

Chemická termodynamika

Juraj Tekel
Katedra teoretickej fyziky a didaktiky fyziky
FMFI UK
Mlynska Dolina
842 48 Bratislava

juraj(a)tekel(b)gmail(c)com

Chémia vs. fyzika

- aký je rozdiel medzi fyzikou a chémiou a čo ich spája?
obe popisujú "sústavy" = škatule, v ktorých niečo je (planéty, voda, plyny, ...)
odpovedajú na otázky typu "čo sa bude diať so škatuľou a v škatuli? keď ju necháme tak, keď ju pustíme, keď ju zohrejeme, zatrasíme ňou, ... ?"
kľúčové slovo v prípade chémie aj fyziky je dej = proces so škatuľou alebo v škatuli
- rozdiel medzi chémiou a fyzikou = pri chemických dejoch sa mení zloženie škatule, mení sa jej látkový obsah
- dnes už vieme, že chemické reakcie sú procesy na atomárnej úrovni, ktoré riadi elektrodynamika a kvantová mechanika, čo je vlastne fyzika. prečo teda robíme rozdiel medzi chémiou a fyzikou?
dôvody dva 1) historický - vieme to iba od objavenia existencie atómov ~ 1900 a kvantovej mechaniky ~ 1930 , pred tým veľa tisíc rokov to bolo čosi iné; 2) principiálny - vyextrahovať informáciu o chemických reakciách z pravidiel EM a QM je (asi) nemožné a na ich štúdium treba iné metódy¹

Chémia vs. fyzikálna chémia

- chemické sústavy budú teda škatule (banky, skúmavky, ...), v ktorých sa budú nachádzať chemické látky (vodičky, plyny, ...) a chemické deje budú premeny chemických látok v týchto škatuliach
- otázky, na ktoré odpovedá chémia - čo sa bude diať, ak zmiešam tieto dve veci? čo musím (môžem) zmiešať, aby som dostal tieto dve veci? zmení sa niečo (a ak áno ako) ak to celé ohrejem/stlačím/pridám viac vodičky?
- fyzikálna chémia potom študuje fyzikálne aspekty týchto dejov
ako rýchlo bude reakcia prebiehať? o koľko rýchlejšie keď ohrejem? (kinetika)
koľko tepla sa uvoľní pri danej reakcii? bude za daných podmienok vôbec reakcia prebiehať? môže reakcia prebiehať aj opačne? (termodynamika)

¹ existuje čosi ako kvantová chémia, ktorá sa to snaží, ale okruh otázok na ktoré vie odpovedať je vcelku obmedzený

Chemická termodynamika

- **definícia** - zaoberá sa bilanciou chemických dejov z energetického hľadiska ich uskutočniteľnosti a rovnováhami, ktoré sa po zmenách ustália
- kľúčové koncepty - energia (intuitívne známe, rôzne druhy - kinetická, gravitačná, chemická,...) a entropia (veľmi neintuitívne)
- fundamentálne zákony - zachovanie energie (energia nevzniká ani nezaniká, iba sa mení z jedného druhu na iný) a nezachovanie entropie (môže vznikáť)

