

Termodynamika a synergetika

26. 9. 2022

J. Nauš

Obsah

1. Strašidelný totální diferenciál
2. Po stopách entropie
3. Záhadná Clausiova nerovnost
4. Princip růstu entropie
5. Entropie a informace
6. Zmatek v termodynamických potenciálech
7. Může být práce neužitečná?
8. Fázové přechody a parciální derivace
9. Lineární nerovnovážná termodynamika
10. Onsagerův postulát reciprocity
11. Prigoginův a Le Chatelierův princip
12. Synergetika
13. Limitní cyklus
14. Evoluční rovnice

Snímky povinné a nepovinné
(nepovinné – odvozování a důkazy)

Literatura (vybraná)

- Beier, W.: Biofysika, Academia, Praha, 1974
- Brdička, R., Dvořák, J.: Základy fyzikální chemie, Academia, Praha, 1977
- Capra, F.: Tkáň života, Academia, Praha 2004
- Claycomb, J., Tran, J.Q.P.: Introductory Biophysics, Jones and Bartlett Publ., Boston, 2011
- Eckertová, L.: Cesty poznání ve fyzice, Prometheus, Praha, 2004
- Glaser, R.: Biophysics, Springer, Berlin, 2005
- Hála, E.: Úvod do chemické termodynamiky, Academia, Praha 1975
- Hála, E., Boublík, T.: Úvod do statistické termodynamiky, Academia, Praha, 1969
- Hoppe, W. a kol.: Biophysics, Springer-Verlag, Heidelberg, 1983
- Hudec, L.: Synergetika a teorie stability, Academia, Praha, 1983
- Kodíček, M., Karpenko, V.: Biofysikální chemie, Academia, Praha, 2013
- Kotyk, A., Janáček, K.: Membrane Transport, Academia, Praha, 1977
- Krempaský, J.: Fyzika, alfa, Bratislava, 1982
- Krempaský, J. a kol.: Synergetika, Vyd. Slov, AV, Bratislava 1988
- Kvasnica, J.: Termodynamika, SNTL, Praha, 1965
- Maršík, F.: Termodynamika kontinua, Academia, Praha, 1999
- Maršík, F., Dvořák, I.: Biotermodinamika, Academia, Praha, 1998
- Peusner, L.: Základy bio-energetiky, alfa, Bratislava, 1984
- Prigogine, I. Stengersová, I.: Řád z chaosu, MF, Praha 2001
- Riley, K.F., et al: Mathematical Methods for Physics and Engineering Cambridge univ. Press, 2017,
- Rybová, R., Janáček, K.: Transportní pochody v rostlinách. Academia, Praha, 1987
- Stonier, T.: Informace a vnitřní struktura vesmíru. BEN, 2002
- Svoboda, E., Bakule, R.: Molekulová fyzika, Academia, Praha, 1992
- Vacek, K., Nauš, J.: Vybrané partie z fyziky pro biology. Academia, Praha, 1986
- Vodrážka, Z.: Fyzikální chemie pro biologické vědy. Academia, Praha, 1982

Motto

Kniha :

Kodíček, M., Karpenko, V.: Biofysikální chemie, Academia, Praha , 2013,

„... Thermodynamika patří tradičně k největším strašákům studentů....

„Jen se pokuste sami si odpovědět na otázku, co vám říká zásadní konstatování, že ... „teplo není stavová veličina, protože nemá totální diferenciál.“ ... většina z nás smutně pokývne hlavou, ale v podstatě nám nezbuď, než je jako svým způsobem pochopitelnou skutečnost přijmout...“

S ohledem na tento úvod se pak v celé učebnici neobjeví definice totálního diferenciálu, i když např. na straně 27 se píše

„... tento výraz však nemůžeme integrovat, protože δQ není totální diferenciál...“

Cíl přednášky

Poukázat na některá úskalí, záhady a obtížné partie teorie termodynamiky, pokusit se přispět k objasnění základních vztahů a tím (možná) odhalit některé zdroje obtížnosti pochopení této teorie. Uvést některé příklady z biologie.

Úvaha

Proč je nutný totální diferenciál?

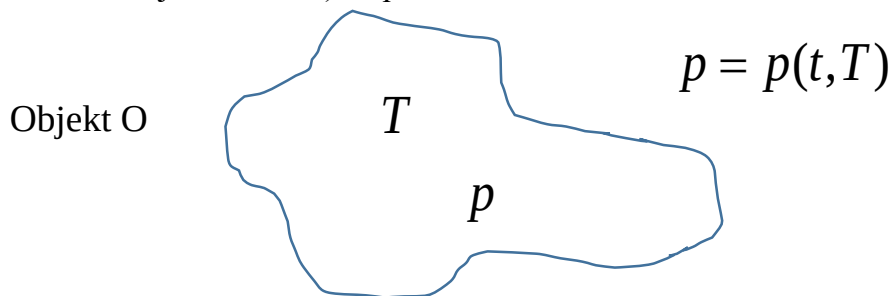
Chceme-li použít pojem totální diferenciál, musíme zavést pojem funkce více proměnných.

Proč je nutné zavést funkci více proměnných?

Taková funkce vlastně vystihuje skutečnost, že studovaný děj se chová podle nějakých zákonitostí. Za dodržení určitých podmínek se pak ten děj může **stejně opakovat**. Pokud tyto zákonitosti neexistují nebo je neznáme, nemůžeme hovořit o funkci více proměnných, studovaný děj se obecně nereprodukuje. Veličiny se chovají náhodně, chaoticky.

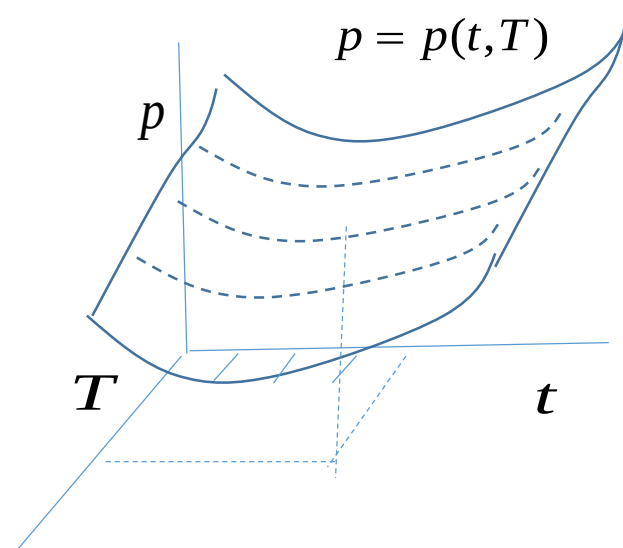
Představme si konkrétně situaci, kdy chceme studovat nějaký děj probíhající v objektu O, např. chování tlaku p . Zajímá nás závislost tlaku na čase t a teplotě T . Nemáme ale tušení, jaká by ta závislost měla být a zda se může zreprodukovat za stejných vnějších a počátečních podmínek. Vlastně se tedy snažíme nalézt funkci (pokud existuje) uvedených dvou proměnných. Předpokládejme, že teplota i tlak jsou v objektu O homogenní (tj. konstantní a pro celý objekt platí jedna hodnota)

Pokud bychom neměli popsán děj pomocí funkcí více proměnných, nemůžeme dělat úvahy o trendech vývoje, počítat rychlosti změn, počítat integrály (souhrny změn) a vyšší derivace (trendy vyššího řádu). Nemáme možnost detailně analyzovat ten jev. Byla by to čistá (momentální, jednorázová) empirie.



Empirické nalezení funkce

Nemáme ale zatím žádnou teorii, byť velmi jednoduchou, která by předpovídala tuto závislost. Pak asi nezbývá, než provést **měření** v nějakém definovaném režimu, např. vždy podržíme teplotu konstantní a změříme závislost tlaku na čase. Opačně to bohužel nejde, čas neudržíme konstantní při změně teploty.



Takovýmto způsobem zjistíme jaká je za daných podmínek závislost $p(t, T)$. Pokud je měření **reprodukovatelné**, zjistili jsme **empiricky** uvedenou závislost, kterou nyní můžeme chápat jako **funkci dvou proměnných**. Pokud není měření reprodukovatelné, tak nám unikla některá další podmínka, nebo děj je náhodný (chaotický) a nelze ho popsat funkcí.

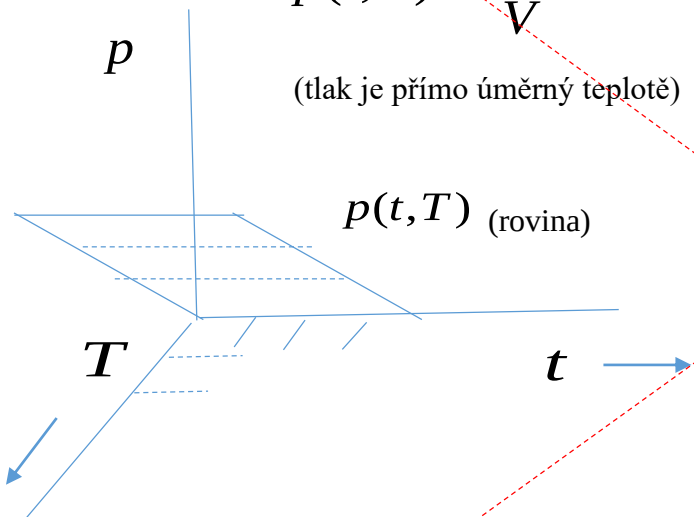
Teoretické vyjádření funkce

Druhá možnost je dána **existencí teorie** (obvykle fyzikální) jak má taková závislost vypadat. Vyjadřuje se zde některý obecný zákon. V našem případě, pokud objektem je uzavřený ideální plyn o konstantním objemu by závislost zněla (vycházíme-li ze stavové rovnice ideálního plynu):

Příklad

$$p(t, T) = \frac{nR}{V} T$$

(tlak je přímo úměrný teplotě)



Závislost na čase je konstanta. Funkce je nyní kontinuální (obvykle spojitá). Závislost na teplotě je lineární.

Obecný tvar lineární funkce dvou proměnných

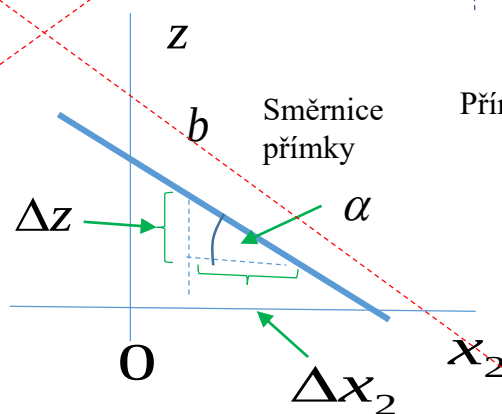
$$z = ax_1 + bx_2 + c$$

(a, b, c – jsou konstanty)

Lineární funkce je nejjednodušší funkce dvou proměnných x_1 a x_2 . Zahrnuje i konstantu.

Označeny jsou průsečíky s osami. Pomocí těchto průsečíků lze vytvořit dva nezávislé vektory a dokázat, že se skutečně jedná o **rovinu**.

Dvourozměrný řez pro $x_1 = x_{10}$ je přímka (zcela analogický řez by byl pro $x_2 = x_{20}$).



$$z = bx_2 + ax_{10} + c$$

Přírůstek z odpovídající přírůstku x

$$\Delta z = b \cdot \Delta x_2$$

Směrnice přímky

$$\frac{\Delta z}{\Delta x_2} = b = \operatorname{tg} \alpha$$

Význam konstant ve vyjádření roviny

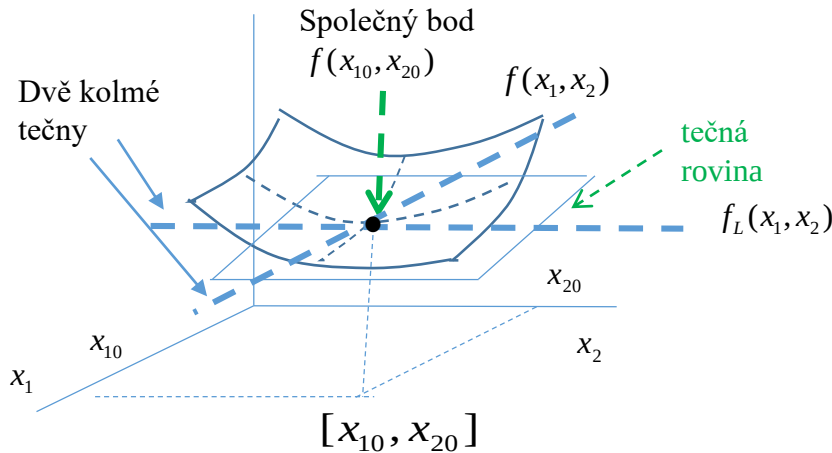
Konstanty a, b v rovnici roviny jsou **směrnice** přímek v řezech rovinou při konstantní hodnotě proměnné x_1 nebo x_2 .

$$\Delta z = a \cdot \Delta x_1 \quad \text{konstantní } x_{10}$$

$$\Delta z = b \cdot \Delta x_2 \quad \text{konstantní } x_{20}$$

Případ obecné funkce $f(x_1, x_2)$

V bodě $[x_{10}, x_{20}]$ zvolíme **tečnou rovinu k ploše** té funkce (má jediný společný bod) $f_L(x_1, x_2)$



V lineárním zápisu tečné roviny

$$f_L(x_1, x_2) = z = ax_1 + bx_2 + c$$

mají konstanty a, b význam směrníc tečen rovnoběžných s osami x_1 a x_2 , jak jsme ukázali v předchozím.

