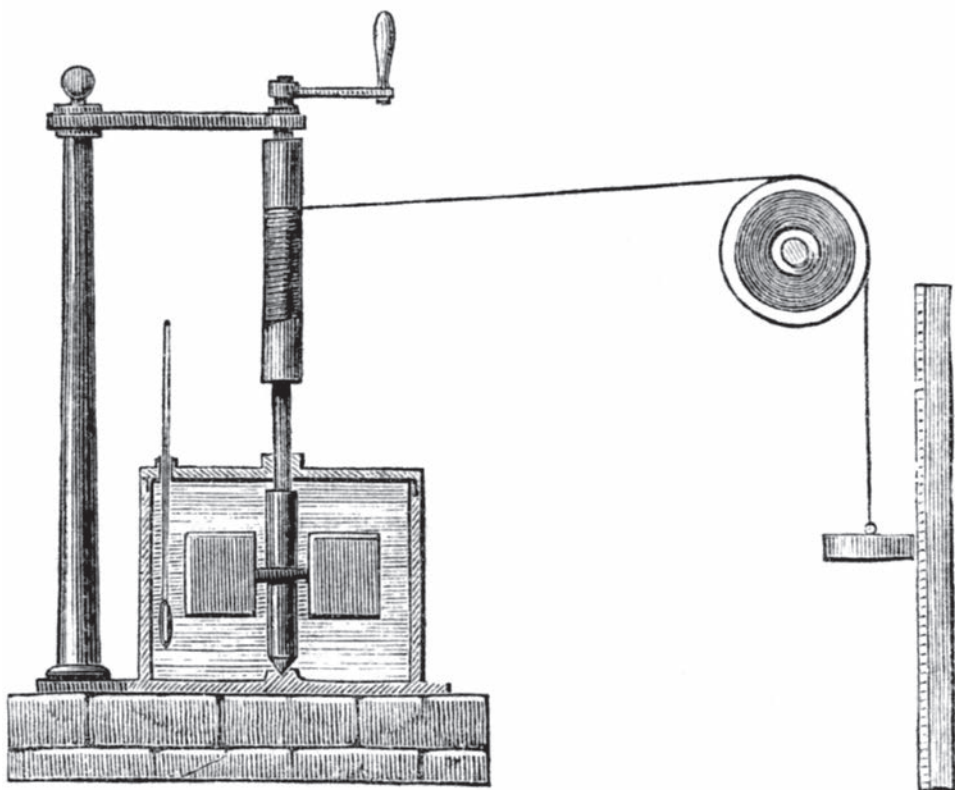


Několik vět, které nelze zakázat



Akademie věd
České republiky



věda 51
kolem
nás
co to je...

Ústav chemických procesů Akademie věd České republiky, v. v. i., je jedním ze šesti ústavů sekce chemických věd AV ČR a centrem výzkumu a vývoje v oblasti chemických procesů. Ústav (s původním názvem „Ústav teoretických základů chemické techniky – ÚTZCHT“) vznikl v Československé akademii věd r. 1960 a byl od samého počátku budován jakožto multidisciplinární vědecké pracoviště.

Jeho zakladatel a první ředitel prof. Vladimír Bažant byl chemický technolog s širokým rozhledem, který si byl dobře vědom významu oboru chemického inženýrství pro rozvoj českého chemického výzkumu a průmyslového vývoje. Proto pozval ke spolupráci prof. George L. Standarta, chemického inženýra z USA, který byl jedním ze zakladatelů českého chemického inženýrství v padesátých a šedesátých letech 20. století. Vědecký výzkum chemických procesů se samozřejmě nemohl obejít ani bez solidního fyzikálně chemického základu. Ten do ústavu přinesl prof. Eduard Hála a jeho tým fyzikálních chemiků, který přišel do nově budovaného areálu na severozápadním předměstí Prahy v Suchbátě-Lysolajích, otevřeného v roce 1964.

Dnes se práce vědeckých týmů ÚCHP zaměřuje na širokou škálu témat. Základní výzkum v oborech fyzikální chemie, chemického inženýrství, organické i anorganické chemie, chemické katalýzy nebo chemie a fyziky aerosolů tvoří vynikající zázemí pro výzkum aplikovaný. Ten se například zaměřuje na přípravu speciálních chemikálií, pokročilé procesy biorafinace, membránové separace či recyklace vzácných surovin a materiálů zatěžujících životní prostředí.

Týmy ÚCHP AV ČR také spolupracují s partnery z dalších ústavů Akademie věd v rámci programů **Účinná přeměna a skladování energie** a **Potraviny pro budoucnost** Strategie AV21 a byly nebo jsou členy projektových týmů evropských projektů programů FP7 či Horizon2020, např. ACTRIS a ACTRIS-2, EUCAARI nebo PRINTCR3DIT. Ústav je také nositelem Centra kompetence BIORAF.

Motto:

Teorie bývá o to působivější, oč jednodušší jsou předpoklady, ze kterých vychází, čím více různorodých věcí spojuje a čím širší je pole jejího využití. Proto na mě dělá hluboký dojem klasická termodynamika. Je to jediná obecná fyzikální teorie, která, jak jsem přesvědčen, v rámci využitelnosti svých základních pojmů nikdy nebude překonána.

Albert Einstein (1879–1955)

Klasická termodynamika

Když Albert Einstein v roce 1915 formuloval obecnou teorii relativity, pochopil, že bude nutné nalézt také jednotnou teorii fyzikálních polí, tedy jasný vztah mezi gravitační a elektromagnetickou silou. Nalezení této jednotné „teorie všeho“ je dnes metou, které se snaží dosáhnout mnozí fyzikové. V první polovině dvacátého století byl ale Einstein v tomto úsilí, které se tehdy zdálo pošetilé, osamocen, protože většina tehdejší vědecké práce se soustředila zejména na kvantovou fyziku. Možná právě proto složil takový hold klasické termodynamice, která skutečně je ucelenou teorií, jejíž platnost nelze zpochybnit. Tento krátký text se pokusí laskavému čtenáři přiblížit čtyři termodynamické věty, základy, na kterých je tato teorie postavena. Termodynamika, jak bude z textu patrné, je vědní obor, který se zabývá různými formami energie a tím, jak jsou tyto formy energie spolu spjaty. Proto je nejprve potřeba definovat pojem energie.