Sústavy kvantitatívne

- sústavu je dobré si predstaviť ako škatuľu, v ktorej je veľa guľčiek rôznych druhov (farieb) ²
takáto sústava je popísaná **objemom V , tlakom p , teplotou T a počtom častíc každého druhu N_1, N_2, \dots**
v chémii takmer výlučne a vo fyzike často namiesto počtu častíc udávame látkové množstvo n_1, n_2, \dots , tj. počet častíc v jednotkách avogadrovej konštanty N_A (dôvod? čísla N sú strašne veľké, lebo atómy sú strašne malé)
- prečo nepíšeme T_1, T_2, \dots ? lebo $T_1 = T_2 = \dots$; prečo nepíšeme p_1, p_2, \dots ? lebo zväčša je zaujímavý iba súčet $p_1 + p_2 + \dots = p$, tlakom p_1, p_2, \dots hovoríme parciálne a sú situácie, kedy sú dôležité
- tieto veličiny nie sú nezávislé, napríklad pre ideálny plyn $p_i V = n_i R T$
vybrali sme práve tieto, lebo tie sú najľahšie merateľné a najprístupnejšie našej skúsenosti; v princípe ešte aj poloha celej sústavy (x, y, z) ale to je záležitosť fyziky
- veľa ďalších veličín, ktoré sú funkciou týchto - hustoty, koncentrácie, rôzne druhy energie, tepelné kapacity, stlačiteľnosti, ...
dve dôležité - **vnútorná energia** = celková energia sústavy, všetky kinetické, potenciálne, chemické a ostatné energie častíc v sústave; **entropia** - existuje predpis ako z p, V, n_i, T dostať entropiu, ale nemáme pre ňu moc intuíciu takže to nie je až také dôležité, bude to pre nás nejaká záhadná vlastnosť sústavy
- (dôležitá) odbočka - z fyzikálneho hľadiska je primárnou vlastnosťou sústavy poloha a rýchlosť každej častice a sily, ktoré na častice a medzi časticami pôsobia. z tejto informácie by sa (v princípe) mala dať nájsť odpoveď na akúkoľvek otázku (o sústave). to by ale samozrejme bolo veľmi nepraktické. je pozoruhodné, že taký obrovský pretlak informácie sa dá zakódovať do takého malého počtu premenných a popísať pomocou nich makroskopické deje. pocit, že to nemôže byť úplne náhoda je na mieste. odpoveďou na tejto pocit je zákon veľkých čísel, ktorý hovorí, že pri veľa náhodných premenných sa náhodnosť stráca a dôležité sú iba stredné hodnoty. alebo sa dá tvrdiť opak, že makroskopické deje sú práve tie, pre ktoré to takto dopadne. že sú to deje, ktoré bežia na časových, priestorových a častico-počtových škálach, kde sa konkrétna informácia stráca. a že až na takýchto škálach sa mohli objaviť stvorenia, ktoré ich pozorujú.
- "technické aspekty" sústav - okrem parametrov sústavy potrebujeme zadať aj jej inžiniersku realizáciu. tj. spôsob, akým (ne)komunikuje s okolím. takto môžu byť sústavy

²možno aj v rôznych fázach, ale to pre nás nebude dôležité

- **izolované** - názov hovorí za všetko, nijak s okolím nekomunikujú, tj. $V = const, U = const$ a N_i sa môžu meniť iba v rámci sústavy
- **uzavreté** - môže sa meniť V aj U (stláčanie, tepelný kontakt s okolím) ale N_i sa mení len v rámci sústavy
- **otvorené** - sústava si môže s okolím vymieňať aj častice

dôležitý bude rozdiel medzi dvomi spôsobmi, akým môže byť uzavretá sústava neizolovaná. spôsoby ako si môže sústava vymieňať energiu s okolím (konať prácu)

- **makroskopická práca** - stláčanie alebo rozpínanie, označenie δW (toto treba chápať ako jeden symbol)
- mikroskopická práca = **teplo** - kontakt s niečím, čo má inú teplotu, označenie δQ

sústavam, ktoré izolované voči druhému spôsobu sa hovorí **tepelne izolované** (skúmavka v polystyréne)³

Chemické deje

- konečne definícia toho, čo rozumieme pod dejom - chemický dej = taká zmena parametrov sústavy, pri ktorej sa v rámci sústavy menia počty častíc N_i
fyzikálna chémia - ako vplývajú veličiny p, V, T a ich zmeny na zmeny počtu častíc v sústave
- z fyzikálneho hľadiska môžu byť deje
 - izotermické - konštantná teplota
 - izobarické - konštantný tlak
 - izochorické - konštantný objem
 - adiabatické - procesy v tepelne uzavretej sústave (za istých podmienok izotropické)

zaujímavé delenie preto, že na komplikované procesy sa dá pozeráť ako na sled týchto jednoduchších

