\Delta)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \cdot R \cdot T$$

$a_A, a_B, a_\Gamma, a_\Delta = \text{ένταξότητα / ωύ σίβων}$
 A, B, Γ, Δ

Στίν ισορροπία $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -\ln K_{160p} \cdot R \cdot T$$

$$\Delta G^\circ = -2,3 \log K_{160p} \cdot R \cdot T$$

Μεταφορά ηλεκτρονίων

Για αντιστρεπτά στοιχεία

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

$\Delta G \Rightarrow$ ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης

$\Delta E \Rightarrow$ ηλεκτροχημική δύναμη στοιχείου

$n \Rightarrow$ αριθμός mole ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

$F \Rightarrow$ σταθερά Faraday

96487 Coulomb (Joules \cdot Volt⁻¹)

23061 cal. Volt⁻¹

(φορτίο 1 mole ηλεκτρονίων, δηλαδή
 $6,02 \times 10^{23}$ ηλεκτρονίων)

Για αντίστροφα στοιχεία

μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης
και της ηλεκτροχημικής Δυναμίας του στοιχείου

ισχύει:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

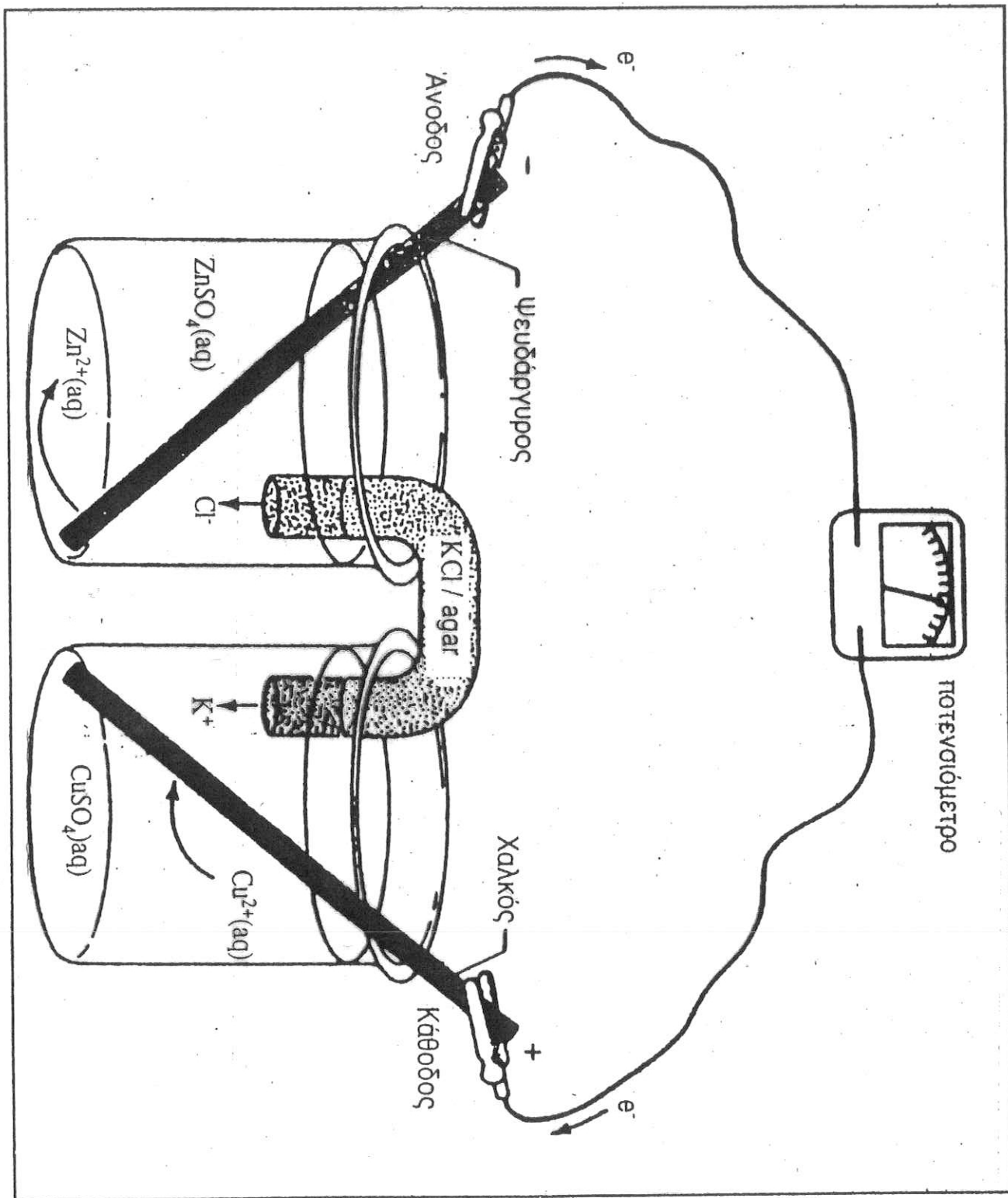
Για κανονικά μεγέθη:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

