

Úvod

Tento text je míněn jako doprovodný text k úloze Termodynamická I (19. ročník 2. série) a klade si za cíl motivovat vás ke studiu termodynamiky a poskytnout do něj odrazový můstek.

Proč je termodynamika pro chemika užitečná?

Termodynamika má v chemii bezpočet aplikací, například ji lze použít na následující problémy:

- *termochemie - např.: Kolik tepla se uvolní při té či oné reakci?*
- *elektrochemie - např.: Jak odhadnout napětí baterie ze znalosti jejího chemického složení?*
- *fázové rovnováhy - např.: Jak můžeme ze zkvašených švestek udělat slivovici?*

Proč vznikl tento text?

Termodynamika je pro chemiky neskutečně důležitý nástroj! Kdybyste si ale sedli k učebnici termodynamiky s tím, že se chcete naučit něco o rovnovážných reakcích či elektrochemii, zjistili byste, že první koncepty, o kterých se dozvíte, budou, jaké různé druhy veličin existují, jak spočítat účinnost parního stroje a spousta dalších věcí, ke kterým jste se neupsali. V tomto textu si ukážeme, jak na sebe tyto koncepty navazují a jak jejich porozumění nakonec vede k lepšímu chápání chemických problémů. Nebudeme však jednotlivé koncepty vysvětlovat, neboť to už udělali jiní mnohem lépe, než bychom to svedli my. Berte tento text tedy jako takového průvodce termodynamikou, ve kterém je představena základní struktura této disciplíny

Analogie s Newtonovým gravitačním zákonem

Pro pochopení struktury termodynamiky může dobře posloužit následující filosofická diskuze významu Newtonova gravitačního zákona, který může být zapsán takto:

$$F_g = G \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{r^2}$$

Proč je tato rovnice tak důležitá? V čem se tak zásadně liší třeba od náhodné rovnice: $o = \frac{23b^3}{14-3q}$?

Proč tu náhodnou rovnici také nenazýváme nějakým zákonem? Vždyť tam je také nějaké rovnítko a „písmenka“, stejně jako v Newtonově zákonu. Odpovíme-li si na tyto otázky, bude chápání zbytku tohoto textu o termodynamice podstatně snazší. První důležitou vlastností Newtonova gravitačního zákona je, že jsou v něm uvedeny veličiny, které něco znamenají. Tedy pod r si všichni představí vzdálenost, pod F sílu a pod m hmotnost (resp. takto je to definováno). V náhodné rovnici 2 oproti tomu figurují písmenka, kterým jsme nepřiradili žádný fyzikální význam. Druhou zásadní vlastností Newtonova gravitačního zákona je, že nám dává schopnost něco předpovídat. Konkrétně, umístíme-li objekty o hmotnostech m_1 a m_2 do vzájemné vzdálenosti r , budou na sebe působit gravitační silou F . Aby nedošlo k nedorozumění, toto neplatí z té rovnice, ale bylo to vyzorováno a Newtonův gravitační zákon je pouhým shrnutím těchto pozorování do formy, se kterou můžeme dále pracovat, třeba předpovídat „co se bude dít když ...“ O to samé se snaží termodynamika, která také chce shrnout nějaká pozorování (například co mají společného všechny děje, které probíhají) takovým způsobem, abychom mohli předpovídat, „co se stane když ...“ Jenomže, na rozdíl od Newtonova zákona gravitace, který pracuje s představitelnými pojmy jako například vzdálenost, hmotnost a sílu, termodynamika propojuje velmi špatně představitelné koncepty. Aby termodynamické zákony (v podobě rovnic) dávaly smysl, musíme chápat veličiny, o kterých tyto zákony něco říkají! A proto je velká část termodynamických učebnic věnována právě vysvětlování těchto veličin a ne jinak tomu bude v tomto textu.