- **spontánný proces** - dej, ktorý za daných podmienok nastane bez toho, aby sme menili parametre okolia (môžu sa meniť, ale iba v dôsledku zmeny v samotnom systéme)
špeciálny spontánný dej - **rovnováha**; dej, pri ktorom sa nič nedeje a parametre systému sa nemenia. tento stav nazveme rovnovážnym stavom. dôležité poznámky - 1) na úrovni atómov sa toho deje strašne veľa, to iba na makroskopickej úrovni sa nič nemení 2) rovnováhy sú zaujímavé preto, že spontánne procesy vedú k rovnovážnym stavom
- **vratný dej** - dej, pri ktorom je zmena systému riadená zmenou parametrov okolia, ale v momente keď prestaneme meniť tieto parametre systém sa prestane meniť; hovoríme, že systém je v kvázi-rovnováhe s okolím (a samozrejme samým sebou, inak nie je rovnováha)
v praxi to znamená pomalé deje (ale čo to znamená pomalý môže byť rôzne v rôznych situáciách)
nevratný dej je potom opakom tohto

³sú dôležité aj preto, že ľubovoľný veľmi rýchly dej sa deje, ako keby bola sústava tepelne izolovaná, lebo sa teplo jednoducho nestihne vymieňať

(Mále) Zmeny stavu sústavy

- stav sústavy je teda daný hodnotami veličín p, V, T, n_1, n_2, \dots zmena stavu sústavy znamená, že sa tieto hodnoty zmenili. môže to byť napríklad vnútornou dynamikou systému (pri prechode do rovnováhy) alebo pôsobením okolia (dodanie tepla, vykonanie práce)

zmenu veličín budeme označovať písmenkom d a budeme písať

$$\text{veličina} \rightarrow \text{veličina} + d \text{ veličina}$$

a teda

$$\begin{array}{rcl} p & & p + dp \\ V & \rightarrow & V + dV \\ T & & T + dT \\ n_i & & n_i + dn_i \end{array}$$

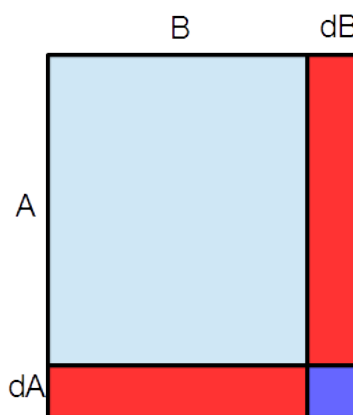
objekty dp, dV, \dots treba chápať ako jeden symbol hovoriaci o koľko sa patričná veličina zmenila

- ostatné veličiny charakterizujúce sústavu, ako vnútorná energia, entropia, ... sa s touto zmenou samozrejme menia tiež a píšeme

$$S \rightarrow S + dS, U \rightarrow U + dU, \dots$$

ako pri danej zmene dp, dV, dT, dn_i vyzerá zmena dS, dU, \dots je potrebné zistiť

- my sa budeme zaujímať o prípady, kedy sa stav sústavy zmení len málo. prakticky to bude znamenať, že ak sa niekde objaví súčin dvoch d -čiek, zanedbáme ho. dôležité je to preto, že z takýchto malých zmien sa bude dať poskladať veľká zmena. jeden taký príklad uvidíme neskôr.
- v ďalšom texte budeme potrebovať vedieť, ako sa pri danej malej zmene dvoch veličín zmení ich súčin



Zmena súčinu ako plochy obdĺžnika. Pôvodná plocha svetlo modrá, prírastok plochy červený, zanedbaný maličký prírastok tmavo modrý.