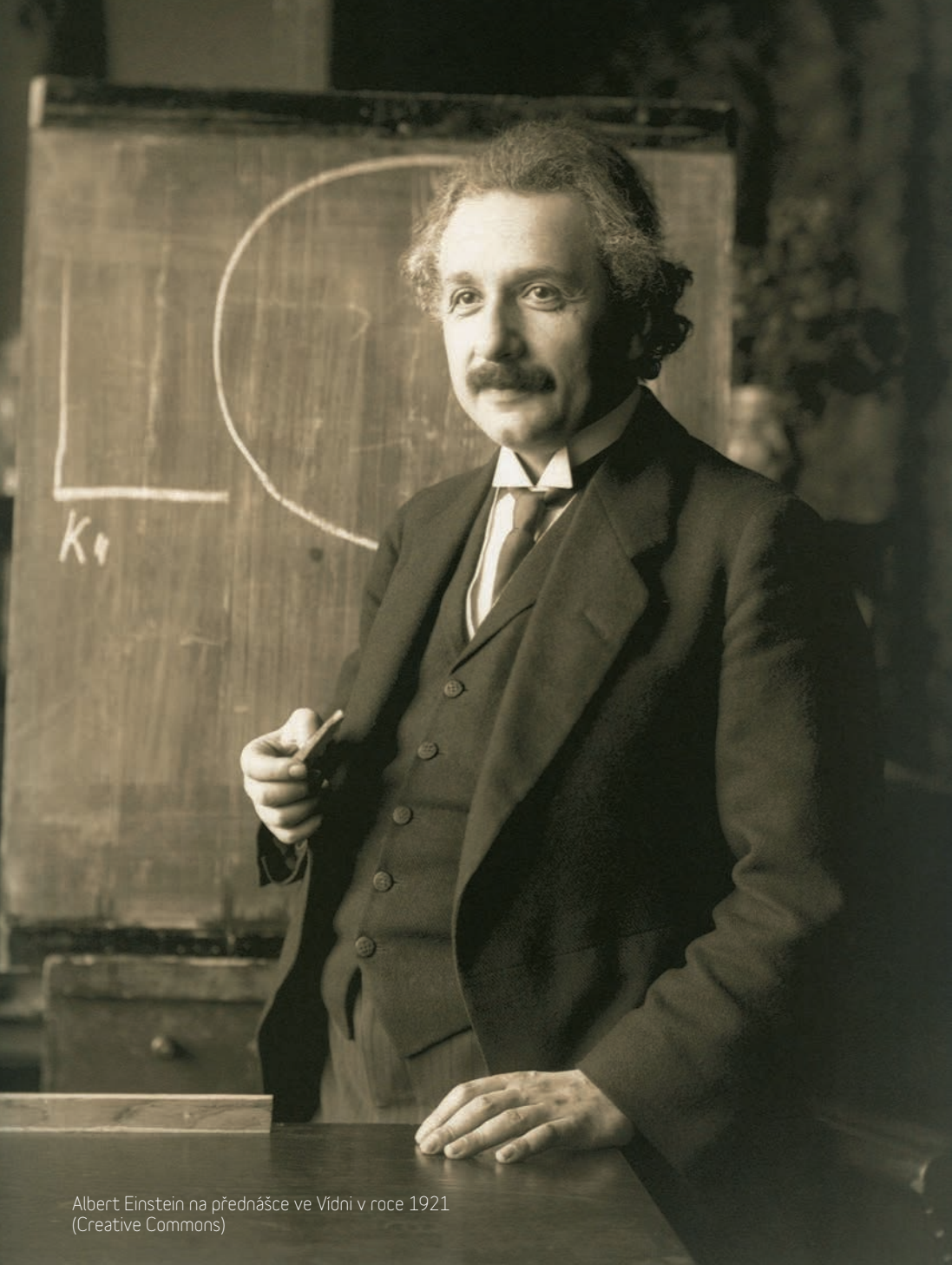
Energie

Co je to energie? Říkáme, že někdo má hodně nebo málo energie, „energie“ si například kupujeme a jejich cena neustále roste, ale viděl někdy někdo energii?

V první polovině devatenáctého století byl formulován zákon zachování energie, o kterém ještě bude řeč a podle kterého energie nemůže jen tak vzniknout nebo zaniknout, pouze přechází z jedné formy na jinou. Velmi specifickou formu energie například popisuje tato známá rovnice, kterou v rámci teorie relativity odvodil již zmíněný Albert Einstein.

$$E = mc^2$$

Tato rovnice velmi často asociuje atomový výbuch, aniž bychom si uvědomovali proč. Velmi zjednodušeně řečeno, ve hmotě o hmotnosti m je ukryta energie, kterou tato hmota může vydat ve formě záření o rychlosti světla. Rychlost světla ve vakuu je zhruba 300 milionů m/s, a tak se v jednom kilogramu hmoty ukrývá asi 90 PJ neboli 25 TWh energie. To odpovídá energii uvolněné při výbuchu více než 21 megatun TNT. Pro srovnání, výbuch atomové bomby nad Hirošimou odpovídal asi 12–15 kilotunám TNT (nad Nagasaki to bylo asi 22 kilotun). My se ale nemusíme bát, že jakákoliv hmota může každou chvíli vybuchnout s takovouto razancí, rovnice nám jen říká, že hmota a energie jsou v zásadě ekvivalentní. Tohoto poznatku je možné využít při interakci nestabilních jader radioaktivních látek



Albert Einstein na přednášce ve Vídni v roce 1921
(Creative Commons)

v jaderné zbrani, ale daleko častěji pro získání tepla z řízené jaderné reakce pro pohon turbín v jaderné elektrárně.

To je pouze jeden příklad, energie má mnoho dalších podob. Jaderná energie tu už byla zmíněna. Tepelná, mechanická, elektromagnetická, chemická – to vše jsou typy energie. Například chemickou energii skrytou ve vazbách molekul uhlovodíků, ze kterých se skládá benzín, spalováním převádíme na teplo. Toto teplo mění skupenství spalin z kapalných na plynné. Plynné spaliny pak pohánějí písty motoru, konají práci.

Richard Feynman a příběh o vědecky založené matce

Dalo by se říci, že energie je definována dodržáním zákona o zachování energie ... který zde ale ještě nebyl představen. Nejlépe zřejmě poslouží ilustrace příběhem.

Vyprávěl ho ve svých přednáškách americký fyzik, malíř, hudebník, génius, veselý člověk a v neposlední řadě nobelista Richard Feynman. V příběhu vystupuje jedna vědecky založená matka a malý Pěťa. Tato matka každý den uklízí po svém malém synovi jeho oblíbené stavebnicové kostky. Ví, že jich má určitý počet, a ačkoliv jich zprvu občas najde o pár míň, posléze obvykle nějakou objeví pod postelí nebo pod kobercem. To, že vždycky najde konstantní počet kostek, jí umožní ustanovit užitečný zákon zachování počtu kostek, díky kterému ví, že když večer posbírá daný počet kostek, může si být jista, že jsou všechny uklizené. Občas najde o několik víc, v takových dnech ale u nich bývá na návštěvě Pěťův kamarád Filípek, který s sebou pár kostek přinesl. Jindy zase najde o jednu míň, tu ale později najde pod otevřeným oknem. Aby zabránila přísunu kostek z okolí a jejich ztrátám do okolí, vrátí přebytečné kostky Filípkovi, zakáže mu k nim chodit a pečlivě zatluče okna a zamyká dveře do dětského pokoje, když si Pěťa hraje s kostkami.

$$N_{\text{kostky}} = \text{konst.}$$

Za nějaký čas je ale její víra v zákon zachování počtu kostek otřesena, když jich najde méně, aniž by měl Pěťa možnost kostky vyhazovat oknem nebo je jinak dostat z pokoje. Jako zkušená experimentátorka si však všimne, že se o určitou míru zvýšila hladina mýdlové vody v latoru. A tak nejprve změří výšku hladiny, vyloví kostku, změří základní výšku hladiny v latoru bez přítomnosti kostky (řekněme 10 cm) a zjistí, že jedna ponořená kostka hladinu zvýší o 2 cm. Takže opět svůj zákon o zachování počtu kostek upřesní, tentokrát do tvaru:

$$N_{\text{kostky}} + (\text{hladina} - 10) / 2 = \text{konst.}$$

Napříště tedy matka pro ověření zákona o zachování kostek pokaždé nejenom sbírá kostky v různých koutech pokoje, ale také měří výšku hladiny v umyvadle. O to větší je její zklamání, když jednoho dne najde zase míň kostek než odpovídá zákonu o jejich zachování. Tentokrát, jak si všimne, je v pokoji zavřená krabice. Chce se do ní podívat, ale Pěťa začne křičet, že to nemá dělat, protože je to jeho bedna s pokladem. Proto zváží plnou zavřenou krabici a počká do doby, než ji Pěťa sám otevře. Když jsou pak všechny kostky zase venku a pohromadě, zváží prázdnou krabici, zjistí že váží 50 g,



Richard Feynman

Richard Feynman s Robertem Oppenheimerem v Los Alamos (Creative Commons)



zváží jednu kostku, ta váží 10 g, a tato zjištění ji vedou k dalšímu upřesnění zákona o zachování počtu kostek do této podoby:

$$N_{\text{kostky}} + (\text{hladina} - 10) / 2 + (\text{hmotnost} - 50) / 10 = \text{konst.}$$