Cíl termodynamiky

Ještě jedna vsuvka. Newtonův zákon gravitace řeší, jakou gravitační silou na sebe působí všechny hmotné objekty. Co ale řeší termodynamika, v tom nejabstraktnějším smyslu? Termodynamika řeší, co mají společného všechny děje¹, které probíhají. První a druhý termodynamický zákon² jsou de facto dvě kritéria, která musí děj splňovat, aby mohl proběhnout. U všech dějů, u kterých jsme pozorovali, že proběhly, potažmo tato kritéria splněna byla, a nikdy se nám nepodařilo uskutečnit děj, u kterého by splněna nebyla. Tato kritéria jsou vyjádřena těmito veličinami: práce, teplo, vnitřní energie a entropie. Právě je musíme pochopit, než můžeme pochopit, co nám termodynamika říká. (Chceme pochopit kritéria proveditelnosti → ta jsou vyjádřena prvním a druhým termodynamickým zákonem → v těch vystupují práce, teplo, vnitřní energie a entropie → musíme nejdřív pochopit tyto veličiny)

Veličiny v termodynamice

Jak se je učit?

Než začneme, je dobré zmínit ještě jednu filozofickou připomínku k přístupu k termodynamice. Když poprvé narazíte na fyziku, tak se pravděpodobně zabýváte dobře představitelnými veličinami jako právě dráhou, rychlostí a hmotností. Umíte-li si je intuitivně představit, pomůže vám to v řešení příkladů. Bohužel některé (nebo spíš většina) termodynamické veličiny, jako například Gibbsova energie, jsou těžko představitelné a snaha si danou veličinu „představit“ může studium termodynamiky značně zkomplikovat. Místo toho bych doporučoval se ptát: „Proč někdo zavedl tuto veličinu?“. Protože zrovna v termodynamice je mnoho veličin, které lidi zavedli podle potřeby, jenom proto, že byly užitečné (vycucali si je z prstu, podle toho, jak se jim to hodilo). To by bylo z filosofických poznámek a pojďme se vrhnout na věc.

Systém a okolí

Když termodynamik řeší nějaký problém, jako první vymezí oblast, která ho zajímá, a tu nazve systémem, zatímco zbytek světa, který ho (tolik) nezajímá, nazve okolím (systému). Protože systém lze vymezit vícero způsoby, typicky učebnice termodynamiky [začínají výčtem různých druhů systémů](#). To je pro nás však zbytečný detail a můžete ho s radostí ignorovat. Uvádím to jen proto, že budu často používat termíny „systém“ a „okolí“, kde systém je něco (například kádinka, válec s plynem apod.), v čem probíhá děj, o kterém chci něco říct, a okolí je všechno, co se nachází kolem systému.

Ideální plyn

Jak bylo řečeno výše, aby termodynamické zákony nebyly jen náhodné rovnice, musí propojovat veličiny, které mají význam, na kterém se všichni shodnou. Naneštěstí veličiny používané v termodynamice bývají často docela zvláštní. Aby jejich vysvětlování nebylo moc abstraktní, ilustruje se často na jednoduchém systému. Geniálním systémem pro tyto ilustrace je ideální plyn v nějaké nádobě (nejčastěji ve válci s pohyblivým pístem). Při studiu termodynamiky se proto tomuto modelu nevyhnete, neboť jsou na něm ilustrovány mnohé koncepty. [Zde si můžete přiblížit, o co jde. Z odstavce „vlastnosti“ potřebujete znát pouze stavovou rovnici ideálního plynu.](#)

¹ Striktně vzato, všechny „makroskopické děje“.

² Termodynamika má ještě dva další zákony, nultý a třetí, ale ty **pro tento text** (úvod do termodynamiky) nejsou tak zajímavé, a proto je budu ignorovat.

Veličiny

Pomocí veličin popisujeme systém a jeho chování, a proto je jejich pochopení klíčové. Předtím, než se ale pustíme do jednotlivých veličin, je dobré vysvětlit některé kategorie, do kterých je lze rozdělit, protože to může pomoci s pochopením jejich definic a využití.

Stavové a dějové veličiny

Stavové veličiny (např. objem, tlak, teplota) popisují konkrétní stav systému. Stav Můžeme tedy například říci „systém (např. ideální plyn) má teplotu $X\text{ }^{\circ}\text{C}$ “. Rozdíl stavových veličin mezi dvěma stavy závisí pouze na počátečním a koncovém stavu systému, nikoliv na způsobu provedení této změny. Oproti tomu dějové veličiny (např. práce a teplo) jsou spojeny s určitým dějem a nelze jimi popsat celý systém.