ak máme dve veličiny, nech sú to A a B , ktoré sa v nejakom procese zmenia o dA a dB , vyjadriť zmenu ich súčtu je priamočiara

$$A + B \rightarrow A + dA + B + dB = (A + B) + (dA + dB) \Rightarrow d(A + B) = dA + dB$$

otázka je, ako sa zmení súčin, z obrázku vidíme

$$A.B \rightarrow A.B + dA.B + A.dB + dA.dB$$

teraz príde trochu dirty trick - povieme, že zmeny dA, dB sú oveľa menšie ako A, B , potom súčin $dA.dB$ môžeme v porovnaní s ostatnými členmi zanedbať (členy obsahujúce iba jedno d zanedbať nechceme, lebo potom by sa nič nezmenilo). takto dostaneme

$$d(A.B) = dA.B + A.dB$$

ak poznáte deriváciu, asi v tomto predpise spoznávate pravidlo pre derivovanie súčinu

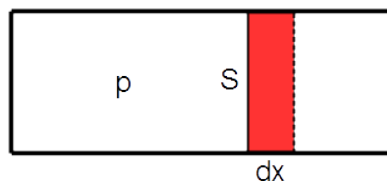
Termodynamické zákony

- už vieme charakterizovať systavy a deje v nich. potrebujeme ale pravidlá, na základe ktorých zistíme aké deje budú vlastne prebiehať
- **1. termodynamický zákon** - zákon zachovania energie (\sim 1850 Clausius)

ak sa na systéme vykonala práca alebo sa dodalo teplo, alebo naopak systém prácu vykonal alebo teplo odovzdal, to sa prejaví ako zmena vnútornej energie systému

$$dU = \delta Q + \delta W$$

dU je zmena vnútornej energie (tiež treba chápať ako jeden symbol). znamienka z pohľadu systému - ak systém prijal teplo $\delta Q > 0$ (odovzdal < 0), ak systém zvýšil vnútornú energiu $dU > 0$ (znížil < 0). o práci budeme vedieť povedať viac (práca bude môcť byť aj iná, napríklad elektrická, na to treba dávať pozor v zložitejších situáciách)



Zmena objemu v systéme s jednou pohyblivou stenou plochy S , ktorá sa pohla o vzdialenosť dx a v ktorej je tlak p .

pri zmene objemu dV sa vykoná práca $F.dx = p.S.dx = p.dV$, ak sa systém rozpínal $dV > 0$ prácu vykonal on a teda jeho energia sa zmenší, preto

$$dU = \delta Q - p dV$$

z historického hľadiska bola cesta k takejto formulácii vcelku komplikovaná; zaujímavé sú dva zákony, ktoré objavili Clausiusovi predchodcovia; Lavoisier-Laplca (1780) energetické zmeny v sústave sú pri každom procese rovnaké a opačného znamienka ako pri opačnom procese; Hess (1840) - výsledné energetické zmeny v sústave sú nezávislé na tom, či sa dejú v jednom alebo v mnohých krokoch

- **2. termodynamický zákon** - zákon nezachovania entropie

existuje viacero ekvivalentných formulácií, vo všetkých prípadoch ide o formalizovanie toho, že spontánny proces pri kontakte dvoch systémov rôznej teploty je tok energie od teplejšieho k chladnejšiemu

pre zmenu entropie dS v spontánnom procese platí

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

pričom rovnosť nastáva pre vratné deje⁴

entropia teda môže vznikáť

Rovnováha izolovanej sústavy

- spojíme dva zákony, dostaneme

$$dU \leq T dS - p dV \Rightarrow dS \geq \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

pre prípad izolovanej sústavy $dU = 0, dV = 0$ a teda

$$dS \geq 0$$

spontánne deje v izolovanej sústave zväčšujú entropiu, alebo ju nechávajú rovnakú. to znamená, že ak nájdeme stav, ktorého entropia je maximálna, tento stav je rovnovážny. už totiž jeho entropiu nie je kam zväčšiť a spontánne deje tento stav nezmenia.