V matematické analýze se ukazuje, že tyto směrnice tečen jsou **parciální derivace** funkce $f(x_1, x_2)$ podle proměnných x_1 a x_2 v bodě $[x_{10}, x_{20}]$ (derivace je limita)

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}(x_{10}, x_{20}) = a \quad \frac{\partial f}{\partial x_2}(x_{10}, x_{20}) = b$$

Pro bod $[x_{10}, x_{20}]$ platí (společný bod obou funkcí)

$$f_L(x_{10}, x_{20}) = ax_{10} + bx_{20} + c = f(x_{10}, x_{20})$$

Při malém vychýlení od bodu $[x_{10}, x_{20}]$ na tečné rovině proto platí

$$\begin{aligned} \Delta f_L &= f_L(x_{10} + \Delta x_1, x_{20} + \Delta x_2) - f(x_{10}, x_{20}) = \\ &= a \cdot \Delta x_1 + b \cdot \Delta x_2 = \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)(x_{10}, x_{20}) \cdot \Delta x_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)(x_{10}, x_{20}) \cdot \Delta x_2 \end{aligned}$$

Důležitý závěr používaný v termodynamice

Totální diferenciál může mít jen stavová funkce, ne stavová proměnná. Stavová funkce má důležitou vlastnost: její hodnota závisí jen na proměnných a ne na cestě, po které došlo k danému stavu.

Uvedený postup lze zobecnit pro n proměnných

$$\begin{aligned} \Delta f_L(\vec{x}_0, \Delta \vec{x}) &= f_L(x_{10} + \Delta x_1, \dots, x_{n0} + \Delta x_n) - f(x_{10}, \dots, x_{n0}) = \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)(x_{10}, \dots, x_{n0}) \cdot \Delta x_i \end{aligned}$$

Role totálního diferenciálu

Totální diferenciál je vázán na funkci více proměnných a nahrazuje velmi malý přírůstek funkce přírůstkem **lineární funkce**, která je **nejlepší lineární aproximací** dané funkce v malém okolí bodu. Tvar zápisu je nezávislý na funkci f . (v tom je obrovská síla).

Totální (úplný) diferenciál

Matematická definice

Nechť funkce n proměnných $f(x_1, \dots, x_n)$ je definována v okolí bodu $[x_{10}, \dots, x_{n0}]$ a má v tomto bodě konečné a spojitě všechny parciální derivace. (tj. není tam zlom, hrana, přetržení apod.)

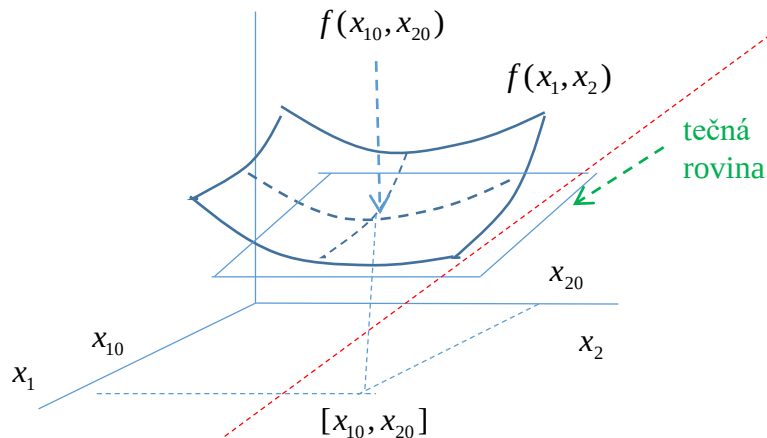
$$\frac{\partial f}{\partial x_k}(x_{10}, \dots, x_{n0}) = \frac{\partial f}{\partial x_k}(\bar{x}_0) \quad (k = 1, \dots, n)$$

Pak totálním diferenciálem funkce f v bodě $[x_{10}, \dots, x_{n0}]$ při hodnotách h_1 až h_n rozumíme lineární funkci

$$\delta f(\bar{x}_0, \vec{h}) = \frac{\partial f}{\partial x_1}(\bar{x}_0) \cdot h_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n}(\bar{x}_0) \cdot h_n = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_k}(\bar{x}_0) \cdot h_k$$

kde $h_1, \dots, h_n$ jsou reálná čísla.

Názorně pro $n = 2$



Použili jsme zápisu (pro zjednodušení)

$$\bar{x}_0 = (x_{10}, \dots, x_{n0}) \quad \vec{h} = (h_1, \dots, h_n)$$

Fyzikální definice

Nejlépeším lineárním vystižením (aproximací) funkce f v okolí bodu $[x_{10}, \dots, x_{n0}]$ je funkce

$$f_L(x_1, \dots, x_n) = f(x_{10}, \dots, x_{n0}) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_k}(\bar{x}_0) \cdot (x_k - x_{k0})$$

Nahradíme-li skutečný přírůstek funkce

$$\Delta f = f(x_{10} + h_1, \dots, x_{n0} + h_n) - f(x_{10}, \dots, x_{n0})$$

přírůstkem její **lineární aproximace** při posunu proměnných o h_1 až h_n

$$\Delta f_L(\vec{h}) = f_L(x_{10} + h_1, \dots, x_{n0} + h_n) - f(x_{10}, \dots, x_{n0})$$

říkáme, že veličina Δf_L je totálním diferenciálem funkce f bodě $[x_{10}, \dots, x_{n0}]$ o přírůstku $\vec{h}$ značíme ho

$$\delta f(\bar{x}_0, \vec{h})$$

Obvykle veličiny h_k se považují za velmi malé (**nekonečně malé - infinitezimální**) označují se $h_k = dx_k$ píšeme

$$\delta f(\bar{x}_0) = df(\bar{x}_0) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_k}(\bar{x}_0) \cdot dx_k$$

Písmeno malé d u dx_i teď značí jen nekonečně malý přírůstek

Poznámka.

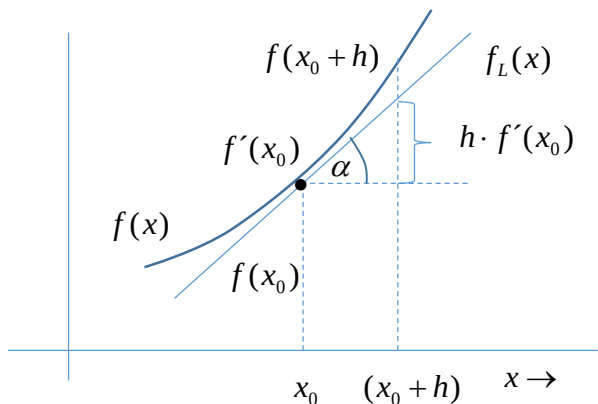
Tento pojem je základem teorie klasické termodynamiky.

Jedná se tedy o lokálně optimální lineární aproximaci funkce v daném bodě.. Zavedené používání stejného písmene malé d u funkce i proměnné je předmětem nedorozumění.

Diferenciál (= totální diferenciál pro $n = 1$)**Matematická definice**

Nechť funkce $f(x)$ má v bodě x_0 konečnou derivaci $f'(x_0)$. potom diferenciálem funkce $f(x)$ v bodě x_0 nazýváme veličinu

$$\delta f(x_0) = f'(x_0) \cdot h \quad \text{kde } h \text{ je reálné číslo.}$$

**Fyzikální definice**

Nejlepší aproximací funkce $f(x)$ v okolí bodu x pomocí lineární funkce je funkce

$$f_L(x) = f(x_0) + f'(x_0) \cdot (x - x_0)$$

Nahradíme-li skutečný přírůstek funkce $f(x)$

$$\Delta f = f(x_0 + h) - f(x_0)$$

přírůstkem její lineární aproximace

$$\Delta f_L = f_L(x_0 + h) - f_L(x_0) = f'(x_0) \cdot h$$

pak Δf_L je diferenciálem $f(x)$ v bodě x_0 .

Veličinu h chápeme obvykle jako **velmi malou** a můžeme ji označit jako dx (diferenciál x). Diferenciál pak označujeme $df(x)$.

$$\text{Zapisujeme} \quad \delta f(x_0) = df(x_0) = f'(x_0) \cdot dx$$

Vlastnosti diferenciálu

(pravidla jsou analogická jako pro derivaci)

$f(x)$ a $g(x)$ jsou dvě diferencovatelné funkce (mají derivace)

a, b – reálná čísla

Diferenciál je lineární funkcí

$$d[a \cdot f(x) + b \cdot g(x)] = a \cdot df(x) + b \cdot dg(x)$$

Diferenciál součinu

$$d[f(x) \cdot g(x)] = df(x) \cdot g(x) + f(x) \cdot dg(x) = \left[\frac{df}{dx} \cdot g(x) + f(x) \cdot \frac{dg}{dx} \right] \cdot dx$$

Příklad z termodynamiky

$$d(T \cdot S) = T \cdot dS + S \cdot dT$$

Diferenciál složené funkce

$$df[u(x)] = \frac{df}{du} \cdot \frac{du}{dx} \cdot dx$$

Poznámka

Zavedení diferenciálu umožňuje zavedení řady fyzikálních modelů a výpočtů. Je třeba ale si vždy uvědomit, že jde o veličinu lokální (limitní).

1. Strašidelný totální (úplný) diferenciál

Shrnutí

Funkci více proměnných nahradíme v daném bodě nejlepší lineární aproximací. Slovo nejlepší znamená, že tato aproximace, představovaná obecně nadrovinou v $(n+1)$ rozměrném prostoru je **tečnou** nadrovinou v daném bodě. Pokud uvažujeme nekonečně malou odchylku proměnných od daného bodu, pak změna lineární aproximace nahrazuje změnu funkce. Podařilo se tedy nahradit změnu obecné funkce změnou **nejjednodušší funkce** a tou je funkce lineární.

Tento přístup umožňuje hlubší analýzu chování dané funkce.

Jaký je význam tohoto nahrazení?

(opět pro případ dvou proměnných)

Představme si stavovou funkci X závislou na dvou proměnných u a v .

$$X = X(u, v)$$

Nekonečně malý přírůstek lze vyjádřit jako totální diferenciál

$$dX = \frac{\partial X}{\partial u}(u_0, v_0) \cdot du + \frac{\partial X}{\partial v}(u_0, v_0) \cdot dv$$

$$dX = A \cdot du + B \cdot dv$$

V literatuře o termodynamice se obvykle zapisuje uvedená parciální derivace jinak, např.

$$\frac{\partial X}{\partial u}(u_0, v_0) = \left(\frac{\partial X}{\partial u} \right)_v = A$$

Čte se obvykle: „ δX (delta x) podle δu při konstantním v “.

Rozbor konkrétní situace obvykle ukáže, že daná parciální derivace má **význam nějaké konkrétní fyzikální veličiny**. Ukážeme si to v dalším. Veličina A představuje tendenci změny X při změně u o jednotku. Tedy připomíná rychlost směny. Vyjádření dX jako totálního diferenciálu tedy umožňuje **předvídat změny** veličin (funkce) při změně proměnné.

Často má fyzikální význam i další (**druhá derivace** funkce X), např.

$$\frac{\partial^2 X}{\partial u^2}(u_0, v_0) = \left(\frac{\partial^2 X}{\partial u^2} \right)_v = C$$

Příklady si uvedeme v části o fázovém přechodu.

Vyjádření změny funkce pomocí parciálních derivací umožňuje **integrovat funkci** v nějakém intervalu proměnných, tedy vypočítat nějaký souhrnný, nahromaděný efekt. Např.

$$D = \int_{u_1}^{u_2} \frac{\partial X}{\partial u}(u_0, v_0) \cdot du$$

Poznámka

Pojem „totální diferenciál“ zní trochu drsně. Volíme ho zde Proto, že v anglicky psané literatuře se používá termín „total differential“. Viz : Riley strana 154

Některé pojmy z teorie termodynamiky

Rozdělení veličin podle matematického charakteru.