Příkladem stavové veličiny je nadmořská výška a příkladem dějové veličiny je ušlá vzdálenost. Co to znamená? Představme si, že se vydáme na výlet mezi dvěma rozcestníky, u kterých nás někdo vyfotí. Na prvním rozcestníku je „1000 m n. m.“ a na druhém je „1400 m n. m.“ Když se vrátíme z výletu, ukážeme fotky babičce. Co z nich ona může vyčíst o našem výletě? Zaprvé to, že se naše nadmořská výška změnila o +400 m. Tím si může být jistá, protože rozdíl nadmořské výšky (stavové veličiny) mezi začátkem (první stav) a koncem (druhý stav) naší cesty nezávisí na tom, jakou cestu jste zvolili. Naopak z fotek nemůže nic vyčíst o vzdálenosti, kterou jsme ušli. Ta bude záviset na cestě, kterou jsme zvolili. Zároveň vidíme, že ukážeme-li babičce pouze jednu fotku, nemá smysl hovořit o ušlé vzdálenosti (na té fotce). Ta totiž nesouvisí s jedním místem (stavem), ale s cestou mezi dvěma místy (dějem, který převede systém z jednoho stavu do druhého). Ušlou vzdálenost tedy označujeme jako dějovou veličinu proto, že

1. její změna závisí na cestě a
2. její nelze hodnotu přisoudit jednomu stavu.

Analogicky, stav ideálního plynu, je charakterizován čtyřmi stavovými veličinami (látkové množství, teplota, tlak a objem). Rozdíl těchto veličin, mezi dvěma stavy, je dán pouze těmito stavy. Na druhou stranu, práce a teplo jsou veličiny dějové (vizte níže).

Absolutní a relativní veličiny

Absolutní veličiny (např. objem, tlak, entropie) mají absolutní hodnotu, tedy existuje „nulová hodnota“ této veličiny, která vyplývá z definice dané veličiny. Můžeme říci, že systém má konkrétní hodnotu (například „systém má objem 5 l“). Dalšími příklady jsou hmotnost, tlak, termodynamická teplota... Relativní veličiny (např. vnitřní energie, entalpie, Gibbsova energie) nemají absolutní hodnotu, neexistuje tedy „nulová hodnota“, která by vyplývala z definice, ale můžeme ji arbitrárně stanovit. Nemůžeme tedy říci, že systém má entalpii 300 J, ale mohli bychom říci, že systém má v tomto stavu o 300 J entalpie víc, než by měl v tom či onom stavu.

Práce a teplo

Práce a teplo jsou dějové veličiny, které popisují výměnu energie mezi systémem a okolím. Jejich pochopení je důležité pro pochopení prvního termodynamického zákona.

Stručně řekněme, že

práce je energie přenesená v takové formě, že ji všichni beze zbytku lze využít na zvedání závaží (jinou mechanickou činnost), přeměnit na teplo nebo libovolně rozložit na kombinaci obojího.

teplo je energie přenesená z místa s vyšší teplotou do místa s nižší teplotou. Nelze ji přímo využít na zvedání závaží.

[Lépe vysvětleno zde.](#)

Různé procesy s ideálním plynem

Aby práce, teplo a další veličiny nebyly tolik abstraktní, je dobré si je ilustrovat na jednoduchých příkladech. Takové jednoduché příklady jsou *izobarické, izochorické, izotermické a adiabatické* procesy, které se za tímto účelem vyskytují v učebnicích o termodynamice. Na tomto místě se též sluší zmínit, že děje lze rozdělit na *reverzibilní a ireverzibilní*. To je jednak dobrá myšlenková pomůcka, ale zároveň je toto rozdělení nutné k definici entropie.

Pokud nevíte co výše uvedené pojmy znamenají, doporučuji

- 1) najít si definice *izobarického, izochorického, izotermického a adiabatického* procesu a najít si, jak se počítá práce, kterou ideální plyn vykoná při těchto dějích. To si můžete procvičit na nějakých příkladech např. z [VŠCHT příkladovníku](#), konkrétně [třeba tento řešený příklad](#) je velmi relevantní.
- 2) najít si definice *reverzibilního a ireverzibilního* procesu.

K *reverzibilnímu* procesu bych jenom podotkl, že jde o v přírodě se nevyskytující proces, který je ale velmi užitečný užitečný. Pokud byste tedy měli problém s tím, jak si ho představit, je to v pořádku - musí to být trochu matoucí.