- cesta od nerovnovážneho stavu k rovnovážnemu je nevratná!
- v chemickej praxi sa ale stretávame s izolovanými sústavami len ojedinele

Rovnováha tepelne izolovanej sústavy

- v prípade sústavy, ktorá je iba tepelne izolovaná musíme prísť s niečím iným, nakoľko sústava sa môže rozpínať $dV \neq 0$ a napriek tomu, že nemôže prijímať teplo môže sa meniť jej vnútorná energia $dU \neq 0$
- trik je v sledovaní inej veličiny ako vnútornej energie. ide o veličinu s názvom **entalpia**, ktorú definujeme ako $H = U + pV$. pre jej zmenu platí

$$dH = dU + d(pV) = \delta Q - p.dV + dp.V + p.dV = \delta Q + dp.V$$

kde sme použili prvý termodynamický zákon a pravidlo a zmene súčinu

- pre tepelne izolovanú sústavu $\delta Q = 0$ pri konštantnom tlaku $dp = 0$ dostávame $dH = 0$ a entalpia sa zachováva. použitím druhého termodynamického zákona ďalej dostávame

$$dH = 0 \leq T.dS + dp.V$$

čo dá opäť $dS \geq 0$ a maximalizáciu entropie. avšak pri zachovávajúcej sa entalpií, čo môže byť niečo oné ako v prípade izolovanej sústavy, kde bola fixovaná vnútorná energia U

⁴vidíme, že pre vratný dej izolovanej sústavy platí $dS = 0$ a preto je vratný adiabatický dej izoentropický

Rovnováha uzavretej sústavy

- v chémii máme zväčša dočinenia so sústavami, ktoré sú uzavreté (v laboratóriu je konštantná teplota a konštantný tlak)
cieľom teda bude nájsť veličinu, ktorú budú extremalizovať spontánne procesy podobne ako maximalizovali entropiu v prípade izolovanej sústavy
- ukáže sa, že ide o **Gibbsovu voľnú energiu (Gibbsov potenciál)**

$$G = U - TS + pV$$

počítame

$$\begin{aligned}dG &= dU - dT S - T dS + dpV + p dV = 1. \text{ termodynamický zákon} \\ &= \delta Q - p dV - dT S - T dS + dpV + p dV = \\ &= \delta Q - dT S - T dS + dpV\end{aligned}$$

z 2. termodynamického zákona

$$dG \leq T dS - dT S - T dS + dpV = -dT S + dpV$$

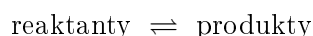
pre systém pri konštantnej teplote $dT = 0$ a konštantnom tlaku $dp = 0$ sme teda dostali

$$dG \leq 0$$

a rovnovážny stav je charakterizovaný minimálnym G , ktorý sa už potom nemôže meniť a teda $dG = 0$

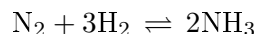
Chemické reakcie a stechiometrické koeficienty

- všeobecná chemická reakcia vyzerá nasledovne



kde sme naznačili, že reakcia môže prebiehať obojsmerne a v (dynamickej) rovnováhe sa v sústave vyskytujú všetky vstupujúce látky. vypočítať ich koncentráciu v tomto stave je našim hlavným cieľom

pre lepšiu predstavu za zaoberajme konkrétnym prípadom zlučovania dusíka a vodíka na amoniak



čísla ktoré vystupujú v tejto rovnici a ktoré určujú koľko častíc každej z látok do procesu vstupuje sa hovorí **stechiometrické koeficienty**, ktoré budeme označovať ν . k tomuto číslu ešte pridáme znamienko : reaktanty $-$ a produkty $+$, takže

$$\nu_{\text{N}_2} = -1, \nu_{\text{H}_2} = -3, \nu_{\text{NH}_3} = +2$$

pre všeobecnú reakciu dostávame všeobecnú sadu koeficientov ν_i

- chemická reakcia znamená zmenu látkových množstiev látok v sústave, tj.