Termodynamické veličiny můžeme v každém konkrétním případě rozdělit na

- **stavové proměnné** (mohou se volně měnit, nemusí být závislé na jiných veličinách (x_i), jejich velice malou změnu označujeme dx_i)
- **stavové funkce** (závisí na stavových proměnných a má vlastnosti funkce). $f(x_i)$
- **nezávislé veličiny** (viz např. některé druhy práce, teplo), nejsou ani stavové proměnné ani stavové funkce.

Poznámka

Podle konkrétní situace může stavová proměnná být také funkcí a stavová funkce také stavovou proměnnou. Dokáže-li se o nově nalezené veličině, že je stavovou funkcí, znamená to, že také může být stavovou proměnnou (viz entropie). Příklad: $pV=nRT$, T je také funkcí (p, V).

Rozdělení veličin podle fyzikálního charakteru

- **intenzivní** a_i (stav v daném místě, např. hustota, teplota, tlak, tzv. hustoty veličin, atd...)
- **extenzivní** A_i (úměrné celkové hmotě systému např. energie, termodynamické potenciály, hmotnost, objem, atd...).

Poznámka

zde rovněž platí, že např. z extenzivní veličiny lze vytvořit intenzivní a naopak (např. hmotnost a hustota).

Sdružené veličiny (a_i, A_i).

Některé veličiny se v konkrétních dějích (obvykle při tocích) sdružují do dvojic (jedna intenzivní a druhá extenzivní). Např. při vyjádření konkrétního přírůstku práce (viz v další).

Cyklické i necyklické děje

- **vratný** (velmi pomalý, stále blízko rovnováhy, čistě teoretický pojem). Vratný děj může probíhat v obou směrech, přes stejné stavy v opačném pořadí, okolí se také vrátí do původního stavu. Probíhá velmi pomalu (kvazistaticky).

- **nevratný** (rychlý, odchylky od rovnováhy, probíhají toky intenzivních veličin, většina praktických případů). Nemůže se vrátit do původního stavu stejnou cestou.

Pojem entropie byl odhalen při studiu fyziky vratných a nevratných cyklických strojů v 19. století. (Clausius 1850). Od té doby se jeho použití rozšířilo do všech možných odvětví včetně chemie a biologie.

Pojem entropie se vyvíjel od 19. století přibližně v těchto krocích:

1. Termodynamická definice entropie (objevení entropie) při studiu cyklických tepelných strojů.
2. Entropie jako stavová funkce i jako stavová proměnná, entropie při vratných procesech.
3. Chování entropie při nevratných procesech
4. Statistická definice entropie.
5. Teorie informace s využitím entropie. Shannonův vzorec.

Termodynamiku lze rozdělit na:

- rovnovážnou (klasickou)
- lineární nerovnovážnou
- nelineární nerovnovážnou

2. Po stopách entropie

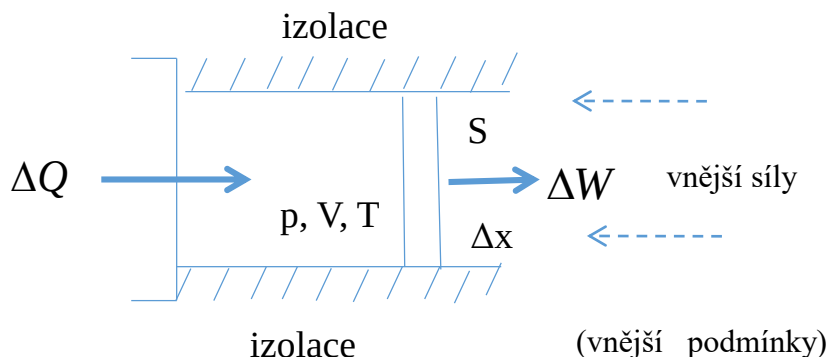
Klasická rovnovážná termodynamika (Lord Kelvin – 1841)

Charakteristika teorie: fenomenologická

- nepřihlíží k vnitřní struktuře látky
- uvažuje jen **kvazistatické** (tj. velmi pomalé) děje
- systém je **stále v rovnováze** s okolím, nebo blízko rovnováhy
- popisuje **energetické přeměny** v objektu a výměnu (energie, hmota, entropie) s okolím
- matematický nástroj: **teorie funkcí více proměnných** (parciální derivace, totální diferenciál, vícerozměrný integrál)
- vychází od jednoduchých systémů (plyn) ke složitějším
- vymezuje **roli tepla** mezi formami energie (disipace energie)
- zavádí a vysvětluje pojem **entropie**
- je založena na **třech** základních větech
- určuje **směr samovolných procesů**
- pracuje s pojmy **vrátne a nevratné děje**

Základní model: (jednoduchý systém)

ideální homogenní izotropní plyn; válec s pístem
(plášť válce i píst jsou tepelně izolovány)



(10)

Válec s pístem:

- přijímá teplo ΔQ ($\Delta Q > 0$) přes základnu, pokud odevzdává teplo je $\Delta Q < 0$.
- vykonává **pouze** mechanickou (objemovou) práci ΔW ($\Delta W > 0$) při pohybu pístu proti vnějším silám (také označení práce tlakových sil)

Vnitřní energie U :

Součet všech kinetických energií molekul U_k a všech forem potenciálních energií vzájemných interakcí molekul a interakcí s okolím U_p (např. vnější pole). (Lze dospět k představě, že je To ta část všech energií, které se vratně mohou měnit v práci.)

Vnitřní energie U je **stavová funkce** (závisí pouze na parametrech daného stavu systému, nezávisí na cestě po které systém do daného stavu přišel).

Předpokládejme platnost

stavové rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT$$

p – tlak [Pa] ; V – objem [m^3]

T – absolutní teplota [K]

R – univerzální plynová konstanta ($8,3154 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

n – počet molů plynu

Známe-li ve stavové rovnici dvě proměnné veličiny stavu (např. p a V) je už třetí veličina (teplota T) jednoznačně určena. Vnitřní energie U je tedy v tomto případě funkcí dvou stavových proměnných, např. p a V .

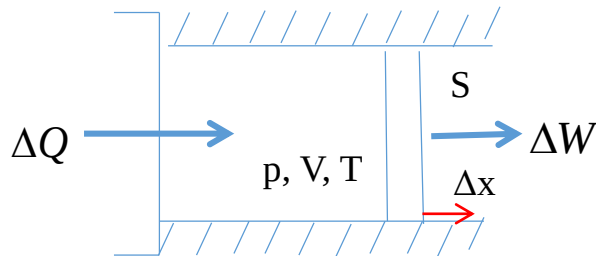
$$U = U(p, V)$$

Poznámka – o ideálního plynu se obvykle uvažuje jen vnitřní kinetická energie U_k (ekvipartiční teorém).

2. Po stopách entropie

Objemová práce

Při posunu pístu o Δx (dx) se vykoná systém objemovou prací



$$\Delta W = p \cdot S \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V$$

$p \cdot S$ tlaková síla

kde ΔV je změna objemu plynu

Uvažujeme-li infinitezimální (tj. velmi malý) posun pístu dx , je infinitezimální množství vykonané objemové práce

$$\delta W = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV$$

δW - tento zápis říká, že se jedná o velmi malou veličinu (nebo změnu veličiny), ale ne o totální diferenciál funkce více proměnných

První věta termodynamická

(zákon zachování energie pro jednoduchý systém)

(V případě, že nedochází k žádným dalším vnitřním procesům, jde o homogenní systém, nekoná se žádná jiná než objemová práce, procesy jsou vratné)

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

Přírůstek vnitřní energie ΔU se rovná přijatému teplu ΔQ zmenšenému o vykonanou objemovou práci ΔW (konvence)

Pro velmi malém posunutí dx

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Zde: dU – je **totální diferenciál** vnitřní energie

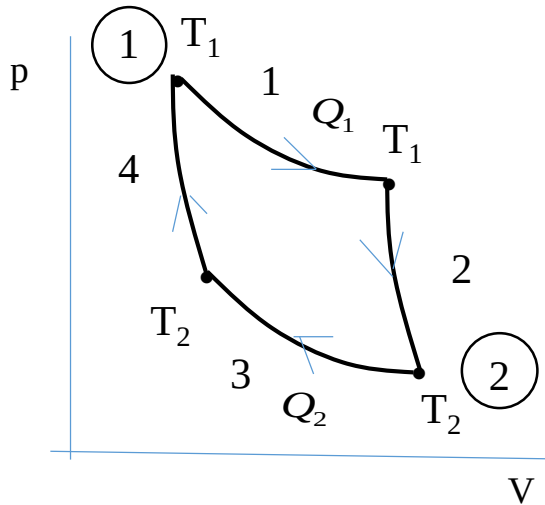
δQ – velmi malé množství dodaného tepla

δW – velmi malé množství vykonané objemové práce

2. Po stopách entropie

Termodynamická definice entropie

Uvažujme **Carnotův vratný cyklický tepelný stroj** mezi dvěma lázněmi (1824)



1 – izotermická expanze
(T_1 - konstantní), přijaté teplo Q_1 $p = \frac{k_1}{V}$

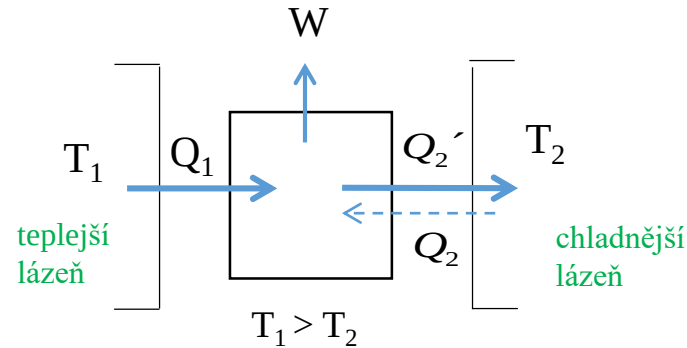
2 – adiabatická expanze (bez výměny tepla)

$$p = \frac{k_2}{V^\kappa} \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

C_p a C_v jsou molární tepelné kapacity při stálém tlaku nebo objemu

3 – izotermická komprese
(T_2 - konstantní), odevzdané teplo Q_2'

4 – adiabatická komprese
(bez výměny tepla)



Účinnost Carnotova stroje
(= vykonaná práce lomena přijatým teplem)

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$Q_2 = -Q_2' \quad \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Q_i - značí **vždy teplo přijaté**

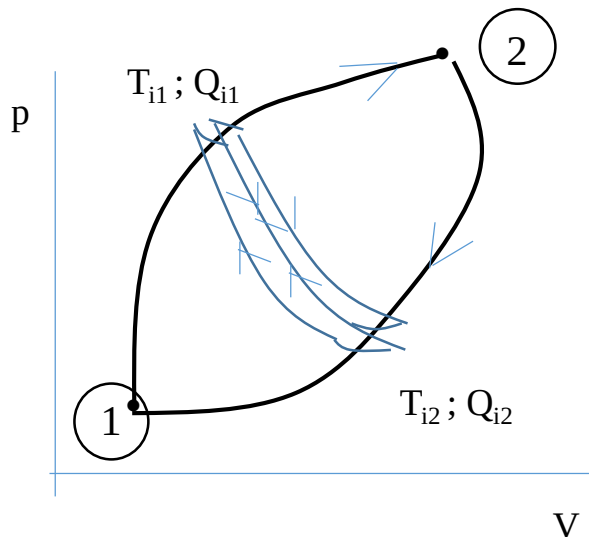
Carnotův teorém:

Carnotův vratný cyklus má mezi všemi tepelnými cykly pracujícími mezi dvěma tepelnými lázněmi maximální možnou účinnost. Stejnou účinnost mají i jiné vratné cykly mezi dvěma lázněmi. Nevratný cyklus má nutně menší účinnost.

Poznámka

Kodíček, Karpenko: strana 21: „Carnotův cyklus...tento, upřímně řečeno obtížně stravitelný a biochemicko-biologickému srdci obvykle velmi odtažitý postup je popsán v každé učebnici fyzikální chemie...“

Obecný (libovolný) vratný kruhový děj –
Modelově nahrazen soustavou Carnotových cyklů



- příspěvek od sousedních adiabat se vyruší
- pro i -tý Carnotův cyklus platí

$$\frac{Q_{i1}}{T_{i1}} = -\frac{Q_{i2}}{T_{i2}} \quad \frac{Q_{i1}}{T_{i1}} + \frac{Q_{i2}}{T_{i2}} = 0$$

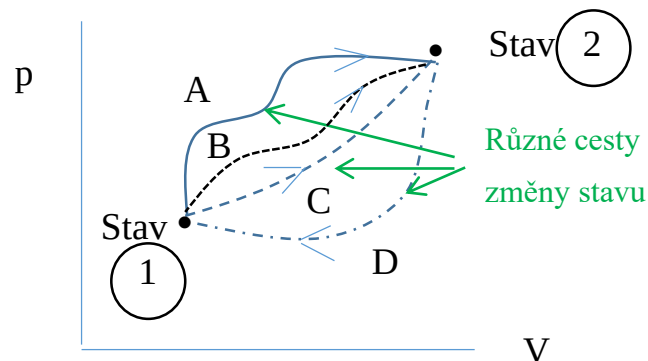
Tedy sečteno
$$\sum_i \frac{Q_{i1}}{T_{i1}} + \sum_i \frac{Q_{i2}}{T_{i2}} = 0$$

Při nekonečném počtu cyklů

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{označme} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Takto je definován nekonečně malý **přírůstek entropie**

Vlastnosti veličiny S (entropie)



S – je při vratných procesech stavová funkce (závisí jen na stavu systému – zde p, V) protože nezávisí na cestě, po které přejde systém ze stavu 1 do stavu 2.