V jednom případě je zpočátku Pětova matka opravdu zoufalá, protože chybějící kostka není ani v lavoru, ani v krabici, ani pod kobercem, ani na skříni ani pod ní ... prostě nikde. Když už to chce vzdát, uvědomí si, že je v pokoji trochu tepleji než jindy, a tak změří teplotu v místnosti, zjistí nárůst o dva stupně Celsia. Pětu podrobí zevrubnému výsledku, ze kterého vyplyne, že si Pěťa hrál se sirkami a jednu kostku spálil. Matce se uleví hned dvakrát, protože Pěťa nejenže nepodpálil dům, ale také proto, že zákon o zachování počtu kostek pořád platí. Teď ho lze rozšířit o další člen do následujícího tvaru:

$$N_{\text{kostky}} + (\text{hladina} - 10) / 2 + (\text{hmotnost} - 50) / 10 + (\text{teplota} - 25) / 2 = \text{konst.}$$

Takto je možné přidávat další členy rovnice, které umožní spočítat kostky i na místech, kam se matka nesmí nebo nemůže podívat, nebo zjistit, kolik kostek bylo nějakým způsobem zničeno. V jednom případě třeba nalezneme hromádku pilin, jejíž váha odpovídá váze jedné kostky. Matka nakonec dospěje ke složitému vzorci pro veličinu, kterou musí vždy spočítat, ale jejíž hodnota zůstává stále stejná.

Příběh můžeme chápat jako metaforu o energii. Představme si, že nemáme žádné kostky. Když si odmyslíme první člen rovnice, počítáme s více či méně abstraktními pojmy. Důležité je si uvědomit, že když chceme ověřit zákon zachování energie pro nějaký systém (systémem ve vědecké hantýrce nazýváme pozorovanou oblast, např. onen dětský pokoj), musíme se ujistit, že žádná energie dovnitř neprojde ani neuteče ven. Navíc kostky mohou být např. různobarevné, ale ve své podstatě stejné, což ilustruje různé formy energie, které jsou vzájemně ekvivalentní.

Energie je neuchopitelná, možná trochu nepochopitelná, ale všudypřítomná. Různými typy energie, jejich schopností vykonávat práci a také tím, jak tyto působí na látky a jejich směsi, se zabývá již zmíněný obor termodynamika, jehož název je odvozen ze staré řečtiny, θερμη znamená teplo, δύναμις je pak síla. Celá termodynamika je pak založena na čtyřech větách termodynamických, díky kterým můžeme popsat a pochopit všechny pochody spojené s přeměnami tepla a různých druhů energie.

Pojednání o termodynamických větách je třeba zahájit větou nultou. Ta je ze všech čtyř vět nejjednodušší a definuje pojem teploty. Pokud je těleso A v tepelné rovnováze s tělesem B, má stejnou teplotu a pokud je těleso A v tepelné rovnováze s tělesem C, pak i těleso B musí být v tepelné rovnováze s tělesem C. Všechna tři tělesa mají tedy stejnou teplotu. Dotykové měření teploty je jedním z důsledků této věty; teploměr uvedeme do kontaktu s tělesem, jehož teplotu chceme zjistit. Teplo teče z teplejšího tělesa ke studenějšímu a když se tok tepla zastaví, mají obě tělesa stejnou teplotu.



Magdeburgské polokoule: pokus Otto von Guerickeho; autor Gaspar Schott (Otto von Guericke: *Experimenta nova (ut vocantur) Magdeburgica de vacuo spatio*, 1672; Creative Commons)

! Trocha historie (nikoho nezabije?)

Ve srovnání s chemií nebo matematikou, které jsou staré zhruba jako lidstvo samo, je termodynamika relativně mladá věda; systematicky začala vznikat až v 18. století na základě nutnosti popsat parní stroj.

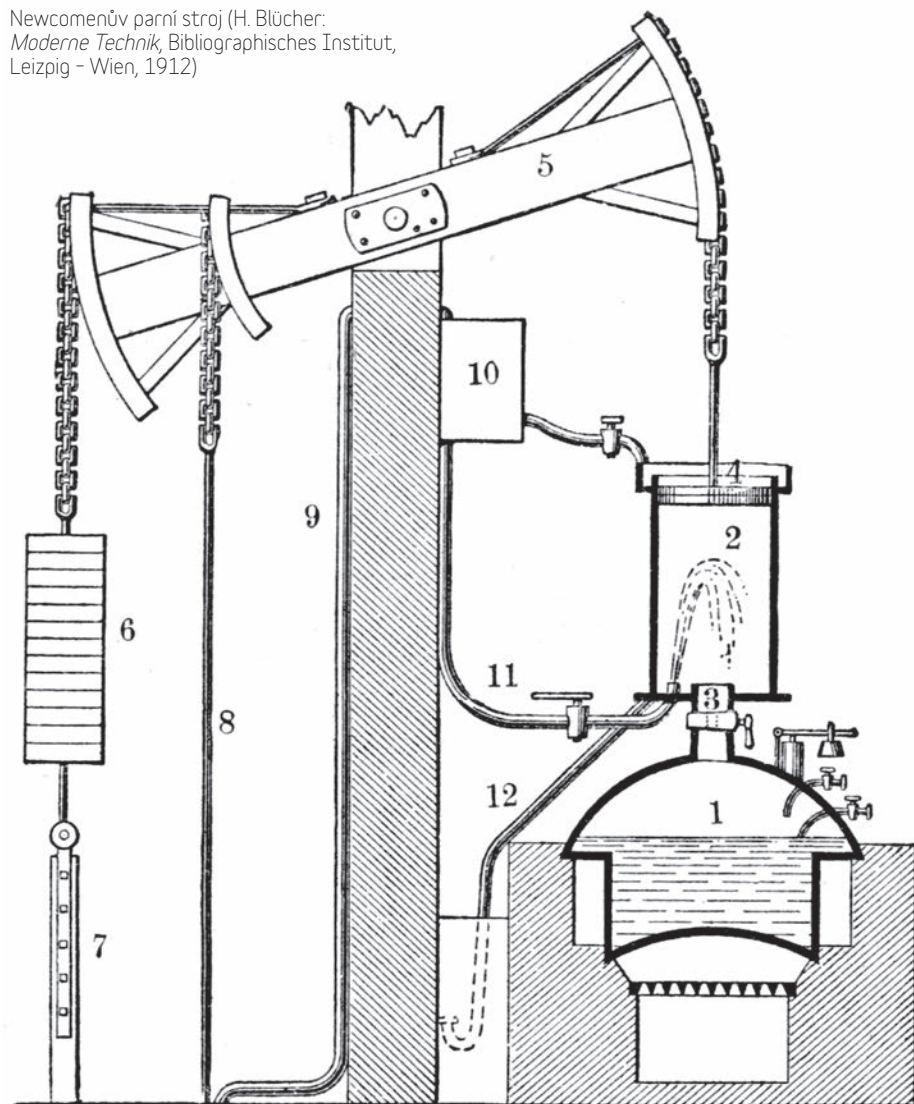
První základy termodynamiky však byly položeny ještě dříve, když Otto von Guericke v roce 1650 sestrojil první vývěvu. Její účinnost ukázal na pokusu s magdeburgskými polokoulemi. Dvě kovové polokoule spojil za pomoci oné vývěvy pouze podtlakem a pak se pokusil nechat je od sebe odtrhnout koňskými spřeženími. Na každé straně jich bylo patnáct, ale polokoule se jím rozdělit nepodařilo. Na jeho práci brzy navázali Robert Boyle a Robert Hooke, kteří ukázali souvislost mezi tlakem plynu, jeho teplotou a objemem a definovali Boyleův zákon: za konstantní teploty je tlak plynu nepřímo úměrný jeho objemu (když stlačíte balónek, jeho objem se zmenší, ale plyn uvnitř klade větší odpor proti vaší ruce). Dále pak Jacques Charles a Joseph Louis Gay-Lussac zjistili, že objem plynu je přímo úměrný jeho teplotě.