První termodynamický zákon

První termodynamický zákon je de facto zákonem zachování energie.

$$\Delta U = w + q$$

kde ΔU je změna stavové veličiny vnitřní energie systému při nějakém ději, w a q jsou práce, respektive teplo, které systém vyměnil s okolím při tom samém ději. Co nám toto říká? Strašně cool věc! Přestože teplo a práce doprovázející nějaký děj (změnu systému ze stavu 1 do stavu 2) závisí na cestě, kterou tato změna byla provedena, jejich součet na této cestě nezávisí a bude vždy stejný! Je určen jen a pouze počátečním a koncovým stavem.

Porovnáním dvou stavů systému ([fotek v analogii s nadmořskou výškou](#)) nemůžeme říct nic o práci, w , aniž bychom znali cestu mezi těmi stavy. Ani nemůžeme říci nic o teple, q . Ale to, jak se změnil jejich součet, zjistíme jenom porovnáním těchto stavů, protože nezávisí na cestě, kterou byl systém převeden z jednoho stavu do stavu druhého!

Znaménkové konvence

Na tomto místě je dobré trochu pohovořit o znaménkových konvencích. Výměna energie je vždy vztažena na systém. To jde často proti intuici, protože o strojích jsme zvyklí přemýšlet z pohledu člověka, který stroj používá, např. auto pro nás vykoná práci, nebo hořící táborák nám vytvoří teplo.

Ve standardní konvenci teplo, které systém přijme, zvyšuje jeho vnitřní energii a má kladné znaménko. Naopak uvolňuje-li systém teplo, například při exotermické reakci (táborák), snižuje se jeho vnitřní energie, a teplo má tudíž záporné znaménko. Pro práci je podobná konvence. Je-li například použita síla ke stlačení plynu, má práce kladné znaménko (plyn v pumpičce, když hustíme kolo). Vykoná-li systém práci, práce je záporná (hořící benzín v roztahujícím se pístu motoru u auta).

Závislost vnitřní energie na teplotě

Předtím, než budeme pokračovat dál, se pojdme podívat na jednu otázku týkající se vnitřní energie, která zní³: „Jak se změní vnitřní energie systému zvýší-li se jeho teplota o jeden kelvin?“ Aby tato otázka nebyla moc abstraktní, budeme uvažovat konkrétní systém, a to 1 mol ideálního plynu v hermeticky uzavřené nádobě (např. tlakový hrnec se zavřeným ventilem). Protože plyn nemůže expandovat, práce w vykonaná

³ tuto otázku si klademe, protože se odpověď na ní je užitečná pro řešení mnoha problémů.

plynem při ohřevu je rovna nule. Můžeme tedy psát $\Delta U = w + q = 0 + q = q$. Protože se systém ohřál o jeden kelvin, přijaté teplo q a tedy i změna vnitřní energie ΔU jsou kladné. O kolik přesně se ale U zvětší? Toto je charakterizováno izochorickou⁴ molární kapacitou $c_{v,m}$ která říká o kolik joulů se zvýší vnitřní energie jednoho molu látky, zvýší-li se její teplota o jeden kelvin.

$$\Delta U_m = c_{v,m} \cdot \Delta T$$
$$c_{v,m} = \frac{\Delta U_m}{\Delta T}$$

ΔU_m je změna vnitřní energie jednoho molu látky, která je ohřána o ΔT . Podobně můžeme definovat molární izobarickou tepelnou kapacitu, $c_{p,m}$, která popisuje změnu molární entalpie systému s teplotou:

$$\Delta H_m = c_{p,m} \cdot \Delta T$$
$$c_{p,m} = \frac{\Delta H_m}{\Delta T}$$

Na tomto místě je dobré podotknout, že vnitřní energie ideálního plynu závisí jen a pouze na jeho látkovém množství a teplotě.

Druhý termodynamický zákon

Vraťme se se k otázce, co mají společného všechny děje, které probíhají. První zákon termodynamiky říká, že energie se při nich zachovává. Jenže existuje spousta dějů, které toto kritérium splňují, ale přesto jsme je nikdy nepozorovali. Kdybychom například uvažovali dvě tělesa o různé teplotě ve vzájemném kontaktu, a to s nižší teplotou předalo 100 J tepla tomu s vyšší teplotou, nebylo by to v rozporu s prvním termodynamickým zákonem, a přesto je to nemožné. Ukázalo se totiž, že všechny probíhající děje mají ještě jedno kritérium společné. Tímto kritériem je druhý termodynamický zákon, na který se podíváme příště.

⁴ Izochorický - konstantní objem