Lze psát: $S = S(X_i)$

Důkaz:

Utvoříme uzavřené cykly: A-D; B-D; C-D, pak

$$\int_A \frac{\delta Q}{T} + \int_D \frac{\delta Q}{T} = \int_{B(C)} \frac{\delta Q}{T} + \int_D \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{a tedy}$$

$$\Delta S_{1-2} = S_2 - S_1 = \int_A \frac{\delta Q}{T} = \int_B \frac{\delta Q}{T} = \int_C \frac{\delta Q}{T}$$

Proto $dS = \frac{\delta Q}{T}$ je **totální diferenciál**

(Svoboda E., Bakule, R.: Molekulová fyzika, Academia, Praga. 1992)

2. Po stopách entropie

Statistická interpretace entropie

Základní myšlenka: tvorba daného makrostavu z různých mikrostavů.

Boltzmannova definice: (1887)

$$S = k_B \cdot \ln t$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(Boltzmannova konstanta)

t - počet různých mikrostavů, kterými se dá realizovat daný (definovaný) makrostav.

Název také: termodynamická pravděpodobnost (pro odlišení od běžné pravděpodobnosti $p \in (0,1)$).

Zde $t > 1$.

Význam: čím větší je t , tím větší je pravděpodobnost stavu.

Modelový příklad:

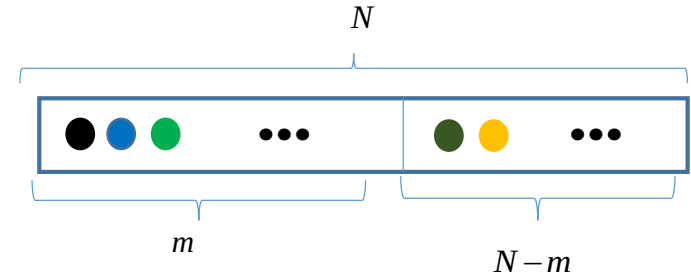
Komůrka rozdělená přepážkou na dvě oblasti (příhrádky), 3 tvarově stejné kuličky vedle sebe ale různé barvy, nezávisí na pořadí (lineární uspořádání)

	t	$S [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$	pravděpodobnost p
	1	0	1/8
	3	$1,52 \cdot 10^{-23}$	3/8
	3	$1,52 \cdot 10^{-23}$	3/8
	1	0	1/8

Matematický nástroj: kombinatorika

Obecný příklad:

Komůrka rozdělená přepážkou, N – rozlišitelných kuliček, vlevo m – kuliček, vpravo $(N-m)$ kuliček



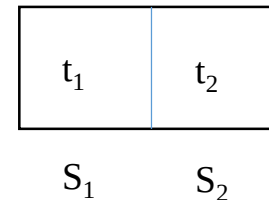
Počet různých způsobů uspořádání kuliček

$$t = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

Poznámka z kombinatoriky:

Je-li v příhradce m - různých kuliček seřazeno vedle sebe na přímce, pak všech možných uspořádání je $m!$

Důvod pro funkci logaritmus



- S - je **aditivní** (při spojení dvou izolovaných částí) je

$$S = S_1 + S_2$$

Důkaz: $t = t_1 \cdot t_2 \rightarrow \ln(t_1 \cdot t_2) = \ln t_1 + \ln t_2$

$\ln (\log_a)$ jediná elementární funkce splňující tuto relaci

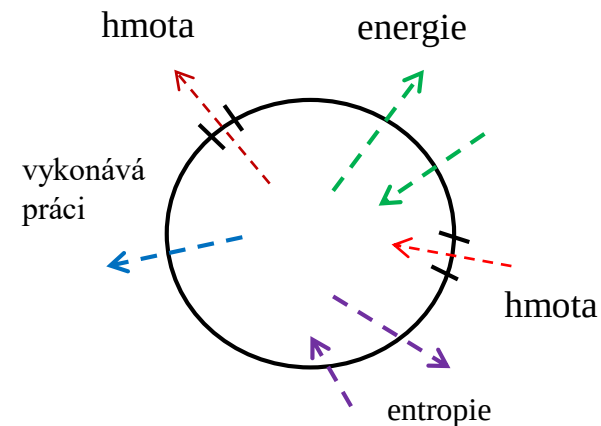
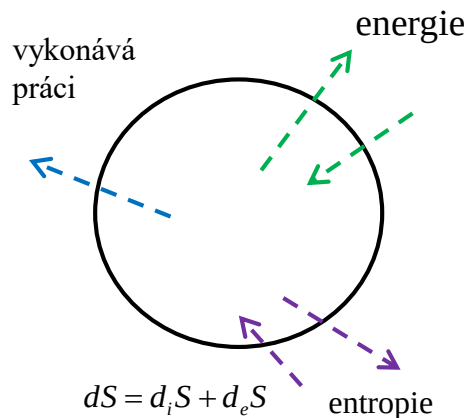
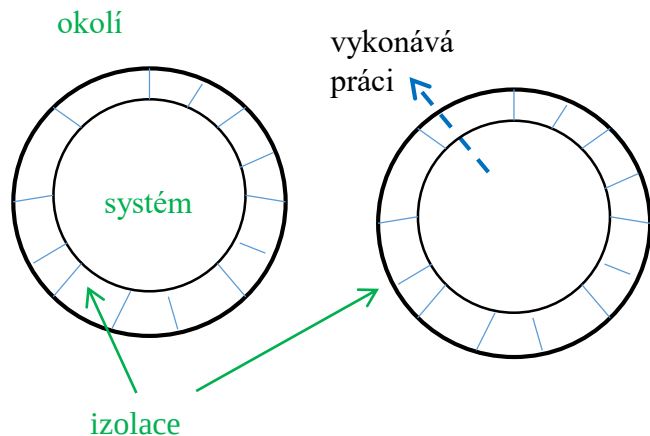
Rozdělení termodynamických systémů

izolovaný
(nevyměňuje
s okolím nic)

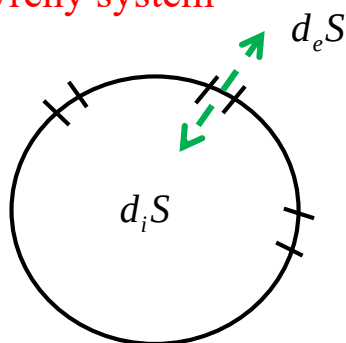
adiabatický
(nevyměňuje energii a
entropii, koná práci)

uzavřený
(vyměňuje energii, práci
a entropii)

otevřený
(vyměňuje energii, entropii, práci
a hmotu)



**Podmínka života –
otevřený systém**



Biologie

$d_i S \geq 0$ Změny uvnitř systému

$d_e S \begin{cases} > 0 \\ < 0 \\ = 0 \end{cases}$ Změny: všechny možnosti
„vtéká“ nebo „vytéká“

Celková změna entropie
živého systému

$$dS = d_i S + d_e S \begin{matrix} > 0 \\ < 0 \\ = 0 \end{matrix}$$

V určitých procesech může $dS < 0$, např. při růstu a dělení buněk.

Vlastnosti entropie S:

1) V izolovaném systému probíhá samovolný přechod (nevrtné procesy s $\Delta S > 0$) do stavu rovnováhy s maximální entropií. (S charakterizuje **směr procesů**). Nehomogenní systém přechází v homogenní.

2) S rostoucí uspořádaností systému entropie S klesá (S je **míra neuspořádanosti** systému)

3) S je **aditivní** (extenzivní funkcí – spojením dvou izolovaných systémů se jejich entropie sečtou).

4) S je určena termodynamicky až na **aditivní konstantu**. (je definována jen svým přírůstkem dS).

5) Při vratných procesech v homogenních systémech je entropie **stavovou funkcí**, při těchto dějích má tedy totální diferenciál. Obecně pak hraje i roli stavové **proměnné**.

Poznámka

Otevřenou zůstává otázka, zda při nevrtných procesech je entropie stále stavovou funkcí. Dokázat to zřejmě nelze. Někteří autoři tedy používají axiomatické tvrzení: (Viz např. Hála str. 59)
„**axiomatické vyhlášení entropie: existuje stavová funkce zvaná entropie, jejíž totální diferenciál je větší nebo roven.**“

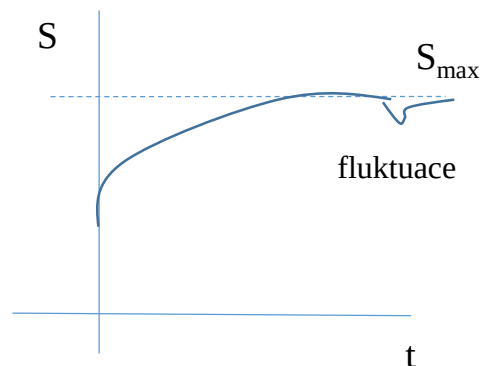
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

(to není důkaz, ale axiom)

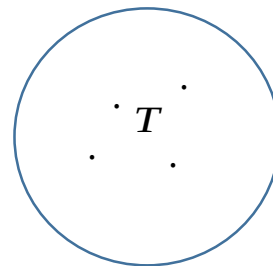
$$\frac{\delta Q}{T}$$

Vývoj izolovaného nerovnovážného systému v čase

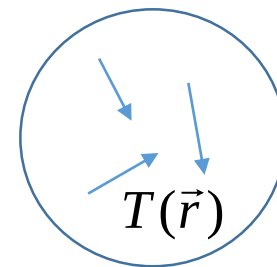
Díky vnitřním tokům různých veličin entropie roste až dosáhne svého maxima. Intenzivní parametry (teplota, tlak, koncentrace) se postupně vyrovnají a toky ustanou. Systém má nejvyšší neuspořádanost. Termodynamické potenciály postupně klesají až dosáhnou minima.



Tím se systém může dostat do rovnováhy s okolím (po obnově kontaktu). Naznačené fluktuace pak mohou snížit entropii a zvýšit hodnotu potenciálu.



rovnováha – všude stejná teplota, nejsou toky



nerovnováha – teplota je funkcí místa, probíhají toky

3. Záhadná Clausiova nerovnost

Matematická formulace druhé věty termodynamické

Existuje více forem formulace druhé věty termodynamické, obvykle závisí na autorech a výchozí teorii

Vycházíme-li z cyklických procesů, pak

(Svoboda E., Bakule, R.: Molekulová fyzika, Academia, Praga. 1992, strana 72)

Pro vratné cyklické děje $\oint \frac{\delta Q_{eq}}{T} = 0$

Pro nevratné cyklické děje
(Clausiova nerovnost)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Vycházíme-li z dílčích změn

(Maršík, F., Dvořák, I.: Bietermodynamika, Academia, Praga. 1998, strana 70)

Pro vratné děje $TdS = \delta Q$

Pro nevratné děje $TdS > \delta Q$

Úvaha (zdánlivá záhada)

Na první pohled může se nerovnost zdát protismyslná. Zdá se, že celková entropie při nevratném cyklu klesne, protože element entropie je definován (při vratném ději) jako

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

Důkaz Clausiovy nerovnosti

(17)

Je-li alespoň jeden z dílčích dějů nevratný (např. cyklus j),
Pak pro něj platí

$$\frac{Q_j + Q_j'}{Q_j} < \frac{T_j - T_j'}{T_j}$$

A tudíž $\rightarrow \frac{-Q_j'}{T_j'} > \frac{Q_j}{T_j} \quad 0 > \frac{Q_j}{T_j} + \frac{Q_j'}{T_j'}$

Nyní bude součet záporný $\sum_k \frac{Q_k}{T_k} < 0$

V integrální formě $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

Některá možná vysvětlení Clausiovy nerovnosti

Např.