To byla důležitá zjištění, která umožnila Denisi Papinovi navrhnout tlakový hrnec. „Papiňák“, který má mnoho lidí doma, byl vynalezen roku 1679. Tlakový hrnec je dobře utěsněná nádoba, ve které ohřevem vody vzniká vodní pára. V prostoru se

stálým objemem páry přibývá a vzrůstá tak tlak. Se zvyšujícím se tlakem se zvyšuje teplota varu vody, a to velmi výrazně. V tlakovém hrnci může tlak narůst na téměř dvojnásobek atmosférického tlaku a voda v něm pak může vřít při necelých 120 °C místo běžných 100 °C.

Tlak v „papiňáku“ nám umožňuje rychleji uvařit jídlo, ale Papinův vynález byl v první řadě inspirací pro vynález parního stroje. Ne nadarmo se s érou tohoto vynálezu spojuje pojem průmyslové revoluce, protože to revoluce skutečně byla!

Newcomenův parní stroj (H. Blücher:
Moderne Technik, Bibliographisches Institut,
Leipzig - Wien, 1912)



James Prescott Joule (1825-1889),
autor Henry Roscoe
(*The Life & Experiences of Sir Henry
Enfield Roscoe*. Macmillan:
London and New York, s. 120, 1906;
Creative Commons)



Za vynálezce parního stroje je považován Thomas Newcomen, který v roce 1712 (o dobrých sedmdesát let dříve než James Watt) sestrojil první parní čerpadlo, kterým odčerpával vodu z uhelných dolů. James Watt ovšem v roce 1785 přišel se zdokonalenou konstrukcí, která se stala základem pro pohon dalších průmyslových strojů, mlýnů, hamrů, pil atd. Pomalé cestování koňmo nebo dokonce pěšky na dlouhé vzdálenosti se brzy stalo minulostí, parní lokomotiva umožnila výrazně rychlejší cestování. Dokonalejší návrhy parního stroje však vznikaly na čistě empirických základech, bez jasného chápání dějů, na kterých bylo jejich fungování postaveno. Tři věty termodynamické, o kterých teď bude řeč, umožnily fungování parního stroje pochopit dokonale, ale hlavně položily základ teorie, jejíž obecná platnost dodnes nebyla a zcela jistě nikdy nebude zpochybněna.

První věta termodynamická

První věta termodynamická je oním zákonem o zachování energie, o kterém byla řeč v předchozích odstavcích. Kromě toho, že stanoví, že energie uzavřeného systému se zachovává, stanoví také, že veličiny teplo a práce jsou spolu úzce provázány.

Souvislosti mezi teplem a prací stroje si povšiml Benjamin Thompson, hrabě Rumford. Tento americký rodák, ale britský občan loajální k britskému impériu byl tak trochu dobrodruh a trochu oportunista a k vědě měl spíš pragmatický přístup, který vyplýval z jeho všímavosti. Svá pozorování pak uváděl do praxe. Osud ho po vyhlášení nezávislosti Spojených států na konci 18. století zavál do Mnichova, kde se stal vysokým vládním úředníkem Svaté říše římské a dohlížel v mnichovském arzenálu na výrobu kanónů. Viděl, že při vrtání dělových hlavních musejí vojáci kov pravidelně chladit vodou, protože teplo vzniklé třením bylo až příliš velké. Protože stroje na vrtání děl byly poháněny koňskou silou, podařilo se Rumfordovi na základě tohoto pozorování odhadnout „teplo vyprodukované hodinovou koňskou prací“ neboli koňskou silou.

Na toto zjištění navázaly práce dalších vědců, z nichž nejsystematičtější byla práce Jamese Prescottta Joulea, člověka, který dal jméno SI jednotce tepla a energie. Joule zkoumal tepelné jevy spojené s elektrickým proudem, činností lopatkové hřídele v kapalinách, stlačováním plynů nebo expanzí plynů tenkými trubicemi (tzv. škrcením plynů). Byl zřejmě první, kdo ukázal, že teplo a práce jsou ekvivalentními formami energie, a tedy i ekvivalentními veličinami se stejnou jednotkou. Není snad ani překvapivé, že stejně jako dnes i v první polovině devatenáctého století se dalo základním výzkumem jen těžko uživit. James Joule se vědě mohl věnovat, protože zdědil pivovar, který mu zajišťoval pravidelný a pohodlný příjem – bádání se tak mohl věnovat jako koníčku.

Snahu o jasnou formulaci zákona o zachování energie a ekvivalence práce a tepla, první věty termodynamické, završil německý fyzik Hermann von Helmholtz v roce 1847, když všem předchozím empirickým pozorováním dal teoretický rámec, který později vedl k přesné matematické formulaci první věty. Definoval veličinu vnitřní energie U jako celkové energie daného systému, který studujeme, bez ohledu na povahu této energie. Může to tedy např. být energie chemických vazeb látek, ze kterých se systém skládá, kinetická energie pohybu jeho částí, teplo, které

do systému přivedeme atp. Matematické vyjádření první věty pak velmi elegantně shrnuje poznatek, že energie uzavřeného systému se zachovává a zároveň že teplo q , které do něj dodáme nebo z něj odebereme, je stejné povahy jako práce w , kterou tento systém koná nebo kterou na něm vykonáváme.

$$\Delta U = q + w$$

Perpetuum mobile prvního druhu

Teplo na práci lze přeměnit někdy až překvapivě jednoduše. Příkladem může být suvenýr, často prodávaný v obchodech třeba v centru Prahy, kterému se říká termodynamický ptáček nebo také *perpetuum mobile*. Je to jednoduchá skleněná hračka s rezervoárem kapaliny v dolní části, která je trubičkou spojená s horní částí – hlavičkou se zobáčkem. Zobáček je obalený skleněnou drtí, aby se zvětšila jeho plocha. Voda ze skleničky, do které se zobáček namáčí, se pak lépe odpařuje. Pokud je tělo ptáčka rozkýváno, voda ze zobáčku se pohybem začne rychle odpařovat a hlavička se oproti zadečku trochu ochladí. Kapalina v hračce je zpravidla éter, který je hodně těkavý, a v těle ptáčka je kromě éteru v kapalném skupenství i velké množství jeho par. Objem par se s klesající teplotou v ochlazené části zmenšuje a navíc část těchto par zkondenzuje zpátky na kapalinu. V hlavičce tak vznikne podtlak. Vlivem tohoto podtlaku se začne kapalina nasávat trubičkou nahoru, aby se tlaky par vyrovnaly. Když kapalný éter dospěje v trubičce výš, změní se těžiště, ptáček se převáží a „napije se“. Zároveň se do trubičky zespodu nasaje vzduch, hladina v trubičce klesne, těžiště se opět posune a ptáček se vychýlí zpět. Rozdíl teplot mezi zadečkem a hlavičkou hračky má tedy za důsledek mechanický pohyb, termodynamický ptáček je příkladem tepelného stroje. Parní stroj, kvůli kterému byla termodynamika vlastně vymyšlena a o kterém ještě bude řeč, funguje obdobně. Voda se v rezervoáru parního stroje ohřívá k bodu varu, čím více páry vzniká, tím větší objem zaujímá a posouvá píst stroje. Podobně v motoru auta vznikají spalováním benzínu plynné spaliny, které pohybují jeho písty.

Jeden z běžně užívaných názvů této termodynamické hračky je ale chybný. Pokud by šlo o *perpetuum mobile* (prvního druhu), musel by to být tepelný stroj, který by pracoval, aniž bychom mu dodávali jakoukoli tepelnou energii. Pokud by termodynamický ptáček neměl k dispozici skleničku s vodou, zobáček by nebyl ochlazován, za chvíli by oschnul, teploty hlavičky a zadečku by se vyrovnaly a pohyb by ustal. Výparné teplo vody je v tomto případě zdrojem tepelné energie, kterou pak hračka převádí na pohyb.