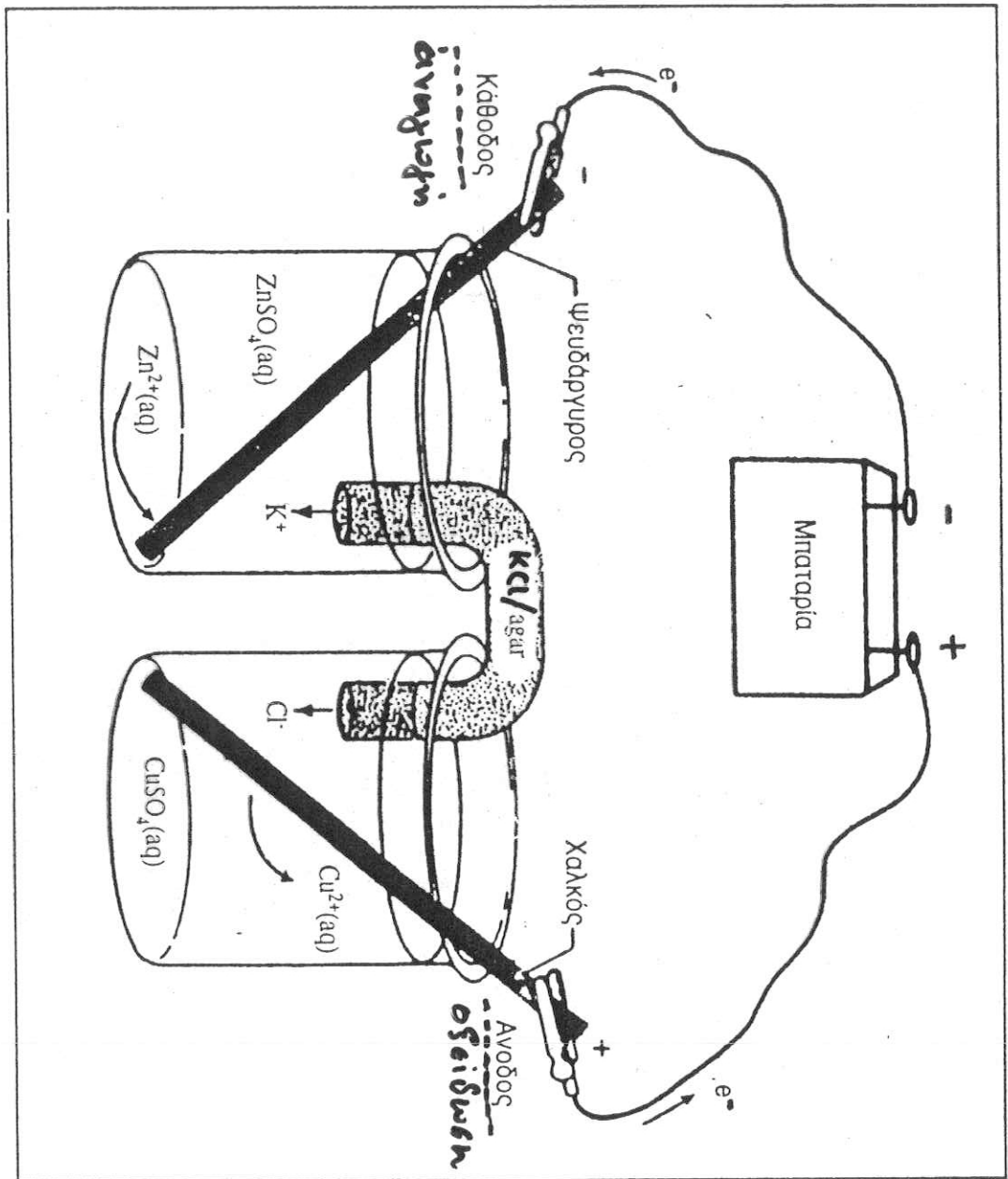
n = αριθμός των mole των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