Připomeňme: Q je teplo vyměňované s okolím (dva rezervoáry), konkrétně kladná hodnota Q znamená teplo přijaté. Nebere se tedy v úvahu teplo, vzniklé při nevratných procesech uvnitř systému. Znaménko „menší“ znamená, že v nevratném cyklu je buď přijatého tepla méně, nebo odevzdaného tepla více, nebo platí obojí. (mohla by i narůst relativně teplota T_j'). V systému buď dochází k toku tepla, nebo teplo vzniká (např. při tření).

Důsledek 1

Pro nevratný cyklus už neplatí, že entropie definovaná jen přes přijaté teplo se nemění. Takto definovaná entropie přestává být stavovou funkcí.

Obecně definovaná entropie ale je stavovou proměnnou S (jedna z charakteristik stavu systému).

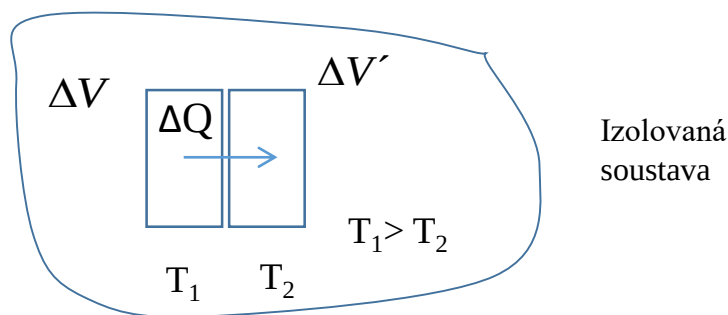
Výraz δS nyní není totální diferenciál, ale jen infinitezimální změna S. Ale i v tomto případě píšeme dS, je to změna stavové proměnné.

4. Princip růstu entropie

Proč nevratné procesy v systému vedou k růstu entropie?

Růst entropie při nevratných procesech v izolovaném systému

Představme si dva velmi malé objemy v nehomogenním izolovaném systému v kontaktu přes jednu stěnu. V levém objemu je teplota T_1 a v pravém nižší teplota T_2 .



Podle Clausiova teorému (druhá věta termodynamiky) může kladné teplo téci samovolně pouze zleva doprava, ve směru klesající teploty. Teplota vpravo mírně vzroste, teplota vlevo klesne. Entropie vlevo klesne, ale vpravo vzroste o větší hodnotu. Celkově entropie systému vzroste.

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q}{T_1} < 0 \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_2} > 0$$

$$|\Delta S_2| > |\Delta S_1| \quad \text{protože} \quad T_1 > T_2$$

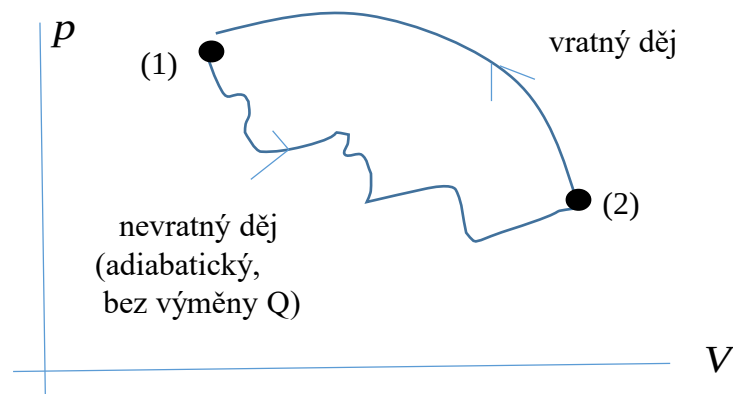
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Entropie v dané oblasti tedy vzroste

Růst entropie při nevratném cyklu

(18)

Uvažujme modelový cyklický děj ze stavu (1) do stavu (2) a zpět. První děj je nevratný a adiabatický (izolovaný systém), nevyměňuje teplo. Druhá část je vratná s výměnou tepla (uzavřený systém).



Podle Carnotova teorému

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{nevr}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{vr}}{T} < 0$$

po záměně mezí u vratné části

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{vr}}{T} = - \int_{21}^1 \frac{\delta Q_{vr}}{T}$$

$$0 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{nevr}}{T} < \int_1^2 \frac{\delta Q_{vr}}{T} = S_2 - S_1$$

jiná úvaha: pro vratnou část platí

$$\int_2^1 \frac{\delta Q_{vr}}{T} = S_1 - S_2 < 0 \quad \text{aby celkový integrál byl záporný}$$

$$0 < S_2 - S_1$$

$$S_1 < S_2$$

Při nevratném cyklu vzroste entropie systému

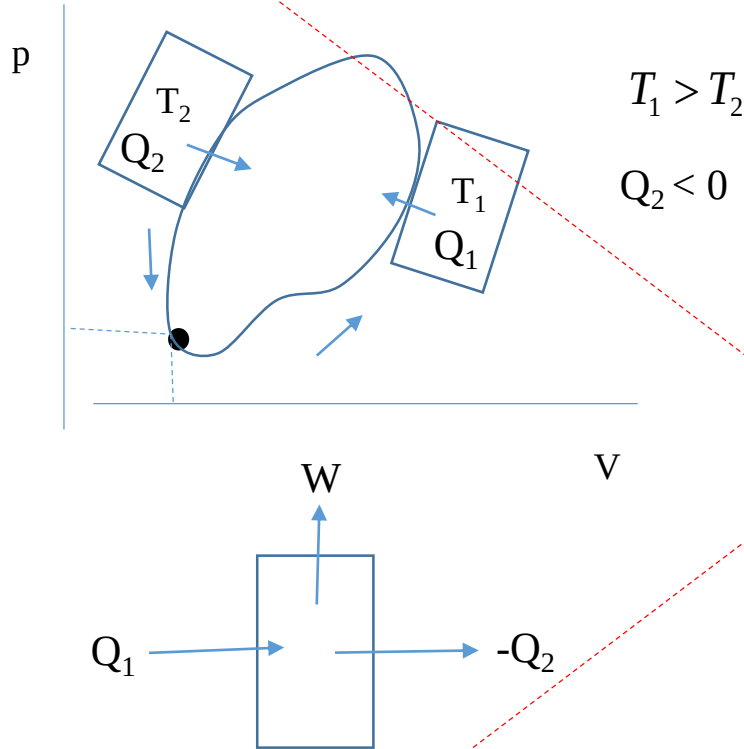
4. Princip růstu entropie

Nepovinné

Růst entropie při nevratném cyklickém ději v jednoduchém systému (ideální plyn)

(vlastní úvaha)

nevratný cyklický děj



Pro vratný cyklus $\Delta U = Q_1 + Q_2 - \Delta W = 0$

Vnitřní energie U je funkce p a V . $U = U(p, V)$

Lze to tak chápat, protože pro jednoduchý systém je každá stavová funkce závislá na dvou proměnných.

$$pV = nRT$$

Po návratu do výchozího bodu $\Delta U = 0$

Další předpoklady:

ΔW je v každém cyklu stejné

Q_1 je v každém cyklu stejné

Pro nevratný cyklus

$$\Delta U = Q_1 + Q_2' + \Delta Q - \Delta W = 0$$

Odečteme-li uvedené dvě rovnice od sebe

$$Q_1 + Q_2' + \Delta Q - \Delta W = 0$$

$$Q_1 + Q_2 - \Delta W = 0$$

$$Q_2' - Q_2 + \Delta Q = 0$$

Podle Clausiovy nerovnosti

$$|Q_2'| > |Q_2|$$

Pozor: tepla Q_2 a Q_2' jsou záporná

Při nevratném cyklu se generuje teplo a tím entropie

$$\Delta Q = Q_2 - Q_2' = |Q_2'| - |Q_2| > 0$$

Poznámka

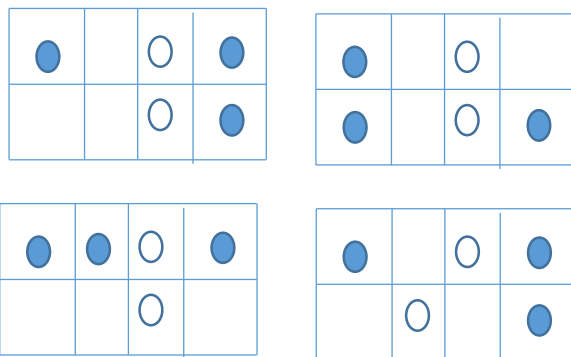
Jaká je skutečná teplota není jasné, není homogenní, ale na znaménko přírůstků entropie to nemá vliv.

(19)

Informace

Uvažujme, že existuje t – způsobů (mikrostavů) realizujících daný makrostav systému. Množství informace o těchto realizacích $I(t)$ je úměrné t . Úvahy jsou podobné jako při zavedení statistické interpretace entropie.

Příklad: (několik různým mikrostavů realizujících daný makrostav).



Je-li obecně přihrádek m ,
plných kuliček n_1 a
prázdných n_2 , pak

$$t = \frac{m!}{(m - n_1 - n_2)! n_1! n_2!}$$

V našem případě $m = 8$, $n_1 = 3$, $n_2 = 2$. $t = 560$

Skládá-li se systém z k – nezávislých podsystémů, pak

$$t = \prod_{j=1}^k t_j$$

t_j - počet mikrostavů
podsystému j

Požadujeme, aby informace o systému byla součtem informací o jednotlivých podsystémech.

$$I(t) = \sum_{j=1}^k I(t_j)$$

Tomuto požadavku vyhovuje ze známých elementárních funkcí **jedině logaritmus**.

Obecně lze proto množství informace definovat funkcí

$$I_a^k(t) = k \cdot \log_a t$$

$k > 0$ (kladné) konstanta

$a > 0$ –základ logaritmu

V informatice je obvykle voleno :

$k = 1$, $a = 2$; jednotka 1 bit

Shannonův vzorec

N – přihrádek; kuličky o m – barvách; barva j má N_j kuliček.

$p_j = \frac{N_j}{N}$ je pravděpodobnost výskytu kuličky o j -té barvě

Průměrné množství informace připadající na jednu přihrádku:

$$i_a^k = \frac{I_a^k}{N} = -k \sum_{j=1}^m p_j \cdot \log_a p_j$$

Biologie

Příklad: bílkovina se stejnou pravděpodobností zastoupení všech dvaceti aminokyselin

$$i_a^k = - \sum_{j=1}^m p_j \cdot \log_2 p_j = 4,322 \text{ bitů}$$

Má-li bílkovina celkem n aminokyselin pak celková obsažená informace je přibližně $I_2^1 = n \cdot 4,322$ bitů

Příklad: házení mincí : 5 x

Informace o výsledku:

$$t = 2^5 \Rightarrow I_2^1(t) = \log_2 2^5 = 5 \text{ bitů}$$

Poznámka

Statistická interpretace entropie v termodynamice má stejný zápis a velmi podobný význam.

$$S(t) = k_B \cdot \ln t$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Jednotky: J.K⁻¹

a = e – základ přirozených
logaritmů

Převod jednotek:

$$\ln t = \ln 2 \cdot \log_2 t = 0,693 \cdot I_2^1(t) \quad 1 \text{ bit} = 0,96 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Shannonův vzorec

Odvození: N – přihrádek; kuličky o m – barvách
barva j má N_j kuliček.



$$t = \frac{N!}{\prod_{j=1}^m N_j!} \quad N = \sum_{j=1}^m N_j$$

$$I_a^k(t) = k \cdot \log_a t$$

Použijeme Stirlingův vzorec pro $N \gg 1$.

$$\log_a N! \approx N \cdot \log_a N - N$$

$$I_a^k(t) = k \left(\log_a N! - \sum_{j=1}^m \log_a N_j! \right) \approx k \left(N \cdot \log_a N - \sum_{j=1}^m N_j \cdot \log_a N_j \right) =$$

$$= kN \left(\frac{\sum_{j=1}^m N_j}{N} \log_a N - \frac{\sum_{j=1}^m N_j \cdot \log_a N_j}{N} \right) = -kN \sum_{j=1}^m p_j \cdot \log_a p_j$$

Zde $p_j = \frac{N_j}{N}$

je pravděpodobnost výskytu kuličky o j-té barvě v dané přihrádce. Průměrné množství informace připadající na jednu přihrádku:

$$i_a^k = \frac{I_a^k}{N} = -k \sum_{j=1}^m p_j \cdot \log_a p_j$$

Shannonův
vzorec

(zavedl Shanon v roce 1963 jako negativní entropii)

Ideální termodynamické potenciály

Uvažujeme jako teoretický model jen ideální plyn ve válci, jak je uvedeno v předchozím. Dále uvažujeme jen **vrátne** procesy a systém může vykonávat jen objemovou práci.

Uvažujme jen 4 stavové proměnné: T, P, V, S. Někdy se tento systém označuje za **jednoduchý**.