Historie termodynamiky ukazuje, že pojem tepla zpočátku nebylo vůbec jednoduché pochopit. Když Antoine Lavoisier na konci osmnáctého století jako první formuloval zárodek zákona o zachování hmoty a energie a řekl *Rien ne se perd, rien ne se crée* (nic se neztrácí, nic nevzniká), považoval teplo za hmotnou substanci a stejně jako světlo ho zahrnul do seznamu chemických prvků. Předpokládal, že teplo lze nějakým způsobem „vpravit“ do jakéhokoliv předmětu, ze kterého ho pak dostaneme zpět třením. Tento předpoklad byl zdánlivě potvrzen Rumfordovým pozorováním výroby děl, Humphry Davy pak zjistil, že led může roztát třením.

Postupem času ale byla odvozena moderní teorie o kinetické energii molekul, díky které mohlo být teplo spojeno s energií nahodilého pohybu molekul a jejich vzájemných kolizí.

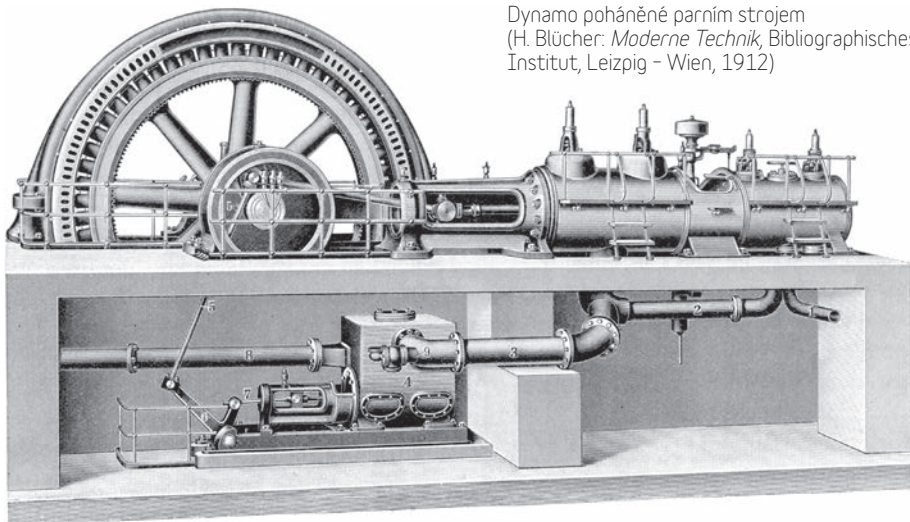
Na tomto místě je potřeba vyjasnit pojmy tepla a teploty, které si mnoho lidí plete. Teplo není stejná veličina jako teplota, je to veličina tepelné energie. Teplo vyměněné v daném ději lze stanovit na základě měření teploty a toho, jak se v průběhu děje mění, teplo a teplota jsou tedy úzce spjatý.

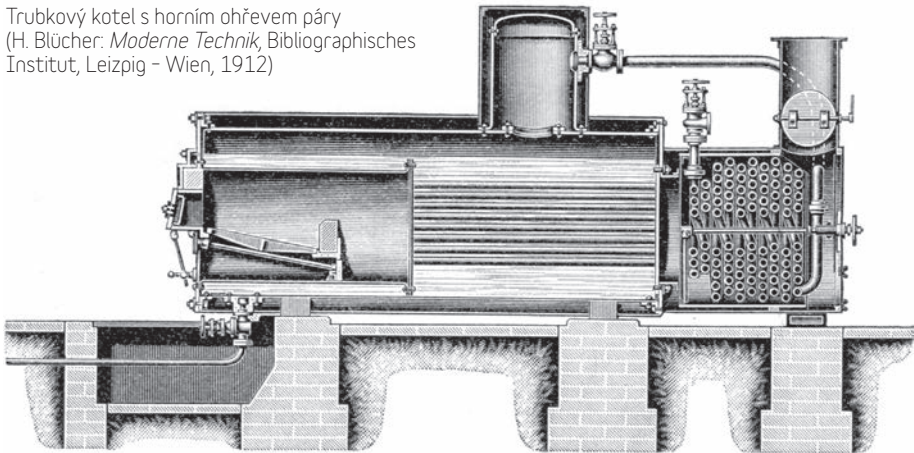
Kolem roku 1803 objevil Joseph Black, že různé materiály mají různou schopnost absorbovat teplo. Zjistil, že tuto schopnost lze kvantifikovat a zavedl veličinu tepelné kapacity. Určité množství každé látky (např. 1 g vody) má jedinečnou hodnotu tepelné kapacity, která může být zvolena jako vztažná hodnota pro definici množství tepla. Tak byla zavedena jednotka kalorie, která je mírou množství tepla potřebného k ohřátí jednoho gramu vody o jeden stupeň Celsia ze 14,5 na 15,5 °C. Vysoká hodnota tepelné kapacity znamená velkou schopnost dané látky akumulovat teplo. Termodynamiku v praxi tak můžeme pozorovat například u moře. Voda má výrazně vyšší tepelnou kapacitu než pevnina, a proto se moře ohřívá a chladne pomaleji. Ráno je moře teplejší než pevnina, stejně tak jako vzduch nad mořem. Vzduch nad mořem má v důsledku vyšší teploty vyšší tlak než nad pevninou, vítr proto vane od moře na pevninu. Odpoledne se situace změní – moře se ohřívá pomaleji, je chladnější, stejně tak vzduch nad mořem, a proto se směr větru obrátí.

Druhá věta termodynamická

První věta termodynamická je zdánlivě postačujícím základem pro popis většiny jevů, které mají co do činění s teplem, prací a energií. Všechny v tomto textu doposud uvedené příklady dějů mají však jedno společné: jsou za daných podmínek

Dynamo poháněné parním strojem
(H. Blücher: *Moderne Technik*, Bibliographisches
Institut, Leipzig - Wien, 1912)





samovolné, probíhají spontánně. Nelze je žádným způsobem zvrátit; kdyby například koně, kteří pohánějí vrták na děla, chodili pozpátku, z vyvrtané hlavně by se nestal nevyvrtaný polotovár. Co tedy určuje spontaneitu děje a jeho směr?

Na tuto otázku lze odpovědět zavedením pojmu entropie, který se často nepřesně a velmi zjednodušeně vysvětluje jako „míra neuspořádanosti systému“. Následující části textu se pokusí o vysvětlení tohoto pojmu právě z hlediska samovolnosti termodynamických dějů. Poznání, že teplo lze přeměnit na mechanickou práci, vedlo v druhé půli osmnáctého století k vynálezu parního stroje. První stroje nebyly příliš účinné, a tak se pracovalo na vylepšení, která jejich účinnost zvyšovala. Přesné zákonitosti, na kterých účinnost parního stroje závisí, ale tehdy ještě nebyly známy, ani to, zda má tato účinnost nějakou horní mez.

Parní stroj je jen jedním typem obecnější kategorie tepelného stroje, jehož mechanická činnost je vyvolána teplem. Činnost parního stroje lze shrnout do následujících jednoduchých kroků:

- 1 Horká pára z kotle o teplotě t_h vstoupí do válců.
- 2 Pára se rozpíná a pohybuje pístem, který pohybuje setrvačnickem.
- 3 Ochlazená pára (o teplotě t_c) se v kondenzátoru částečně zkapaľňuje, zároveň se smršťuje, zkondenzovaná část se vrací do kotle.
- 4 Hybnost setrvačnicku vrací píst do původní polohy.

Dokud se zatáčí v kotli, cyklus těchto čtyř kroků se opakuje. Účinnost ε takového stroje je daná poměrem užitečné práce a dodaného tepla:

$$\varepsilon = -\frac{w}{q}$$

Záporné znaménko ve vzorečku vyplývá ze znaménkové konvence zavedené v termodynamice, podle které je práce konaná systémem záporná a práce do systému přivedená kladná. Aby byla účinnost parního stroje kladná, musí být poměr tepla a práce brán jako záporný, protože stroj práci koná. Z prvního zákona víme, že

vnitřní energie uzavřeného systému (v tomto případě parního stroje) se nemění, a navíc je součtem celkové práce vykonané nebo dodané do stroje a vyměněného tepla. Užitečná práce stroje je v tomto případě rovna dodanému teplu. Horní hranice účinnosti parního stroje je tedy sto procent.

