

Δ. Α. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ
Ε. Δ. ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ
Α. Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ



ΕΚΔΟΣΕΙΣ
ΖΗΤΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 1995

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η έκδοση του βιβλίου αυτού έχει αποκλειστικά εκπαιδευτικό σκοπό. Επιδιώκει να εισάγει το φοιτητή βαθμηδόν στο Αντικείμενο και τη Μεθοδολογία της Εφαρμοσμένης Φυσικοχημείας και να μεταδώσει σ' αυτόν χρήσιμες γνώσεις από πολλά σημεία των Εφαρμογών της Φυσικοχημείας.

Σ' αυτό περιλαμβάνεται συστηματικά όλη η ύλη των μαθημάτων της «Εφαρμοσμένης Φυσικής Χημείας» που διδάσκεται, μέσα στα πλαίσια ενός εξαμήνου, στους φοιτητές του Τμήματος Χημείας.

Για την επίτευξη του σκοπού του βιβλίου αυτού, εκτός από τα γενικά σημεία, παρέχονται και αρκετοί φυσικοχημικοί υπολογισμοί και πολλά πρακτικά παραδείγματα, ώστε να δοθεί στο φοιτητή μια ουσιαστική πρόσβαση μεταθάσεως από τη γενική διδασκαλία στην πρακτική της παραγωγικής Φυσικοχημικής διαδικασίας.

Το βιβλίο αυτό χωρίζεται σε καθορισμένες ενότητες, στις οποίες περιλαμβάνονται θέματα από τις πηγές και μετατροπές ενέργειας, από τη θερμοδυναμική, κινητική και φωτοχημική μελέτη χημικών δράσεων και από πολλές ηλεκτροχημικές δράσεις και διεργασίες.

Εργαστήριο Φυσικοχημείας
Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ

Δ. Α. Γιαννακουδάκης
Ε. Χ. Θεοδορίδου
Α. Δ. Γιαννακουδάκης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
1. ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	
Γενική επισκόπηση	1
Γενικά για τους ενεργειακούς μετατροπείς παραγωγής ηλεκτρισμού	8
Εξέργεια και θερμοδυναμική έννοια αυτής	14
Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	17
Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	24
2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ	
Γενικά για τις χημικές διεργασίες	31
Θερμοτονισμός αντιδράσεων	38
Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας και σταθερά χημικής ισορροπίας	46
Θερμοδυναμικοί παράγοντες που επιδρούν στη χημική ισορροπία	49
Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί σε απλές χημικές αντιδράσεις	53
Θερμοδυναμική εξέταση χημικών διεργασιών παραγωγής θεμελιωδών χημικών προϊόντων	59
3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	
Σχέσεις ταχύτητας και ειδικής ταχύτητας απλών χημικών αντιδράσεων	75
Κινητικές εξισώσεις απλών χημικών αντιδράσεων	80
Κινητικές εξισώσεις αντιδράσεων δεύτερης και τρίτης τάξεως με αντιδρώντα συστατικά διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων	86
Μέθοδοι καθορισμού της τάξεως απλών αντιδράσεων	88
Κινητική αμφίδρομων ή αντίθετων αντιδράσεων	94

Κινητική διαδοχικών αντιδράσεων	101
Κινητική παράλληλων ή πλευρικών αντιδράσεων	109
Κινητική αντιδράσεων σε ρέοντα συστήματα	113
Επίδραση της θερμοκρασίας στη ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων και ενέργεια ενεργοποίησης	118
4. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	
Γενικά για τις καταλυτικές αντιδράσεις	139
Ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις	142
Ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις	154
Ενζυμικές αντιδράσεις	166
5. ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ	
Γενικά για τις φωτοχημικές αντιδράσεις	185
Ενέργεια απορροφούμενου φωτός	187
Κβαντική απόδοση φωτοχημικών αντιδράσεων	189
Τρόπος μελέτης των φωτοχημικών αντιδράσεων	193
Παραδείγματα φωτοχημικών δράσεων	194
6. ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ	
Θερμοδυναμική άποψη της λειτουργίας των ηλεκτρικών στοιχείων	211
Κατηγορίες και παραδείγματα ηλεκτρικών στοιχείων καυσίμων ή καύσεως	222
Σημασία και διάφορες εφαρμογές στοιχείων καύσεως ή καυσίμων	230
Ηλεκτροχημικοί συσσωρευτές και διάφορα απλά ηλεκτρικά στοιχεία	235
Συσσωρευτές ή μπαταρίες μολύβδου	239
Συσσωρευτές ή μπαταρίες αργύρου-ψευδαργύρου και νατρίου-θείου	242
Διάφορα νέα ηλεκτροχημικά στοιχεία	245

7. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΣΥΝΘΕΣΕΙΣ

Γενικά για τη σημασία των ηλεκτρολυτικών μεθόδων παραγωγής	255
Ηλεκτρόδια χρησιμοποιούμενα στις ηλεκτροπαραγωγές	257
Παραγωγή υδρογόνου, χλωρίου και καυστικού νατρίου με ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου	265
Ηλεκτρολυτική παραγωγή μετάλλων από τα σουλφίδιά τους	274
Οργανικές ηλεκτροσυνθέσεις	276

1. ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Η ενέργεια υπήρξε ανέκαθεν το κλειδί για το ξεκίνημα των επιδιώξεων της ανθρώπινης κοινωνίας και των ονείρων της για μια καλύτερη ποιότητα ζωής. Ο "άνθρωπος των σπηλαίων" ξεκίνησε την πορεία του προς τον πολιτισμό με τη χρησιμοποίηση της ενέργειας της φωτιάς. Στους αιώνες που ακολούθησαν και στο πέρασμα 20.000 γενναιών η ανθρώπινη αναζήτηση της καλύτερης ζωής και της ευημερίας συνδέθηκε άμεσα με την εκμετάλλευση διαφόρων πηγών ενέργειας - όπως το ξύλο, το κάρβουνο, το πετρέλαιο, ο ηλεκτρισμός - για τη θέρμανση, το φωτισμό, την παραγωγή υλικών και τη μεταφορά.

Στη σημερινή εποχή ο άνθρωπος ανέπτυξε εξαιρετικά πολύπλοκες και ικανοποιητικά αποδοτικές μεθόδους αντήσεως και παραγωγής ενέργειας για τις συνεχώς αυξανόμενες, μέχρι υπερβολής, επιδιώξεις του. Με τη χαλιναγωγή της χημικής ενέργειας, δηλ. της ενέργειας των χημικών δεσμών, μπόρεσε να πραγματοποιήσει ένα πλήθος από τα οράματά του. Από την τιθάσευση της τρομακτικής ενέργειας των πυρήνων των ατόμων χημικών στοιχείων εξαρτήθηκε άμεσα και θα εξαρτηθεί στο μέλλον ακόμη και αυτή η υπόθεση του διαστήματος.

Η φύση προσφέρει στον άνθρωπο έναν τεράστιο ωκεανό ενέργειας. Από τον ωκεανό αυτό της ενέργειας δεν μπόρεσε όμως παρά να χρησιμοποιήσει ένα ελάχιστο ποσοστό. Έτσι, από τις υδατοπτώσεις,

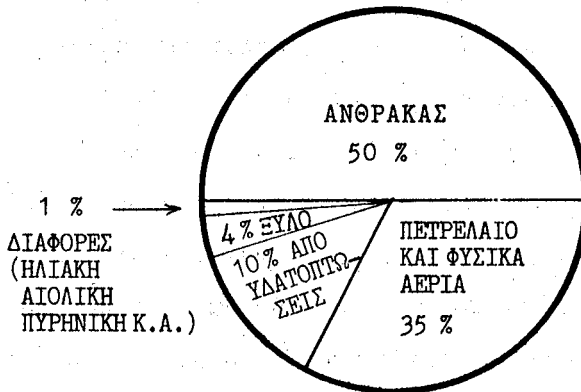
που μπορούν να δώσουν υδροηλεκτρική ενέργεια αρκετή για τα 80 % περίπου των συνολικών αναγκών της ανθρωπότητας, μόνο το 1 ή έστω το 2 % χρησιμοποιείται επωφελώς. Αν μπορούσαμε να εκμεταλλευθούμε την ενέργεια των ανέμων, θα είχαμε διπλάσια ποσότητα ισχύος απ' ό,τι μας προμηθεύουν σήμερα οι υδατοπτώσεις. Η εκμετάλλευση των πλημμυρίδων και των αμπώτιδων θα μπορούσε να καλύψει το μισό των σημερινών ενεργειακών αναγκών μας.