Vnitřní energie

Vnitřní energie U je přirozené vyjádření energie systému. Ukázala se ale jako málo vhodná pro praktické aplikace termodynamiky. Obecnější vyjádření (spojení 1. a 2. věty TD)

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

Pro S = konst; V = konst. tj.
izentropicko-izochorický děj) $(dU)_{S,V} = 0$

Definitivně byly zavedeny další termodynamické potenciály (mají význam energie a mají jednotky energie J).

$$F = F(T, V) = U - TS$$

Volná energie
(Helmholtzova volná energie)

$$H = H(S, p) = U + pV$$

Enthalpie

$$G = G(T, p) = H - TS$$

Volná enthalpie
(Gibbsova volná energie, aj.)

Lze ukázat, že pro **vrátne** děje platí

Volná energie

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV$$

Pro T = konst; V = konst. tj.
izotermicko-izochorický děj) $(dF)_{T,V} = 0$

Zde je jeden zajímavý výsledek.

Pokud je děj izotermický, pak objemová se rovná úbytku volné energie.

Pro T = konst; tj. izotermický děj) $dF = -p \cdot dV$

Enthalpie

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

Pro S = konst; p = konst. . Tj.
izentropicko-izobarický děj) $(dH)_{S,p} = 0$

Při konstantním tlaku je změna enthalpie rovna přijatému teplu. $dH = T \cdot dS = \delta Q$

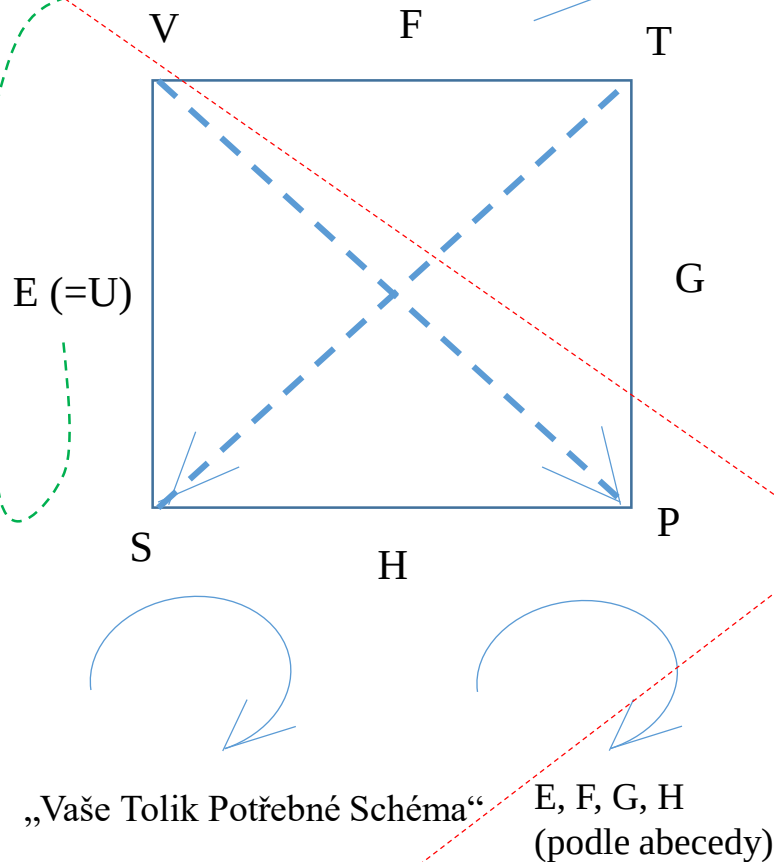
Volná enthalpie

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp$$

Pro T = konst; p = konst. tj.
izotermicko-izobarický děj) $(dG)_{T,p} = 0$

Pravidla čtverce

Magický (Maxwellův) čtverec



Ve vrcholech čtverce jsou stavové proměnné v pořadí V-T-P-S podle směru hodinových ručiček. Středů stran jsou v abecedním pořadí napsané termodynamické potenciály (E – F – G – H).

Je zde jedna změna, vnitřní energii U zde dočasně označujeme jako E.

Existují různé varianty čtverce.

- 1) Termodynamický potenciál u strany **závisí na proměnných** v přilehlých vrcholech.

$$U(S,V); \quad F(T,V); \quad G(T,P); \quad H(S,P)$$

- 2) **Parciální derivace** potenciálů jsou na vrcholech protilehlé strany. Např. dU podle dS při konstantním V je $(-p)$. Je to nejbližší vrchol k V , kladný pokud u něj není šipka.

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

7. Může být práce neužitečná?

Dosud jsme uvažovali pouze objemovou práci. Reálný systém ale může měnit energii i díky jiným druhům práce. Označme ji jako **užitečnou práci**.

Nejdříve ale zobecníme situaci tak, že uvažujeme mnohem více veličin, než dosud. Kromě p , T , V uvažujme další veličiny.

- intenzivní a_i extenzivní A_i

Reálné termodynamické potenciály

A. Vratné procesy

Velice malý element **užitečné práce** $\delta W'$ se dá obecně vyjádřit:

$$\delta W' = \sum_i a_i \cdot dA_i$$

Formálně nyní rozšíříme naše vzorce pro termodynamické potenciály a jejich diferenciály

Vnitřní energie U

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV - \delta W'$$

Pro $S = \text{konst}$; $V = \text{konst}$. . Tj.
Izotropicko-izochorický děj)

$$(dU)_{S,V} = -\delta W'$$

Volná energie F

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV - \delta W'$$

Pro $T = \text{konst}$; $V = \text{konst}$. tj.
izotermicko-izochorický děj)

$$(dF)_{T,V} = -\delta W'$$

Zde je jeden zajímavý výsledek.

Pokud je děj izotermický, pak celková práce (objemová i užitečná) se rovná úbytku volné energie. Zde se tedy uvažuje i objemová práce.

Pro $T = \text{konst}$; tj. izotermický děj)

$$dF = -p \cdot dV - \delta W' = -\delta W$$

Enthalpie H

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp - \delta W'$$

Pro $S = \text{konst}$; $p = \text{konst}$. . Tj.
Izotropicko-izobarický děj)

$$(dH)_{S,p} = -\delta W'$$

Pro izobarický
děj; tj. $p = \text{konst}$.

$$dH = T \cdot dS - \delta W'$$

Pokud se tedy nekoná žádná užitečná práce a proces je vratný, je změna enthalpie rovna přijatému teplu.

$$dH = T \cdot dS = \delta Q$$

Enthalpie se používá v termochemii pro vyjádření reakčních tepel a Hessových zákonů.

Volná enthalpie

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp - \delta W'$$

Pro $T = \text{konst}$; $p = \text{konst. tj.}$
izotermicko-izobarický děj)

$$(dG)_{T,p} = -\delta W'$$

Obecný závěr:

Vždy pro uvedený děj (dvě konstantní stavové proměnné) je úbytek potenciálu roven vykonané užitečné práci. Připomínáme: do užitečné práce se **nezapočítává** objemová práce.

Biologie

Při některých biochemických dějích v buňce lze předpokládat, že probíhají za konstantní teploty a tlaku. Pak je nejvhodnějším termodynamickým potenciálem pro vyjádření užitečné práce volná enthalpie G .

Reálné termodynamické potenciály

B. Nevratné (nerovnovážné) procesy

Volná energie F

Pro $T = \text{konst}$; tj. izotermický děj)

$$dF < -\delta W' - p dV$$

Úbytek F je větší, než veškerá vykonaná práce. Potenciál F se mění na práci se ztrátou, neúplně. (Část energie se mění na teplo, např. třením).

Volná enthalpie G

Pro $T = \text{konst}$; $p = \text{konst. tj.}$ izotermicko-izobarický děj)

$$dG < -\delta W'$$

Úbytek G je větší, než vykonaná užitečná práce. Potenciál G se mění na práci se ztrátou, neúplně.

Obdobné vztahy pak platí i pro vnitřní energii U a enthalpii H .

Pro $S = \text{konst}$; $p = \text{konst. . Tj.}$ (Izotropicko-izobarický děj) $(dH)_{S,p} < -\delta W'$

Pro $S = \text{konst}$; $V = \text{konst. . Tj.}$ (Izotropicko-izochorický děj) $(dU)_{S,V} < -\delta W'$

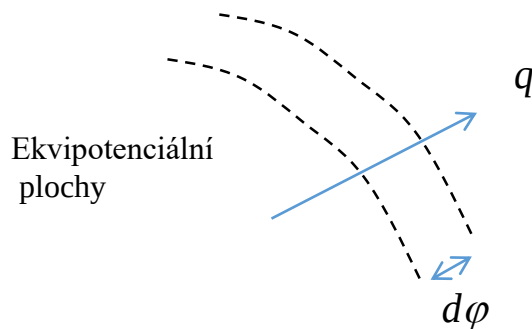
Příklady dějů užitečné práce:

$$\delta W' = \sum_i a_i \cdot dA_i$$

Obvykle: a_i - intenzivní veličiny (obvykle vnitřní)
 A_i - extenzivní (vnější nebo vnitřní) veličiny nitřní

1) Elektrostatický potenciál ϕ náboje q

Při posunu náboje q mezi místy s rozdílem potenciálu $d\phi$ je třeba vykonat práci



$$\delta W'_e = q \cdot d\phi$$

Nebo při dodání náboje dq do místa s potenciálem ϕ

$$\delta W'_e = \phi \cdot dq$$

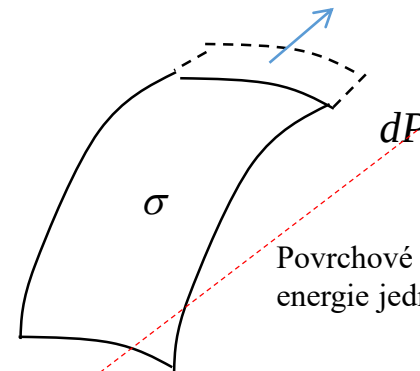
Potenciál a náboj si mohou, podle okolností, vyměnit funkce.

2) Chemický potenciál μ_i složky i

Může-li systém měnit počet částic typu výměnou s okolím (N_i - počet molů i -té částice), nebo chemickou reakcí, může se měnit i potenciální část vnitřní energie U_p (a ostatní termodynamické potenciály). Při vratném ději se pak část užitečné práce vyjádří jako

$$\delta W'_\mu = -\mu_i \cdot dN_i$$

Při zvětšování plochy dP , ve které je povrchové napětí σ se musí vykonat práce



$$\delta W'_\sigma = \sigma \cdot dP$$

Povrchové napětí σ má význam energie jednotkové plochy

4) Elastický potenciál η

$$U_\eta = \frac{1}{2} kx^2$$

k - silová konstanta

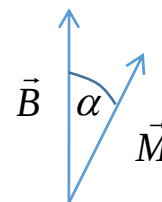
Při posunutí o dx je nutné vykonat práci

$$\delta W'_\eta = kx \cdot dx$$

Těleso napružené z rovnovážné polohy o výchylku x .

5) Magnetické pole

$$U_p = -\vec{M} \cdot \vec{B} \cdot V = -MBV \cdot \cos \alpha$$



$$dW' = MBV \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha$$

Vektor magnetizace -
 Magnetický moment objemové jednotky

Fázové přechody

Fáze: homogenní část soustavy oddělená od okolí rozhraním.

Gibbsovo pravidlo fází

$$v = s - f + 2$$

Zde:

v – počet stupňů volnosti

s – počet složek

f – počet fází

Příklad:

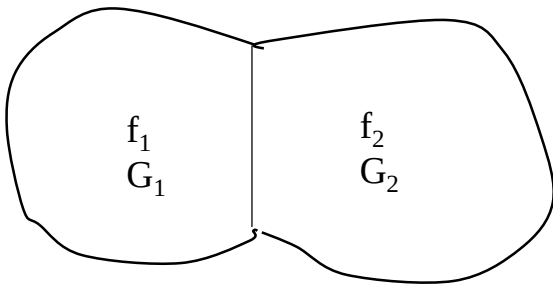
Led – voda – vodní pára: $s = 1$, $f = 3 \rightarrow v = 0$

Ve stavovém diagramu bude tedy jediný bod –

trojný bod vody ($T_k = 273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ °C}$;

$P_k = 611,7 \text{ Pa}$).