Žádný stroj v první řadě nedokáže na sto procent využít dodanou energii k přeměně na práci. Ve skutečnosti parní stroj také není izolovaným systémem; teplo, které do něj přivádíme z kotle, může unikat do okolí. Přestože stále používal Lavoisierovu teorii o hmotné podstatě tepla, francouzský inženýr Sadi Carnot tuto skutečnost velmi dobře pochopil a přesněji osvětlil schopnost tepla vykonávat práci. Jeho vizionářská práce se týkala idealizovaného cyklu stlačování a rozpínání plynu, dnes nazývaného Carnotův cyklus. Idealizace Carnotova cyklu spočívá za prvé v tom, že uvažuje ideální plyn (pozn.: ideální plyn je hypotetický plyn, jehož vlastnosti lze termodynamicky popsat nejjednodušším možným způsobem), a za druhé v tom, že uvažuje tzv. vratný děj. To je děj, který je tak pomalý, že stačí jen velmi malá změna v podmínkách a směr děje se obrátí. Carnot ukázal, že takovýto ideální tepelný stroj nejenže nemůže pracovat s větší než stoprocentní účinností, jeho skutečná maximální účinnost je ještě menší a závisí na tom, kolik tepla do stroje dodáme a kolik tepla je odvedeno ochlazením a ztratí se do okolí.

Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832);
fotorytina olejomalby, autor Louis-Léopold
Boilly (Zeitschrift für Physikalische
Chemie 35, 1900; Creative Commons)



Carnotovy rukopisné poznámky o přeměně tepla
na hybnou sílu (Popular Science Monthly 62,
1815-1816; Creative Commons)

La Chaleur n'est autre chose que la puissance
moteuse qui résulte de la différence de température
partout où il y a diffusion de la chaleur, et qui est
en même temps proportionnelle à la quantité de
chaleur qui se diffuse. La chaleur est une quantité
proportionnelle à la température, et qui se diffuse
proportionnellement partout où il y a diffusion
de la chaleur, et qui est proportionnelle à la
quantité de chaleur qui se diffuse.
On peut donc dire en digne général
que la P.M. est en quantité variable avec
la nature qu'elle n'est jamais à l'équilibre
partout ni produite, ni détruite, elle se
seulement elle change de forme, et qu'elle
produit tantôt un genre de mouvement tantôt
un autre, mais qu'elle existe toujours, et
elle n'est jamais détruite.
D'après quelques idées que je me suis formées
sur la théorie du bachelier, la production
d'une P.M. de puissance motrice n'est autre
différence de 270 unités de chaleur.
Une machine qui produisant 20 unités de
P.M. par fil de la chaleur devant produire
20.270 de la chaleur développée par la
combustion, 20.270 = 5400 unités de la chaleur
combustion, 20.270 = 5400 unités de la chaleur

$$\varepsilon = 1 - \frac{|q_{cl}|}{|q_{hl}|}$$

V této rovnici jsou $|q_{cl}|$ a $|q_{hl}|$ absolutní hodnoty tepla odvedeného z kondenzátoru, resp. tepla vzniklého v kotli. Čím teplejší pára z kotle vychází a čím více je ochlazována, tím účinněji stroj pracuje. Carnot o tom v roce 1824 napsal pojednání *Réflexions sur les puissances motrices du feu et sur les machines propres a développer cette puissance* [Úvahy o hybné síle ohně a o strojích schopných tuto sílu vyvinout]. Toto pojednání téměř okamžitě a bez povšimnutí zapadlo. Carnot zemřel velmi mladý, necelých osm let po vydání této práce, sám si příliš velkou reklamu nedělal a útlou knížечku rozšířil jen mezi své přátele. Jeho pozdější práci, ve které mimo jiné přišel na to, že teplo a práce jsou ekvivalentními formami energie, vydal jeho bratr Hippolyte až dlouho po jeho smrti.

Naštěstí si Carnotovy práce později všimnul Emile Clapeyron, který vztahy v ní odvozené v roce 1834 rozpracoval. Clapeyronova práce se pak dostala do rukou skotského vědce Williama Thomsona, později lorda Kelvina. To bylo velmi důležité – Kelvin v roce 1848 na základě Carnotových a Clapeyronových prací definoval absolutní neboli termodynamickou stupnici teploty, protože teplo vyměněné v jednotlivých krocích, které pohánějí parní stroj, je přímo úměrné teplotě vyrobené páry a teplotě, na kterou se ochladí v kondenzátoru.

$$\frac{|q_{cl}|}{|q_{hl}|} = \frac{T_c}{T_h}$$

První teplotní stupnice, které byly do té doby používány a z nichž některé používáme dodnes, byly definovány a vycházely z různých, libovolně zvolených vztažných bodů, jako například u Celsiovy stupnice, kde jsou vztažnými body normální teplota varu vody a její normální teplota tání. Teploměry využívaly závislosti teplotní roztažnosti nějaké kapaliny (rtuti, lihu) na teplotě. Stejně jako tyto historicky starší teplotní stupnice jsou tyto teploměry používané dodnes; pro běžná měření je jejich přesnost stále postačující.

Kelvin ovšem ze vztahu pro účinnost tepelného stroje definoval veličinu teploty, která je za každých okolností kladná. Základem stupnice je ideální vratný tepelný stroj, jehož účinnost je sto procent. Takový stroj veškeré teplo do něj dodané převede na práci za termodynamické teploty $T = 0$ K. Aby vztáhnul nově definovanou stupnici k některé z tehdy již existujících teplotních stupnic, definoval jako druhý vztažný bod stupnice trojný bod vody a přiřadil mu absolutní teplotu $T = 273,16$ K. To proto, aby velikost stupně Kelvina byl téměř přesně rovna velikosti stupně Celsia. (Pozn.: v trojném bodě jsou v rovnováze všechna tři skupenství dané látky – pevné, kapalně a plynné. Jako vztažný bod absolutní teplotní stupnice je trojný bod vody vhodný nejen proto, že stupeň Kelvina je ekvivalentní stupni Celsia, ale také proto, že na rozdíl od teploty varu nebo tání nezávisí na tlaku, je proto tzv. invariantním bodem.)