F = σταθερά Faraday (= 96487 Coulomb)

↳ δίνει το φορτίο 1 mole ηλεκτρονίων
(= 6.02×10^{23} ηλεκτρόνια)



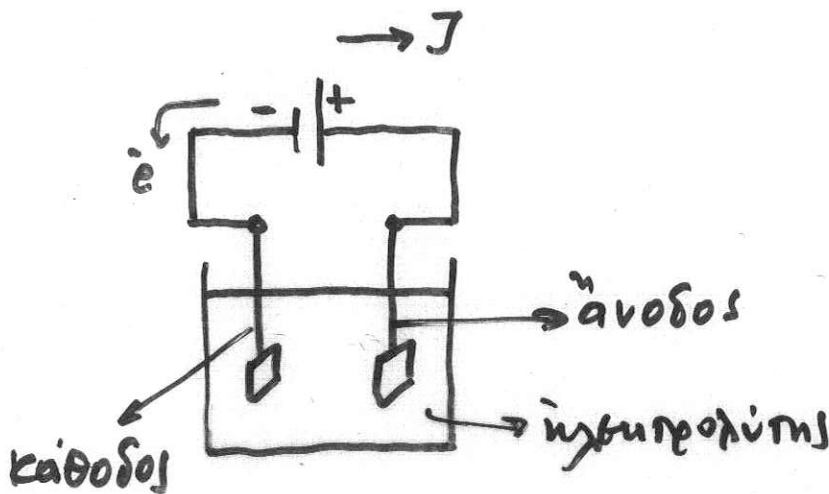
Ηλεκτροχημικό στοιχείο ψευδάργυρου - χαλκού (στοιχείο Daniell)



Ηλεκτρολυτικό στοιχείο ψευδαργύρου - Χαλκού.

Μία ΜΗ ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί με εφαρμογή κατάλληλου ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ δυναμικού.

Η πορεία αυτή ονομάζεται: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ



ΑΝΟΔΟΣ → οξείδωση
ΚΑΘΟΔΟΣ → αναγωγή

Νόμοι FARADAY

- ① Το βάρος ουσίας που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση είναι ανάλογο προς το ποσό του ηλεκτρισμού που περάσει από τον ηλεκτρολύτη.
- ② Τα βάρη των διαφόρων ουσιών που παράγονται από τον ίδιο ποσό ηλεκτρισμού, είναι ανάλογα προς τα χημικά τους γαδύναμα.