$$n_i \rightarrow n_i + dn_i$$

zmenu dn_i však nie sú nezávislé. označme počet prebehnuvších reakcií (v jednotkách N_A) x a zmenu tohto parametra dx . potom musí platiť

$$n_{N_2} \rightarrow n_{N_2} - dx, \quad n_{H_2} \rightarrow n_{H_2} - 3dx, \quad n_{NH_3} \rightarrow n_{NH_3} + 2dx$$

a pre všeobecnú reakciu

$$dn_i = \nu_i dx$$

- kľúčové teraz bude zistiť, ako od zmeny dx , závisí zmena dG , nakoľko vieme, že v rovnováhe má pre ňu platiť $dG = 0$

bude platiť

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum_i \mu_i dn_i$$

kde suma beží cez všetky látky v reakcii, napríklad teda

$$dG = \mu_{N_2} dn_{N_2} + \mu_{H_2} dn_{H_2} + \mu_{NH_3} dn_{NH_3}$$

okrem toho sme zaviedli označenie μ pre veličinu **chemický potenciál**. ten hovorí o tom, koľko energie do sústavy pribudne, ak pribudne jeden mol častíc danej látky

- keď teraz pozbierame všetko dohromady, dostaneme podmienku rovnováhy

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

táto rovnica má veľmi jasnú fyzikálnu interpretáciu. energia, ktorá vznikne premenením reaktantov na produkty (v jednej reakcii) je taká istá, ako sa stretí prebehnutím opačnej reakcie. ak by v niektorej z týchto reakcií vzniklo menej energie, týmto smerom by reakcia prebiehala rýchlejšie až kým by sa neustálila rovnováha

dôležité je (ako uvidíme), že chemický potenciál μ závisí od koncentrácie častíc a teda sa bude s reakciou bežiacou mimo rovnováhy meniť, až kým rovnováha nenastane

Chemický potenciál pre ideálny plyn

- chemický potenciál budeme vedieť spočítať pre ideálny plyn v prípade izotermického deja. vtedy

$$dG = V.dp$$

okrem toho zo stavovej rovnice $V = nRT/p$ a teda

$$dG = nRT \frac{1}{p} dp$$

tlak plynu na začiatku označíme p^0 tlak na konci ako p^F (dolné indexy rezervujeme pre i označujúci druh látky v reakcii). otázka je, ako sa pri malých zmenách tlaku dp z hodnoty p^0 na hodnotu p^F zmení G . no predsa z G^0 na

$$G^F = G^0 + \int_{p^0}^{p^F} dp \frac{nRT}{p}$$

kde symbol integrálu \int je prerozprávanie vety o malých zmenách dávajúcich veľkú zmenu do matematiky. tento integrál sa dá vypočítať (ak viete dobre, ak nie nevádi)

$$G^F = G^0 + nRT \ln \left(\frac{p^F}{p^0} \right)$$

ak máme do činenia s viacerými plynmi v jednej sústave, príspevky k energií sa sčítajú sa dostaneme

$$G^F = G^0 + \sum_i n_i RT \ln \left(\frac{p_i^F}{p_i^0} \right)$$

ešte na záver prepíšeme na základe stavovej rovnice tlak na látkové množstvo $p_i = n_i RT/V = c_i RT$ a teda

$$G^F = G^0 + \sum_i n_i RT \ln \left(\frac{c_i^F}{c_i^0} \right)$$

- chemický potenciál potom dostaneme jednoducho zo zmeny G pri malej zmene n_i , lebo ak $n_i \rightarrow n_i + dn_i$ potom