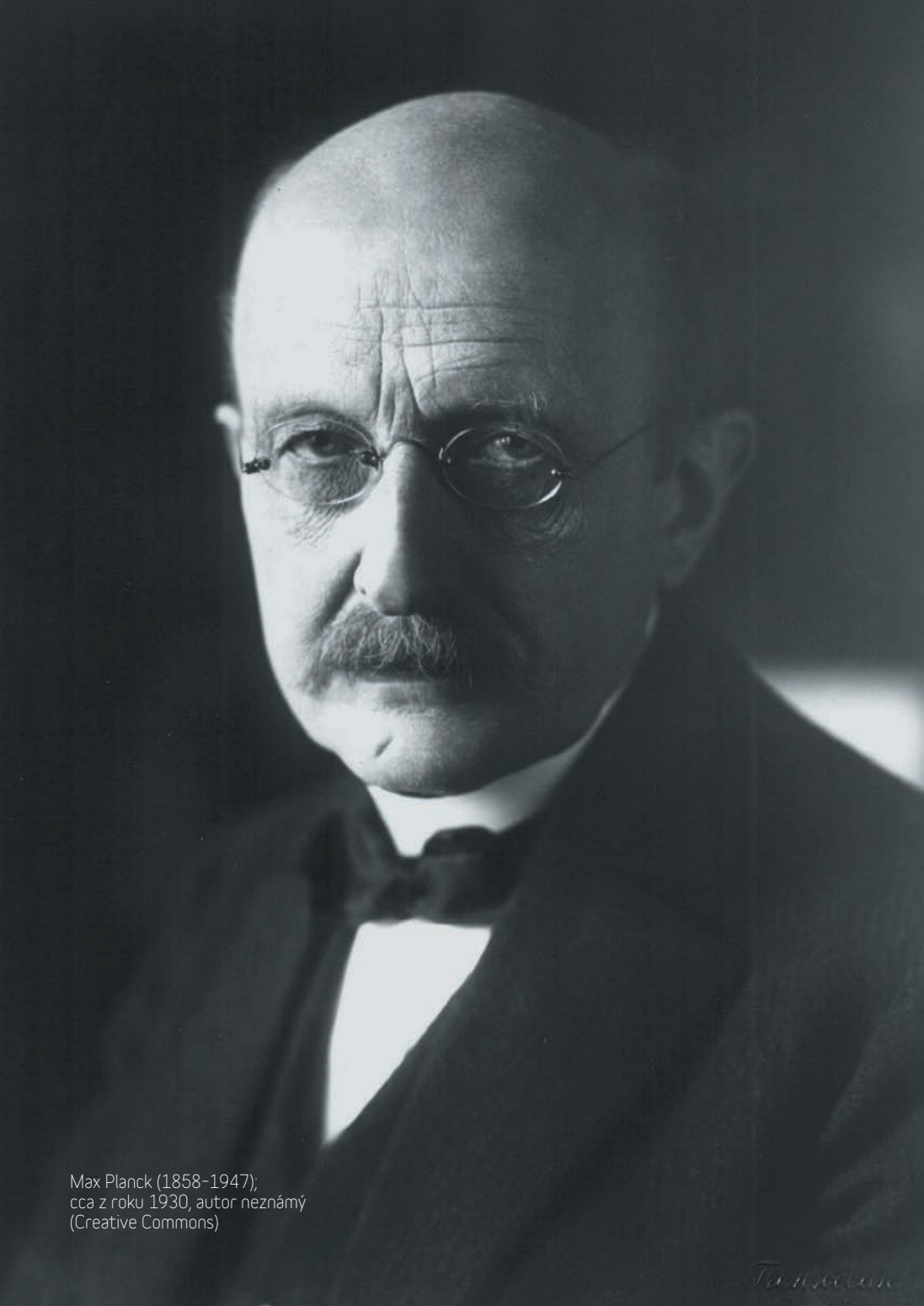
Kelvin navíc exaktně ukázal to, co věděl už Carnot, že nelze sestrojít stroj, který by převáděl veškeré teplo na práci beze ztrát. Tato nemožnost existence tzv. *perpetua mobile* druhého druhu úzce souvisí se třetí větou termodynamickou, o které bude řeč vzápětí.

Nakonec přišel Rudolph Clausius, který v roce 1850 napsal poměrně obsažné dílo *Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen* [O hybné síle tepla a zákonech, které z ní pro nauku o teple plynou], ve kterém Carnotovu analýzu přeformuloval do matematicky přesné formy. Jeho úvahy na rozdíl od Carnotovy idealizace vratného děje zahrnovaly také děj nevratný, díky němuž dospěl k nejvýznamnějšímu závěru své práce.

Tím závěrem byla právě definice pojmu **entropie**. Clausius matematicky vyjádřil, že nevratný proces je vždy tzv. disipativní, to znamená, že se do okolí vždy uvolní nějaké množství tepla a systém částečně ztratí možnost konat užitečnou práci. Mírou této disipace je právě veličina entropie a Clausius nakonec odvodil, že entropie nevratného samovolného děje v izolovaném systému vždy roste, že entropie vratného děje v izolovaném systému je vždy konstantní a u nevratného děje roste k maximu.



Rudolf Julius Emanuel Clausius
(1822–1888) (*Popular Science
Monthly* 35, 1888–1889;
Creative Commons)



Max Planck (1858-1947);
cca z roku 1930, autor neznámý
(Creative Commons)

Dr. Max Planck

Protože vesmír lze považovat za izolovaný systém, mohl Clausius vyslovit elegantní parafrázi první a druhé věty termodynamické: „Energie světa je konstantní. Entropie světa spěje k maximu.“

Původ slova entropie leží v starořeckém τροπή, jehož význam lze, mimo jiné, přeložit jako přeměna. Díky Clausiově výroku je pojem nárůstu entropie chápán také jako míra přeměny z uspořádaného na neuspořádaný stav. A protože samovolné děje mnohdy vedou ke zjevné větší neuspořádanosti – molekuly vody v pevném skupenství ledu jsou v krystalové mřížce uspořádanější než v kapalně vodě a pokud led vlivem teploty vyšší než 0 °C roztaje, míra uspořádanosti se zmenší – vedl tento Clausiův jednoduchý výrok k jednomu z nejběžnějších omylů, kterého se v souvislosti s entropií můžeme dopustit. Pokud je entropie vnímána hlavně jako míra neuspořádanosti, chaosu, jak je pak možné, že stejná kapalná voda v misce, kterou položíme ven na mráz, zmrzne zpátky na pevnou strukturu ledu? Entropie v misce v tomto případě klesne, a přesto se jedná o samovolný děj. Vtip je v tom, že druhá věta definuje nárůst entropie pro izolovaný systém, kterým řečená miska rozhodně není – entropii v tomto případě musíme uvažovat pro celý systém, kterým je miska a celé její okolí, ve kterém k nárůstu entropie dochází.

Třetí věta termodynamická

Nyní přeskočíme bezmála jedno století a jednu velmi důležitou a rozsáhlou etapu a kapitolu termodynamiky spojenou s americkým vědcem Josiahem Willardem Gibbsem, který první a druhou větu spojil a odvodil tak onen zásadní a ucelený popis termodynamických dějů, který tak obdivoval Albert Einstein. Gibbsův formalismus spojených formulací první a druhé věty termodynamické by ale vydal na několik dalších takovýchto textů.

Dostáváme se tak až do dvacátého století a ke třetí větě termodynamické. Ta patří zřejmě k nejproblematičtějším a nejkontroverznějším částem fyzikální chemie. Důkazem toho je několik různých formulací. Jedna z nich říká, že entropie ideálního krystalu za absolutní nuly je nulová. Další formulace souvisí s Kelvinovou definicí absolutní nuly a jeho potvrzením Carnotova zjištění, že stoprocentní účinnosti nemůže dosáhnout žádný tepelný stroj. Lze tedy říci, že třetí věta zavádí nedosažitelnost absolutní nuly. Nedosažitelnost absolutní nuly vyplývá i z faktu, že při každém tepelném ději dochází k disipaci energie – ochlazování systému na velmi nízké teploty nikdy není kontinuální, probíhá v jednotlivých krocích. V každém kroku se část schopnosti systému konat práci ztratí. Absolutní nuly tedy nelze dosáhnout v konečných krocích.

Tři věty včera, dnes a zítra

Tři věty termodynamické byly odvozeny na základě nutnosti popsat parní stroj. Doba parních lokomotiv je už za námi, a tak se nabízí otázka, jestli je termodynamika stále ještě užitečnou vědou. Tepelné stroje se ale obecně využívají dodnes. Parní stroje v lokomotivách vystřídaly spalovací motory nebo elektromotory. Obíraceným tepelným strojem, který uvnitř chladí a navenek hřeje, je vaše lednička (jen položte ruku na její zadní stěnu a zjistíte, že je to pravda). Některé domy

Chemické inženýrství

Profese, kterou jsme si zvolili, má ve svém názvu slovo inženýrství, a inženýr je stavitel. At' již stavitel budov, strojů nebo chemického zařízení. Proto si především musí určit cíl - co chce postavit. Všechny prostředky, které k dosažení tohoto cíle použije, i kdyby byly seberafinovanější a vzbuzovaly technickou hrdost a uspokojení, zůstanou vždy právě těmito cennými a nezbytnými prostředky a nástroji. Výsledkem práce inženýra pak je dobře pracující dílo - at' již jeden aparát nebo celý technologický komplex.

Z referátu ing. M. Humla, CSc.