Η πιο ασύλληπτη όμως πηγή ενέργειας είναι αυτή που προσφέρει ο ήλιος. Έτσι, αν συγκεντρώναμε σε ένα μέρος όλες τις καύσιμες ύλες που υπάρχουν στον πλανήτη μας και τις καίγαμε για να επιτύχουμε την ίδια ισχύ που παράγει ο ήλιος, όλα τα αποθέματα θα είχαν εξαντληθεί μέσα σε 3 μέρες.

Ακόμη και σήμερα τα 85 % περίπου της καταναλισκόμενης ενέργειας από τον άνθρωπο προέρχονται από τη θερμική καύση του άνθρακα, του πετρελαίου και των φυσικών αερίων (Σχ. 1,1). Τα ανθρακούχα αυτά ορυκτά καύσιμα είναι δυστυχώς περιορισμένα και βέβαια αποτελούν δωρεά ή ακόμη καλύτερα "ενεργειακή κληρονομιά" των διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών που έγιναν εδώ και πολλά εκατομμύρια χρόνια. Η ύπαρξη περιορισμένης ποσότητας των καυσίμων αυτών αποτέλεσε αφετηρία σκέψης για την ενεργειακή κατάσταση της υδρογείου μας. Χρησιμοποιώντας υπάρχουσες πληροφορίες για τα γνωστά ενεργειακά αποθέματα και κάνοντας ορισμένες υποθέσεις σχετικά με το ρυθμό αναλώσεώς τους, βρέθηκε ότι η "ζωή" των αποθεμάτων αυτών έχει πράγματι πεπερασμένα περιθώρια.

Σήμερα αρχίσαμε πιά να συζητάμε σοβαρά το λεγόμενο "ενεργειακό πρόβλημα" ή και να χαρακτηρίζουμε την όλη κατάσταση ως "ενεργειακή κρίση". Έχει γίνει σ' όλους τους υπεύθυνους φορείς κατανοητό ότι αυτό που καταναλίσκεται είναι το "ενεργειακό κεφάλαιο" και όχι το "ενεργειακό εισόδημα". Ξοδεύουμε δηλαδή ενέρ-

γεια από το υπάρχον κεφάλαιο". Επομένως γρήγορα θα έρθει η εποχή που τα ορυκτά αποθέματα καυσίμων θα εξαντληθούν, ιδίως τα ευκόλως μεταφερόμενα και χρησιμοποιούμενα πετρέλαια και φυσικά αέρια.



Σχ. 1,1. Στατιστική παράσταση της παγκόσμιας καταναλώσεως ενέργειας.

Είναι φανερό ότι, καθώς αυξάνει ο πληθυσμός της γης και οι τεχνολογικές ανάγκες και απαιτήσεις μεγαλώνουν εκθετικά, αυτά τα αναντικατάστατα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων πρέπει να παύσουν να υφίστανται τη σημερινή ανηλεή και αντιοικονομική εκμετάλλευση. Πρέπει να στραφούμε σύντομα στην εκμετάλλευση ενέργειας από νέες πηγές. Έχει επίσης γίνει κατανοητό ότι η ενεργειακή απόδοση κατά τη διαδικασία καύσεως των ορυκτών καυσίμων είναι σημαντικά μικρή εξαιτίας απαραβίαστων περιορισμών που εισάγει ο περίφημος δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής.

Πρέπει επομένως η κατανάλωση των καυσίμων αυτών να γίνεται

όσο το δυνατό αποδοτικότερα. Αυτό μπορεί να συμβεί με τη μετατροπή της χημικής ενέργειας των καυσίμων απευθείας σε ηλεκτρική, οπότε θα παρακαμπτόταν η απαίτηση που θέτει η αρχή του Carnot, της μερικής μόνο μετατροπής της θερμότητας σε μηχανικό έργο.