$$G^F \rightarrow G^F + dG^F = G^F + \sum_i \mu_i dn_i$$

zo vzťahu pre G^F dostávame

$$G^F \rightarrow G_F + \sum_i dn_i RT \ln \left(\frac{p_i^F}{p_i^0} \right)$$

- takto dostávame pre chemický potenciál ideálneho plynu v zmesi iných plynov

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

kde μ_i^0 je chemický potenciál tohto plynu pri štandardných podmienkach

Rovnováha reakcie ideálnych plynov

- teraz si spomenieme na podmienku $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$, dosadíme prechádzajúci výsledok a dostaneme

$$\sum_i RT \nu_i \ln c_i = - \sum_i \mu_i^0 \nu_i$$

pravá strana tejto rovnice nezávisí od počiatočných podmienok a pre danú reakciu je konštantná. zapíšeme ju v tvare $RT \ln K$, ktorý je definičným pre veličinu **rovnovážna konštanta** K

na ľavej strane potom použijeme pravidlo o počítaní s logaritmom

$$a \ln x + b \ln y = \ln (x^a y^b)$$

a dostaneme⁵

$$RT \ln \left(\prod_i c_i^{\nu_i} \right) = RT \ln K$$

⁵ Označenie \prod_i znamená súčin výrazov za symbolom podobne, ako \sum_i znamená ich súčet.

a teda pri danej teplote

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K$$

rovnovážnu konštantu môžeme raz a navždy pre danú reakciu odmerať a potom dostaneme vzťah, v ktorom sú koncentrácie látok v rovnováhe. napríklad pre náš príklad

$$\frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3} = K$$

- všeobecnému vzťahu sa hovorí Gudber-Waageho zákon (~ 1865)
- ako sa rovnovážna konštanta mení s teplotou hovorí Gibbs-Helmholtzova rovnica

Rovnováha reakcie ideálnych plynov

- slovné spojenie reakcia ideálnych plynov musí v ušiach každého chemika znieť veľmi zvláštne. ideálny plyn je presne vec, ktorá s ničím nereaguje. avšak napriek tomu je to užitočné
- neideálnosť látky (=rozdiel v správaní oproti ideálnemu plyn) sa totiž dá celkom rozumne popísať zavedením koeficientu aktivity γ

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i)$$

tento koeficient je potrebné odmerať alebo vypočítať z vlastností látky. každopádne ak ho, spolu s jeho závislosťou na koncentrácií, teplote a iných parametroch vieme, môžeme priamočiaro prepísať podmienku pre rovnováhu na

$$\prod_i \gamma_i c_i^{\nu_i} = K$$

Ponaučenie na záver

- Tu je dobré sa zamyslieť nad tým, čo sa vlastne udialo. Mali sme dva fundamentálne princípy, z ktorých sme sa vcelku komplikovaným postupom dopracovali k výsledku pre konkrétne hodnoty v konkrétnej chemickej reakcii. Cesta to nebola ľahká. A žiaľ to je takto takmer vždy.
- A ani naopak to nebolo nič jednoduché. Vzťahy pre konkrétne hodnoty v konkrétnych reakciách poznali ľudia skôr, ako fundamentálne princípy. Získali ich experimentálne a z množstva takýchto poznatkov potom ľudia vydedukovali hlbšie zákonitosti, ktoré sa za nimi skrývajú.
- Môžeme sa teda spýtať, či sme vôbec museli merať túto cestu. Dokonca dva krát, najskôr od experimentu k fundamentálnym zákonom a potom späť k predpovediam pre experiment. Odpoveď je samozrejme nie, nemuseli. Ale je to nesmierne užitočné. Ak rozumieme prírode na hlbšej úrovni, môžeme získať zákonitosti, ktoré nám nie sú dostupné experimentálne, ktoré by nás ani nenapadlo experimentálne merať alebo si uvedomiť, že niektoré veci, ktoré sa na experimentálnej úrovni zdajú byť úplne rôzne sú vlastne prejavom toho istého. Ako napríklad padanie a (ne)vzlietanie kľúčov a rovnováha chemických reakcií.