Vážení účastníci 36. národní konference CHISA, vítáme Vás na palubě letadla na pravidelné lince Štrbské Pleso - Praha. Posádka našeho redakčního kruhu "CHISA ZVĚSTÍ" Vám chce poděkovat za pasivní i aktivní podporu. Je ráda, že mohla alespoň trochu, společně se svatým Petrem, přispět k dobré pohodě setkání.

Pokud se podíváte okénky na pravé straně letadla, černá skvrna hluboko pod námi je směrové kormidlo našeho letadla. Pokud se podíváte okénky na levé straně, bílé skvrny, které vidíte, nejsou mráčky, ale padáky naší posádky, která se tímto s Vámi loučí..... Prosíme, připoutejte se a nekuřte!

Redakční kruh



HEWLETT
PACKARD

v rukou pracujícího lidu, mocná zbraň vědecko-technické revoluce

se vytápí pomocí tepelného čerpadla, které je vlastně ledničkou naruby: odebírá teplo z půdy, vody nebo ze vzduchu a ohřívá vodu, která pak proudí do radiátorů ústředního topení. Topení v budovách je potřeba nastavit tak, aby bylo dosaženo tepelné pohody – to je též termodynamika vyplývající ze tří vět termodynamických. V chemickém průmyslu je pak důležité znát energetické bilance syntéz látek nebo separačních procesů, aby tyto procesy fungovaly co nejefektivněji a nejehospodárněji. Příkladem separačního procesu je destilace, destilují se nejen lihoviny, ale i ropa. Ani parní stroj ale není reliktem minulosti – dvě třetiny světové energie vyrábějí turbíny v tepelných a jaderných elektrárnách, které jsou poháněny právě vodní parou. Nové technologie výroby elektřiny také zavádějí využití geotermální nebo solární energie. Ať už je ale výchozí zdroj tepla jakýkoliv, zvyšování účinnosti parních turbín patří mezi stále aktuální úkoly technologů a inženýrů. Z předchozího textu již víme, že stoprocentní účinnosti dosáhnout nelze. Parní turbíny padesátých let dvacátého století dosahovaly účinnosti 32 %, vodní pára v nich byla ohřívána na 500 °C a stlačována na 140–180 atmosfér. V moderních turbínách má voda teplotu téměř 600 °C za tlaku 280 atmosfér. To jsou podmínky, za kterých je voda v tzv. nadkritickém stavu, kapalina a pára přestanou existovat a stanou se tekutinou s velmi specifickými vlastnostmi. Tyto podmínky umožňují dosáhnout účinnosti až 45 %. V blízké budoucnosti dosažitelnou metou, ke které všichni směřují, je účinnost padesátiprocentní. Tato účinnost ale nezávisí pouze na teplotě a tlaku vodní páry v turbíně, ale také na konstrukci turbín, které se neustále zlepšují a které využívají i zbytkového tepla, tepla, které v méně dokonalých starších turbínách unikalo pryč.

Několik vět, které nelze zakázat

První a druhá věta jsou však zároveň se zákonem zachování hmoty v první řadě fundamentálními přírodními zákony. Jejich formulace vyplývá z toho, že v našem vesmíru od velkého třesku energie ani hmota nepřibyla ani neubyla. Nelze je popřít, ani nově a jinak přeformulovat. V dopise jednomu příteli napsal v roce 1931 otec kvantové fyziky Max Planck:

„Udělal jsem to ze zoufalství. Šest let jsem se mořil s teorií černého tělesa. Věděl jsem, že se jedná o problém zásadního významu a znal jsem i odpověď na něj. Musel jsem ale za každou cenu nalézt teoretické vysvětlení bez zpochybnění dvou termodynamických vět.“

Tím „zoufalým“ činem byla definice kvanta energie a tento čin stál na počátku celé nové a převratné éry kvantové fyziky.

Na závěr si dovolím ještě jeden krátký exkurz do nedávné historie. V červnu 1989 zveřejnila Charta 77 petici *Několik vět*. Nešlo v ní o přírodní zákony, ale o propuštění politických vězňů a dodržování lidských práv. Mnoho signatářů bylo za svůj podpis přinejmenším popotahováno, někteří byli i zatčeni. Na konci října stejného roku se ve Štrbském Plese konala důležitá chemickoinženýrská konference CHISA. Vědci jsou oproti běžným předpokladům docela veselý živočišný druh, a tak se tam tehdy našlo pár nadšenců, kteří po dobu konference vydávali konferenční informační bulletin, který nazvali *CHISA Zvěsti*. Kromě užitečných informací z konference tam publikovali i vtipy a humorné příspěvky a vůbec se

nebrali vážně. Až jednoho dne přišla jedna kolegyně a vsadila se, že jí neotisknou následující dementi: „Není pravda, že výuka termodynamiky bude zrušena, protože několik vět, na kterých je založena, jsou nultá, první, druhá a třetí věta termodynamická.“ Svou sázku vyhrála, vědci jsou veselý živočišný druh, ale jsou to taky jenom lidé a tehdy se obyčejně lidsky báli. Když pár týdnů poté přišla sametová revoluce, ukázalo se, že strach už vlastně nebyl na místě. Poučení z toho plynoucí je, že většina věcí není třeba se zbytečně bát. Termodynamika není výjimkou.

O autorce

Ing. Magdalena Bendová, Ph.D., vystudovala fyzikální chemii na Ústavu fyzikální chemie Fakulty chemicko-inženýrské VŠCHT Praha, kde získala jak inženýrský, tak doktorský titul. Po dokončení studií nastoupila do Termodynamické laboratoře E. Hály (dnes součásti Laboratoře separačních procesů E. Hály) Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i., kde dostala šanci rozvinout své vlastní výzkumné téma a zaměřila se na studium fyzikálně-chemických vlastností iontových kapalin a zejména fázových rovnováh v kapalných směsích obsahujících iontové kapaliny. Její láska k vědě obecně a k termodynamice zvláště ji také vedla k popularizačním činnostem, kterým se věnuje jako organizátorka každoročních dní otevřených dveří ÚCHP a dalších popularizačních akcí ústavu.

Klasická termodynamika je naukou o teple a pohybu a o tom, jak teplo působí na fyzikální a chemické děje. Je založena na čtyřech postulátech, termodynamických větách, které jsou přírodními zákony, jež nelze zpochybnit. Tento text si klade za cíl seznámit čtenáře s historií objevů, které vedly k formulacím termodynamických vět, a s jejich významem. Parní stroje, spalovací motory, chlazení a mražení potravin, vytápění domů, destilace lihovin a další děje mají termodynamický základ. Ať už si to tedy uvědomujeme, nebo ne, termodynamika je nedílnou součástí každodenního života a jevů, které běžně pozorujeme. Po přečtení této brožury by však pojmy teplo, práce, energie a entropie pro čtenáře už neměly být tajemstvím.

V EDICI VĚDA KOLEM NÁS PŘIPRAVUJEME:

Milan Řípa: **Evropskou termojadernou fúzi rozvířil Wirbelrohr**

Jan Vít: **Jan Patočka**

Libuše Čižmárová: **Česko/Czechia**

DOSUD VYŠLO:

Slavomír Entler: **Spoutání slunce**

L. Jungmannová, L. Vodička: **České drama v letech 1989–2010**

M. Ireinová, H. Konečná: **Slovník nářečí českého jazyka**

Edice Věda kolem nás | Co to je...

Několik vět, které nelze zakázat | Magdalena Bendová

Vydalo Středisko společných činností AV ČR, v. v. i.

Grafická úprava dle osnovy Jakuba Krče a sazba Serifa.

Odpovědná redaktorka Petra Královcová.

Vydání 1., 2016. Ediční číslo 12036.

Tisk **SERIFA**®, s. r. o., Jinonická 80, 158 00 Praha 5.

ISSN 2464-6245

Evidováno MK ČR pod e. č. E 22344

Další svazky získáte na:

www.vedakolemnas.cz | www.academiaknihy.cz | www.eknihy.academia.cz