Τελευταία άρχισε να διεξάγεται ένας εντονότατος αγώνας για την αναζήτηση καινούργιων πηγών ενέργειας. Στις επιδιώξεις μας αυτές εντάσσονται και οι προσπάθειες της καλύτερης και ευρύτερης χρησιμοποίησεως των καλούμενων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η παλιρροϊκή, η ηλιακή, η γεωθερμική, η αιολική κ.α.

Η προσπάθεια για την ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και γενικότερα η εξοικονόμηση ενέργειας είναι απαραίτητη και για έναν άλλο σπουδαιότατο λόγο. Τα ορυκτά καύσιμα αποθέματα αποτελούν και θα αποτελέσουν ακόμη περισσότερο στο μέλλον πρώτες ύλες για πολλούς κλάδους της παραγωγικής διαδικασίας και γι' αυτό δεν πρέπει να σπαταλούνται στις καύσεις, για παραγωγή ενέργειας.

Ζηηρό είναι σήμερα το ενδιαφέρον για την ενεργειακή αξιοποίηση των παλιρροϊών. Έτσι π.χ. στον κόλπο Πασσαμακόντου μεταξύ της Πολιτείας Μαίην των Η.Π.Α. και του Καναδά, η αντίστοιχη πλημμυρίδα και η αμπάτιδα μετακινούν 2 δισεκατομμύρια τόννους νερού με ρυθμό 12 ωρών, μπρος και πίσω. Η επιφάνεια της θάλασσας ανεβοκατεβαίνει έτσι 5,5 m κατά μέσο όρο. Η ημερήσια αιχμή της αποδόσεως σε ηλεκτρική ενέργεια υπολογίζεται ότι στην περίπτωση αυτή είναι 1.000 MW. Τελειότατο παλιρροϊκό εργοστάσιο υπάρχει σήμερα και στις όχθες του ποταμού Ρανς στις ακτές της Βρετάνης.

Ακόμη μεγαλύτερη προσοχή δίνεται στην ενεργειακή εκμετάλλευση του ηλιακού φωτός. Η ηλιακή ενέργεια μας παρέχεται, όπως είπαμε, σε αφάνταστες σε μέγεθος ποσότητες. Δυστυχώς ακόμη και σήμερα οι εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας είναι περιορισμένες.

Οι προσπάθειες που γίνονται πρόσφατα για την τελειοποίηση και την εύρεση καινούργιων φωτοβολταϊκών και γενικότερα φωτοηλεκτρικών συστημάτων είναι πραγματικά αξιόλογες. Σήμερα πολλές συσκευές που λειτουργούν με ηλιακούς συσσωρευτές άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε σημαντικό βαθμό στην πράξη.

Αρκετά ικανοποιητικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η ενέργεια του ατμού που δημιουργείται στα έγκατα της γης από τη θερμότητά της και που αναπηδά από τα ειδικώς ανορυγμένα φρέατα, για να διοχετευθεί σε στροβιλογεννήτριες. Σήμερα στο ατμοηλεκτρικό εργοστάσιο του Λαρνταρέλλο στην Ιταλία παράγονται τρία δισεκατομμύρια kWh το χρόνο. Αυτή η ηλεκτρική ενέργεια είναι αρκετή για να κινεί κατά μεγάλο ποσοστό τους ιταλικούς ηλεκτροκίνητους σιδηροδρόμους.

Σημαντικές όμως είναι και οι προσπάθειες που γίνονται για την εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας. Αυτή, αν και αρκετά παραδοσιακή (π.χ. ανεμόμυλοι για τους αλεστικούς μύλους και για την άντληση νερού), αναπτύσσεται και πάλι τα τελευταία χρόνια, ώστε να μεγιστοποιηθεί η δέσμευση της κινητικής ενέργειας των ανέμων.