$$\frac{m}{(AR)} = \frac{Q}{nF}$$

m = βάρος "ουσίας"
 (AR) = Ατομικό Βάρος

$$Q = I \cdot t$$

n = φορτίο ιόντων

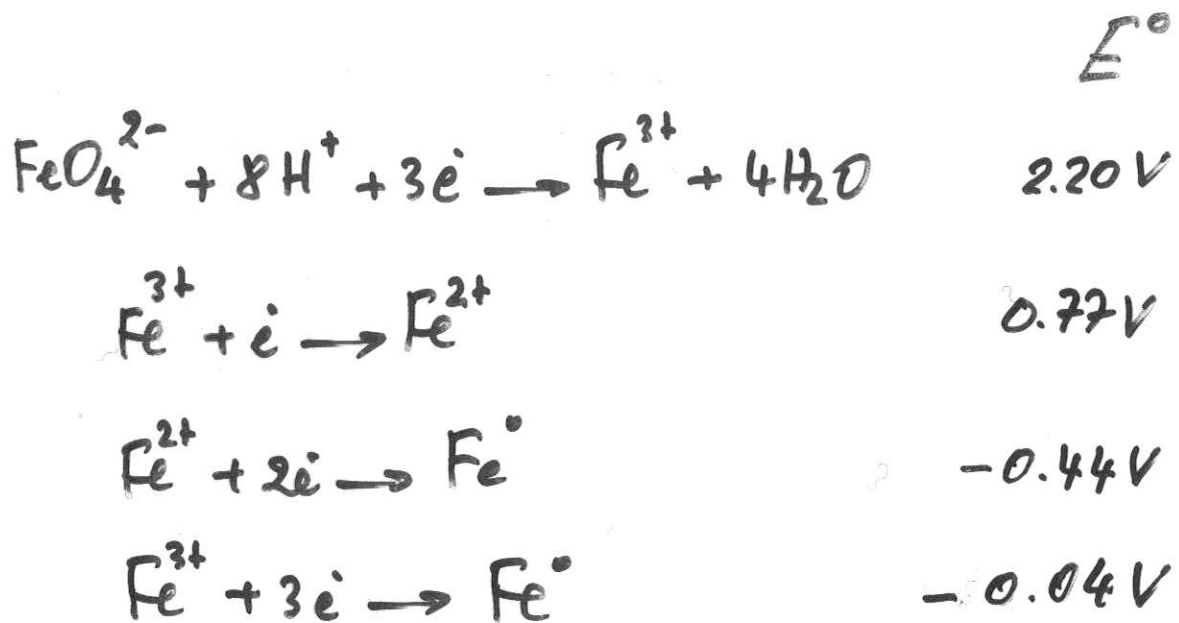
$F = 96487 \text{ Cb}$
mole ηλεκτρονίων.

→ Αλλοιώσεις επιφανείας ηλεκτροδίων ⇒ ΠΟΛΩΣΗ ηλεκτροδίων.

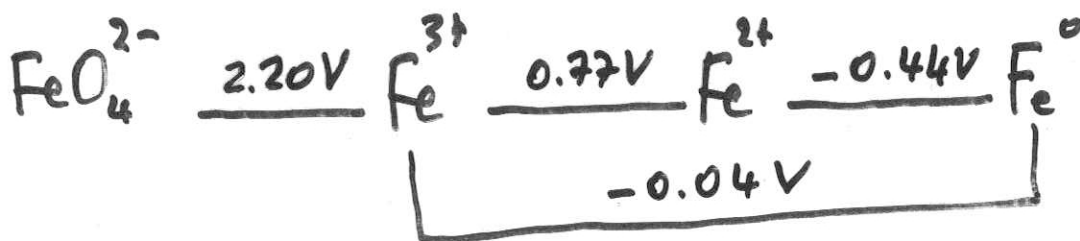
→ Πολλή ηλεκτροδιακέρς αντίδρασης απαιτῶν ΥΨΗΛΟΤΕΡΑ δυναμικά ἀπὸ τὰ θεωρητικά προβλεπόμενα ⇒ Το ἐπιπλέον δυναμικό πῶ πρέπει νὰ ἐφαρμοσθῆ γιὰ νὰ προχωρήσῃ ἡ ηλεκτρολύση ⇒ ΥΠΕΡΤΑΣΗ.

Τὰ σχηματιζόμενα κατὰ τὴν ηλεκτρόλυση προϊόντα ἔξαρτῶνται:

- α) Τὴν ποιοτικὴ σύσταση τῶν ηλεκτρολυτῶν
- β) Ἀπὸ τὸ ἂν πρόκειται γιὰ διάλυμα ἢ τήγμα.
- γ) Ἀπὸ τὴ φύση τῶν ηλεκτροδίων
- δ) Ἀπὸ τὴν ἐφαρμοζόμενη γιὰ ηλεκτρόδια τάση.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ LATIMER



Έχουν παραληφθεί

1. ήλεκτρονια πίν ημιαντιδράσεων
2. πρωτόνια —||—
3. μόρια νερού —||—

Όταν το Δυναμικό ΔΕΞΙΑ είναι (αλγεβρικά) μεγαλύτερο από το Δυναμικό ΑΡΙΣΤΕΡΑ ή κατάεπιση αυτή Σφειδωση είναι άσταθής και νήιεται Αντοξιδοαναγωγή. δηλαδή: το βροχίο σφειδώνεται σε μεγαλύτερο και βυχρόνω ανάξεται σε μικρότερο αριθμό σφειδωσης.