Uvažujme jednosložkovou soustavu, a dvě fáze např. kapalnou a pevnou ($s = 1$, $f = 2$, a tedy $v = 1$)



Při rovnováze za dané teploty a tlaku (p, T), pokud G nezávisí na dalších parametrech A_i rovnají se volné enthalpie fází

$$G_1(p, T) = G_2(p, T)$$

Připomeňme si výraz

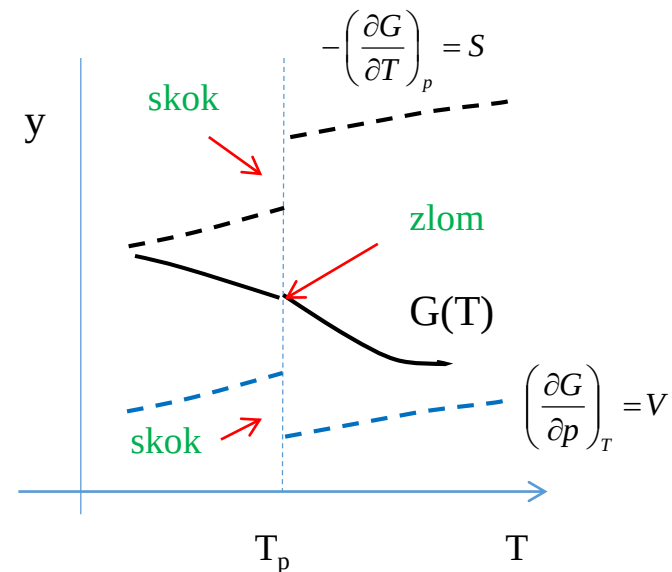
$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp$$

Tedy porovnáním

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Fázový přechod 1. druhu:

Za konstantního tlaku p se při teplotě přechodu lomí závislost $G(T)$ a tudíž se **mění nespojitě** (skokem) první derivace G , tj. entropie S a objem V .



Schématický příklad: tání ledu: entropie skokem vzroste, objem skokem klesne

8. Fázové přechody a parciální derivace

Fázový přechod 2. druhu:

V bodě přechodu za konstantního tlaku jsou spojité první derivace G , ale lomí se, nespojitě jsou druhé parciální derivace G . (jsou 3)

Skokem se mění:

C_p - tepelná kapacita při stálém tlaku

γ - izobarická teplotní roztažnost

κ - izotermická kompresibilita

C_p - tepelná (molární) kapacita při stálém tlaku

$$C_p = \frac{\Delta Q}{n \cdot \Delta T} = \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

$n = 1$ (počet molů)

Využíváme
vztahů

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

γ - izobarická
teplotní roztažnost

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \cdot \partial T} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \cdot \partial p} \right)$$

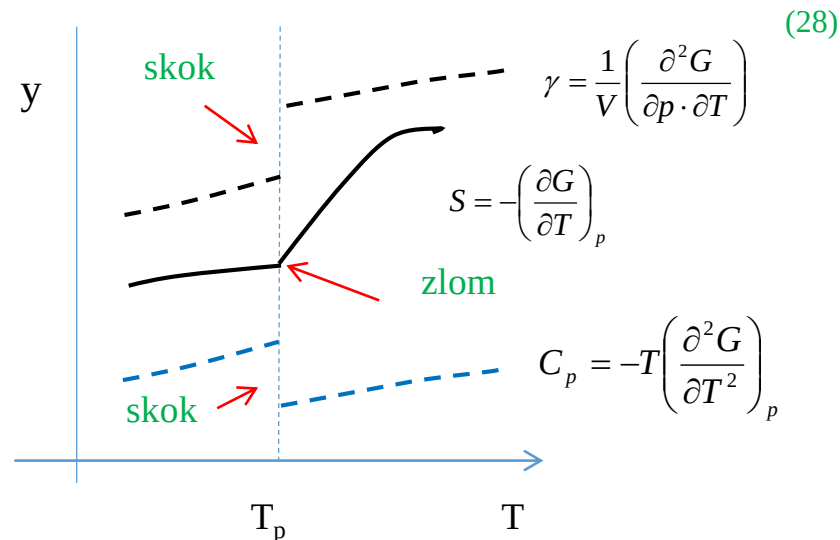
(relativní změna objemu při ohřevu o jeden stupeň za konstantního tlaku)

κ - izotermická
kompresibilita

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$$

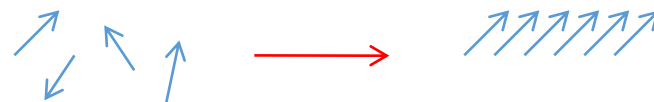
(relativní změna objemu při změně tlaku o jeden Pa za konstantní teploty)

Uvedené veličiny lze experimentálně měřit



Příklady fázového přechodu druhého druhu

1) Přechod z paramagnetického do feromagnetického stavu.



2) Přechod z ferroelektrického do normálního stavu

3) Přechod do supravodivého stavu

Biologie

Fázové přechody probíhají v lipidové membráně a v proteinových komplexech v biologii

Fázové přechody různého typu (obvykle prvního druhu) studované např. metodou DSC. (diferenciální skanující kalorimetrie).

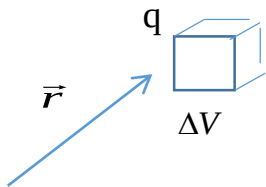
9. Lineární nerovnovážná termodynamika

Lineární nerovnovážná termodynamika

Dosud: uvažovali jsme (klasická termodynamika) stavy rovnovážné nebo velmi blízko rovnováhy. Rovnovážný stav: stavové proměnné mají v čase konstantní hodnoty, neprobíhají makroskopické procesy. Procesy probíhají velmi pomalu a vratně.

Příklady tzv. hustoty veličin
(některé veličiny mohou být extenzivní nebo i intenzivní ve formě hustot)

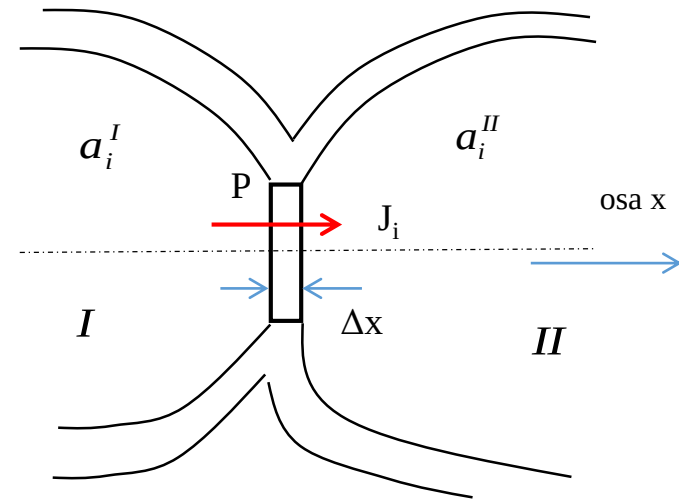
Např. hustota elektrického náboje



$$\rho_q(\vec{r}) = \lim_{\Delta V(\vec{r}) \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta V}$$

Modelová situace: malý systém, např. válcový

o objemu $\Delta V = P \cdot \Delta x$ P – plocha základny; Δx – výška



Uvažujme tok podél osy válečku

I, II – rezervoáry udržující intenzivní veličiny a_i^I, a_i^{II} konstantní např. $a_i^I > a_i^{II}$

Tyto podmínky zaručují ustálený (stacionární) stav.
V důsledku rozdílu $a_i^I \neq a_i^{II}$ dochází k pohybu

sdužené extenzivní veličiny A_i základnami P .

Definujeme:

Tok veličiny A_i plochou P
(množství ΔA_i projde plochou P za čas Δt ; limitní případ)

$$\dot{A}_i(P) = \frac{dA_i}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta A_i}{\Delta t}$$

(29)

Tok veličiny A_i jednotkovou plochou základy (postavené kolmo k toku) se nazývá

Hustota toku J_i

$$J_i = \frac{\dot{A}_i(P)}{P}$$

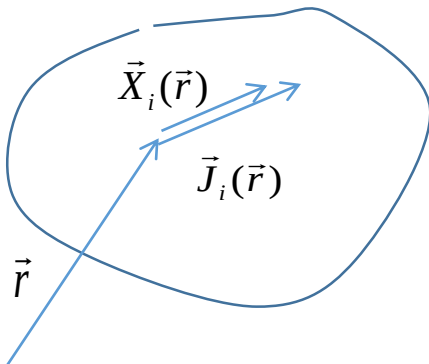
Obecně je hustota toku vektor $\vec{J}_i(\vec{r})$ definován limitně

$$J_i(\vec{r}, t) = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta P \rightarrow 0}} \frac{\Delta A_i}{\Delta t \cdot \Delta P}$$

Zaveďme termodynamickou (zobecněnou) **hnačí sílu** (zde pro jednorozměrný případ), uvažujme plynulou změnu $a_i(x)$

$$X_i(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta a_i}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a_i(x + \Delta x) - a_i(x)}{\Delta x} = \frac{da_i}{dx}(x)$$

Obecně $\vec{X}_i(\vec{r}) = \text{grad}[a_i(\vec{r})]$



Veličiny $\vec{X}_i(\vec{r})$ a $\vec{J}_i(\vec{r})$ jsou tedy lokální veličiny v daném systému. Jedná se o vektorová pole v daném systému.

Obecněji:

A_i , a_i mohou být tenzorové veličiny (skaláry, vektory, tenzory vyšších řádů).

V **lineární** aproximaci (to je podstata lineární nerovnovážné termodynamiky) lze napsat obecně pro jednorozměrný případ

$$J_i(x, t) = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j(x, t)$$

$i = 1, \dots, n$

$n \in N$

L_{ii} - vlastní

L_{ij} - fenomenologické koeficienty (praktické)

L_{ij} - $i \neq j$ vzájemné (interferenční)

(zavedl L. Onsager 1931)

Proč hovoříme o lineární aproximaci?

Obecně může jít o složitou závislost, kterou lze obvykle aproximovat řadou

$$J_i = J_{i0} + \sum_j L_{ij} X_j + \sum_{k,l} L_{i,kl} X_k X_l + \dots$$

absolutní člen

lineární člen

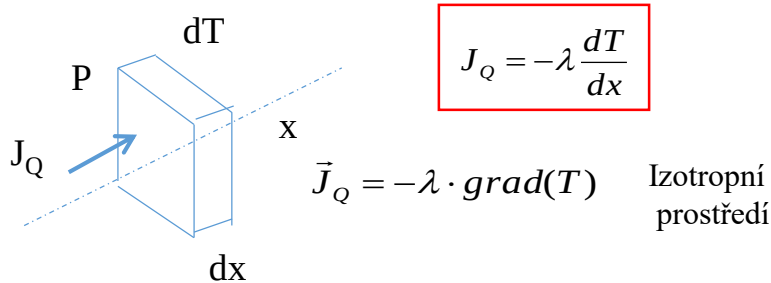
kvadratický člen

Vztah také říká, že veličiny X_i jsou proměnné a nezávislé, dávají vznik veličinám J_i – závislým.

Příklady (praktická formulace zákonů)

1) **Vedení tepla** (přenos tepla vedením)

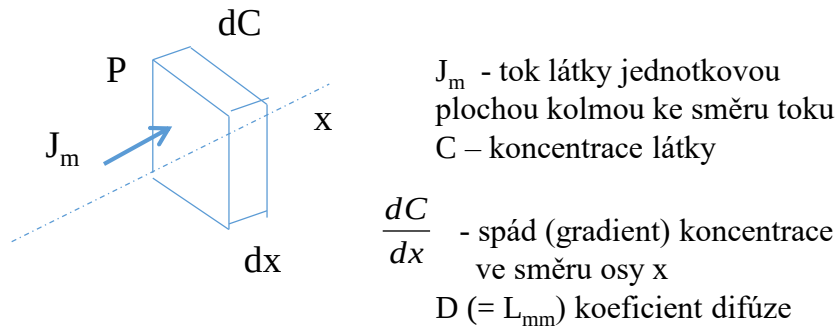
První Fourierův zákon (jednorozměrná formulace)



J_Q - (má význam) množství tepla, které projde za 1s jednotkovou plochou postavenou kolmo je směru toku
 λ ($= L_{QQ}$) – koeficient tepelné vodivosti
 (skalár nebo tenzor)

1) **Difúze** (přenos látky)

První Fickův zákon



J_m - tok látky jednotkovou plochou kolmou ke směru toku
 C – koncentrace látky

Lineární nerovnovážná termodynamika

V teoretické lineární nerovnovážné termodynamice se používají jiné (zobecněné toky, zobecněné hnací síly) a jiné koeficienty než jsou uvedené praktické veličiny.

Volba nových veličin a koeficientů je dána požadavkem platnosti rozměrových pravidel a pravidel o fyzikálních jednotkách.

V dalším ukážeme ještě požadavek na výraz pro hustotu produkce entropie.

Pro každý případ děje jsou definovány tyto veličiny samostatně.