Αναμφισβήτητα όμως η πιο ελπιδοφόρα μορφή ενέργειας είναι η πυρηνική. Πυρηνικοί αντιδραστήρες, που χρησιμοποιούν τις αντιδράσεις σχάσεως, άρχισαν να ανεγείρονται σε πολλά μέρη της γης. Για να μπορέσει όμως να γίνει πλήρης εκμετάλλευση στα παγκόσμια αποθέματα πυρηνικών καυσίμων, κατασκευάζονται σήμερα και "αντιδραστήρες εκτροφείς", στους οποίους παράγεται το σχάσιμο υλικό Πλουτώνιο, από ουράνιο 238. Οι σύγχρονοι αντιδραστήρες βασίζονται σε καινούργια τεχνολογία και δεν είναι τόσο επικίνδυνοι, όσο οι παλαιού τύπου (Τσερνομπίλ).

Ανεκμετάλλευτη όμως ακόμη παραμένει η ενέργεια που προκύ-

πτει από τη σύντηξη του υδρογόνου. Η παραγωγή αυτή ενέργειας από την πυρηνική σύντηξη θα εύρισκε ανεξάντλητη πρώτη ύλη στο παραγόμενο ηλεκτρολυτικά υδρογόνο από τους ωκεανούς της υδρογείου. Πριν όμως πετύχουμε την τιθάσευση αυτής της ανυπολόγιστης ενέργειας, πρέπει να βρούμε "δοχεία", μέσα στα οποία θα μπορούσε να γίνει με ασφάλεια η τρομερή αυτή αντίδραση συντήξεως, γιατί καμιά ουσία δεν υπάρχει που θα άντεχε στις καταπληκτικές θερμοκρασίες, που αναπτύσσονται κατά τη διεργασία της συντήξεως. Ως τώρα η πιό φιλόδοξη προσπάθεια για να βρεθεί λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η μελέτη των λεγόμενων "μαγνητικών δοχείων". Δηλαδή γίνεται προσπάθεια να βρεθούν διατάξεις που χρησιμοποιούν ισχυρότατα μαγνητικά πεδία για να δημιουργήσουν περιβαλλόμενο χώρο, μέσα στον οποίο θα πραγματοποιείται η αντίδραση συντήξεως. Πολλοί επιστήμονες πιστεύουν ότι το πρόβλημα αυτό θα λυθεί συντομότερα απ' ό,τι προδιαγράφουν οι σημερινοί συντηρητικοί υπολογισμοί και μάλιστα με μέσα που ακόμη δεν μπορούμε ίσως να υποψιασθούμε. Αν τελικά λυθεί το πρόβλημα αυτό, το δευτέριο και μόνο που υπάρχει στις θάλασσες, το οποίο μπορεί και αυτό να ληφθεί ηλεκτρολυτικά (από το D_2O που υπάρχει στο H_2O), θα μπορούσε να προμηθεύσει ένα δισεκατομμύριο φορές περισσότερη ενέργεια από αυτή που απομένει σ' όλα τα ανθρακοφόρα και πετρελαιοφόρα κοιτάσματα του πλανήτη μας.

Όπως και αν έχει το πράγμα, σήμερα από όλες σχεδόν τις πηγές ενέργειας αυτό που τελικά επιδιώκουμε να πάρουμε είναι ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτό μπορεί να μας δώσει γαλβανικά καύσιμα (π.χ. H_2), τα οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν εκεί όπου χρειαζόμαστε ενέργεια, για τη μετατροπή της χημικής τους ενέργειας σε ηλεκτρική. Να γιατί σήμερα οι ηλεκτροχημικοί μετατροπείς και γενικότερα οι ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας και διατάξεις συσ-

σωρεύσεως αυτής έχουν αποκτήσει τεράστιο ενδιαφέρον.

Οι ηλεκτροχημικές αυτές διατάξεις μπορούν να χρησιμοποιούνται καύσιμα, χωρίς να προκαλούν τελικά μόλυνση στο περιβάλλον μας. Πράγματι, και λόγοι περιορισμού της ρυπάνσεως του αέρα επιβάλλουν να χρησιμοποιούμε τη χημική ενέργεια των καυσίμων, όχι πια στις μηχανές εσωτερικής καύσεως, αλλά στα γαλβανικά ή ηλεκτροχημικά συστήματα. Με τον τρόπο αυτό γίνεται εκμετάλλευση της ενέργειας με απόδοση που φθάνει τα 90 % και δεν περιορίζεται στα 25 %, όπως γινόταν μέχρι σήμερα, κατά τη μετατροπή της χημικής ενέργειας των καυσίμων πρώτα σε θερμότητα, με θερμική καύση αυτών, και ύστερα σε μηχανική ενέργεια, που τελικά έδινε ηλεκτρισμό. Πρέπει δηλαδή να παίρνουμε τη χημική ενέργεια των καυσίμων με "ηλεκτροχημική" καύση. Έτσι θα περιορισθεί σημαντικότερα και η ρύπανση της ατμόσφαιρας.

Με τα ηλεκτροχημικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί ακόμη να αποφευχθεί και η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με CO_2 , η αύξηση της συγκεντρώσεως του οποίου στον αέρα μπορεί να έχει τρομακτικές συνέπειες, εξαιτίας της αυξήσεως της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 2°C στο περιβάλλον θα έχει σαν δραματικότερη συνέπεια την άνοδο της στάθμης των θαλασσών κατά 1 περίπου μέτρο. Αυτό υπολογίζεται ότι θα συμβεί λίγο μετά το 2000, αν δεν παύσουμε αλόγιστα να καίμε θερμικά τα καύσιμα. Μόνο στις "ηλεκτροχημικές μηχανές" μπορεί να γίνει απευθείας θερμοδυναμικά αντιστρεπτή η μετατροπή της χημικής ενέργειας των καυσίμων (φυσικών και συνθετικών) σε ευκόλως χρησιμοποιούμενη ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς καθόλου αρνητικές επιπτώσεις στην κατάσταση του περιβάλλοντος.

ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ.

Όπως γνωρίζουμε, η μέθοδος που χρησιμοποιείται πίο πολύ σήμερα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι μιά έμμεση μέθοδος. Κατ' αυτή, μιά χημική αντίδραση παράγει θερμότητα που προκαλεί αύξηση του όγκου ενός αέριου συστήματος, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενδιάμεσα μηχανικής ενέργειας που μετατρέπεται στη συνέχεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Έτσι υπεισέρχεται αυστηρότατα η περιοριστική "Αρχή του Carnot", δηλ. ο 2^{ος} θερμοδυναμικός νόμος, που επιβάλλει μερική, πολύ μικρή, μόνο μετατροπή της αρχικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Θα ήταν λοιπόν πολύ καλύτερα να πετυχαίναμε απευθείας μετατροπή μιάς μορφής ενέργειας σε ηλεκτρική, χωρίς τη μεσολάβηση της μηχανικής ενέργειας. Αρκετές τέτοιες μέθοδοι είναι σήμερα γνωστές και χρησιμοποιήσιμες. Αυτές ονομάζονται γενικά μέθοδοι απευθείας ή άμεσης μετατροπής ενέργειας σε ηλεκτρικό ρεύμα.

Έτσι π.χ. στο θερμοϊονικό μετατροπέα ένας ηλεκτρονικός αγωγός θερμαίνεται μέχρις ότου αρχίσει να εκπέμπει ή να αποδίδει ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια μπορούν να προσληφθούν από ένα άλλο ηλεκτρόδιο και έτσι είναι δυνατό να δημιουργηθεί ή να προκληθεί ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα εξωτερικό κύκλωμα που περιέχει και έναν αποδέκτη ηλεκτρικού φορτίου. Η αρχή λειτουργίας ενός θερμοϊονικού μετατροπέα δίνεται απλά στο σχήμα 1,2.

Αντίστοιχος μετατροπέας είναι και ο λεγόμενος θερμοηλεκτρικός μετατροπέας. Σ' αυτόν δύο διαφορετικά υλικά Α και Β (μέταλλα ή ημιαγωγοί) συνδυάζονται προς δημιουργία δύο επαφών. Η μιά επαφή θερμαίνεται και η άλλη διατηρείται ψυχρή (Σχ. 1,3). Έτσι δημιουργείται θερμοηλεκτρικό ρεύμα που μπορεί να τροφοδοτήσει