Nové označení: (s čárkou)
 (jednorozměrný případ)

X_i' - zobecněná hnací síla typu i

J_i' - zobecněná hustota toku veličiny i

L_{ij}' - zobecněný koeficient

Obecněji (jde o vektory): $\vec{X}_i', \vec{J}_i', \vec{L}_{ij}'$

J_i', X_i' - jsou **sdužené** veličiny

Zobecněné veličiny pro vedení tepla (odvození je na dalších stránkách).

$$J_Q' = J_Q$$

$$X_Q' = -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} = +\text{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$L_{QQ}' = \lambda T^2$$

Zobecněné veličiny pro difúzi

$$J_m' = J_m$$

$$X_m' = -\text{grad}\frac{\mu}{T}$$

$$L_{mm}' = \frac{DC}{R}$$

10. Onsagerův postulát reciprocity

V zobecněných veličinách rovněž uvažujeme lineární vztah (v jednorozměrném případě)

$$J_i' = \sum_j L_{ij}' X_j'$$

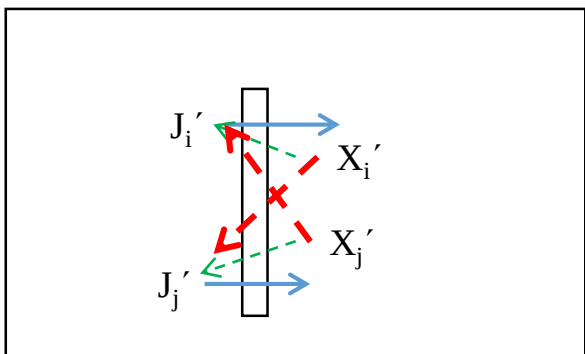
obecně
$$\vec{J}_i' = \sum_j \vec{L}_{ij}' \vec{X}_j'$$

Při správné volbě zobecněných veličin platí tzv.

2. Onsagerův postulát reciprocity

$$L_{ij}' = L_{ji}'$$

Slovně: Hnací síla X_i' ovlivňuje tok J_j' stejně jako hnací síla X_j' ovlivňuje tok J_i' .



(32)

Hustota produkce entropie

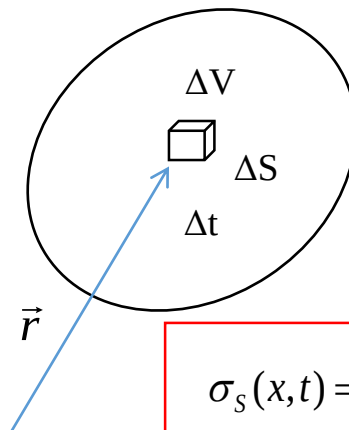
Nerovnovážný systém může existovat ve **stacionárním stavu**.

Stacionární stav je mimo termodynamickou rovnováhu, ale řada veličin udržuje konstantní hodnoty. Tento stav vyžaduje otevřenost systému, výměnu hmoty a energie. Zavádí se lokální veličina

hustota produkce entropie
$$\sigma_s(\vec{r}, t)$$

(má význam množství entropie vzniklé v jednotkovém objemu za jednotku času v důsledku nevratných procesů, je to ale lokální veličina)

$$\sigma_s(\vec{r}, t) = \lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta S}{\Delta V \cdot \Delta t}$$



V zobecněných veličinách platí (v jednorozměrném případě)

$$\sigma_s(x, t) = \sum_i J_i' \cdot X_i' = \sum_j \sum_i L_{ij}' X_i' X_j'$$

Poznámka: matematicky se jedná o kvadratickou formu

Ve stacionárním stavu platí
$$\frac{d\sigma_s}{dt} = 0 \quad [\sigma_s = \text{konst}]$$

tj. hustota produkce entropie je konstantní

Poznámka- izolovaný systém nedosáhne stacionární stav.

Nepovinné

5) Zobecněné toky a zobecněné hnací síly

Teoretická formulace veličin J_i' , X_i' pro vyjádření hustoty produkce entropie ve formě

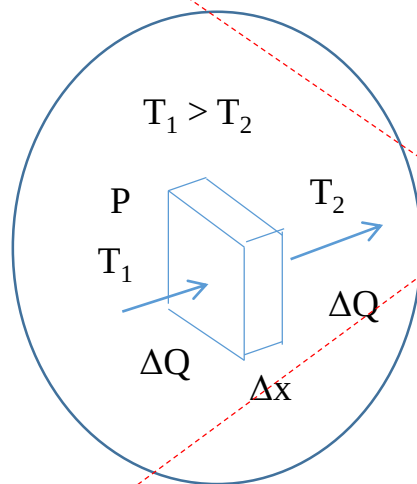
$$\sigma = J_i' X_i'$$

Příklad 1: tok tepla

Přestavme si situaci ve velmi malém objemu systému.

P – plocha základny,
 Δx – tloušťka

$$\Delta V = P \cdot \Delta x$$



Protože z objemu ΔV vystoupí více entropie, než vstoupilo a uvažujeme, že uvnitř uvedeného objemu entropie S neklesá, muselo dojít k její produkci.

$$\Delta S = \Delta S_2 - \Delta S_1 = \Delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \Delta Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

Vztaženo na jednotku objemu a jednotku času

$$\sigma \approx \frac{\Delta S}{P \cdot \Delta x \cdot \Delta t} = \underbrace{\frac{\Delta Q}{P \cdot \Delta t} \cdot \frac{1}{\Delta x}}_{J_Q'} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

v limitě (správná definice lokální veličiny)

$$\sigma = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta S}{P \cdot \Delta x \cdot \Delta t} = J_Q' \cdot \left(-\frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx} \right) = J_Q' \cdot X_Q'$$

Bylo nutné ale volit zobecněné veličiny takto

$$J_Q' = J_Q$$

$$X_Q' = -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} = +grad\left(\frac{1}{T}\right)$$

Vztah praktických a teoretických koeficientů

$$J_Q' = J_Q = -\lambda \frac{dT}{dx} = L_{QQ'} \cdot grad\left(\frac{1}{T}\right) = -L_{QQ'} \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx}$$

Tedy

$$L_{QQ'} = \lambda T^2$$

Příklad 2: tok látky (pro $T = \text{konst}$)

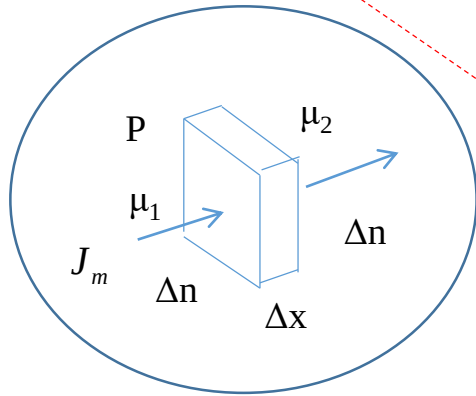
Přestavme si obdobnou situaci ve velmi malém objemu systému.

Uvažujme změnu vnitřní energie

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$$

Protože $\Delta V = 0$ je $\Delta U = T\Delta S$

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T}$$



Náš malý objem přijme ve směru kolmém k základně $P \Delta n$ molů látky a Δn molů odevzdá systému přes druhou základnu. Rozdíl chemických potenciálů látky na vstupu a výstupu z objemu je $\Delta\mu$. Tedy

$$\Delta U = \Delta\mu \cdot \Delta n = (\mu_2 - \mu_1) \cdot \Delta n$$

Přírůstek vnitřní energie je způsoben produkcí entropie ΔS

$$\sigma \approx \frac{\Delta S}{P \cdot \Delta x \cdot \Delta t} = \frac{\Delta U}{T} \cdot \frac{1}{P \cdot \Delta x \cdot \Delta t} = \underbrace{\frac{\Delta n}{P \cdot \Delta t}}_{J_m'} \cdot \underbrace{\frac{1}{T} \cdot \frac{(-\Delta\mu)}{\Delta x}}_{X_m'}$$

$$J_m' = J_m$$

$$X_m' = -\frac{1}{T} \text{grad} \mu$$

Protože $\mu = \mu_0 + RT \ln C$

Platí $\frac{d\mu}{dx} = \frac{RT}{C} \cdot \frac{dC}{dx}$

Víme již, že $J_m = -D \frac{dC}{dx} = J_m' = L_{mm}' \cdot X_m' = -L_{mm}' \cdot \frac{R}{C} \frac{dC}{dx}$

Porovnáním

$$L_{mm}' = \frac{DC}{R}$$

Obecné sprzęžení dvou toků

$$J_1' = L_{11}' X_1 + L_{12}' X_2'$$

$$J_{21}' = L_{21}' X_1 + L_{22}' X_2'$$

Musí platit $L_{11}' \cdot L_{22}' \geq (L_{12}')^2$

Koeficient sprzęžení $q_{12} = \frac{L_{12}'}{\sqrt{L_{11}' \cdot L_{22}'}}$

$$q_{12} \in \langle 0, 1 \rangle$$

Nepovinné

Problém rozměrového souhlasu a souhlasu jednotek.

Případ 1 – klasické znění zákonů

$$J_Q = -\lambda \frac{dT}{dx} ; \quad J_m = -D \frac{dC}{dx}$$

Jednotky (rozměry)

$$\text{Tudíž } X_Q = -\frac{dT}{dx} ; \quad L_{QQ} = \lambda$$

$$X_m = -\frac{dC}{dx} ; \quad L_{mm} = D$$

$$[J_Q] = J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} ; \quad [X_Q] = \left[\frac{dT}{dx} \right] = \text{deg} \cdot m^{-1} ; \quad [\lambda] = J \cdot \text{deg}^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$[J_m] = mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} ; \quad [X_m] = \left[\frac{dC}{dx} \right] = mol \cdot m^{-4} ; \quad [D] = m^2 \cdot s^{-1}$$

Uvažujeme-li pouze tyto dva děje, mělo by platit

$$J_Q = L_{QQ} X_Q + L_{Qm} X_m$$

A dále by mělo platit

$$J_m = L_{mm} X_m + L_{mQ} X_Q$$

$$L_{Qm} = L_{mQ}$$

$$[L_{Qm}] = J \cdot m^2 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$$

Protože tyto jednotky **nejsou stejné**,
nemůže platit rovnost.

$$[L_{mQ}] = mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$$

Případ 2 – zobecněné znění zákonů

$$J_Q' = J_Q \quad X_Q' = -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} = +grad\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$J_m' = J_m \quad X_m' = -\frac{1}{T} \frac{d\mu}{dx}$$

Jednotky (rozměry)

$$[J_Q'] = J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} ; \quad [X_Q'] = \text{deg}^{-1} \cdot m^{-1} ;$$

$$[J_m'] = mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} ; \quad [X_m'] = J \cdot m^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\left[\frac{d\mu}{dx} \right] = J \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$$

Uvažujeme-li pouze tyto dva děje, mělo by platit

$$J_Q' = L_{QQ}' X_Q' + L_{Qm}' X_m'$$

$$J_m' = L_{mm}' X_m' + L_{mQ}' X_Q'$$

$$[L_{Qm}'] = \text{deg} \cdot mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot$$

$$[L_{mQ}'] = \text{deg} \cdot mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$$

Protože tyto jednotky **jsou stejné**, může platiti rovnost

$$L_{Qm}' = L_{mQ}'$$

Tj. platí Onsagerův postulát reciprocity

Nepovinné

Případ 3 – vztahy z literatury

Rybová, R., Janáček, K.: Transportní pochody v rostlinách. Academia, Praha, 1987, strana 48

Kotak, A., Janáček, K.: Membrane Transport, Academia, Praha, 1977, str. 308 a další

Pro sprážený tok vody a solutu přes biologickou membránu je použit vzorec pro tzv. **disipativní funkci**

$$\frac{dS}{dt} T = J_w \Delta \mu_w + J_s \Delta \mu_s \quad (1)$$

$\frac{dS}{dt}$... produkce entropie v systému

$$[J_w] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad \dots \text{ hustota toku vody}$$

$$\Delta \mu_w = \bar{V}_w \cdot \Delta p + RT \cdot \Delta \ln x_w \quad \dots \text{ rozdíl chemických potenciálů vody}$$

$$[\bar{V}_w] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \dots \text{ parciální molární objem vody}$$

$$[\Delta p] = \text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \quad \dots \text{ rozdíl tlaků}$$

$$[R] = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} \quad \dots \text{ univerzální plynová konstanta}$$

$$[\bar{V}_w \cdot \Delta p] = \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

...jednotky chemického potenciálu

$$[J_w \Delta \mu_w] = \text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad \dots \text{ jednotky pravé strany}$$

$$\left[\frac{dS}{dt} T \right] = \text{J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{deg} = \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$$

jednotky levé strany

Vztah (1) **není fyzikálně správně**, není splněna nutná podmínka shodnosti jednotek. Stejný problém je na straně 50.

Návrh na opravu:

- místo rozdílu zavést zobecněnou hnací sílu

$$\Delta \mu_w \longrightarrow X_w = \frac{1}{T} \cdot \frac{d\mu_w}{dx}$$

- místo produkce entropie zavést hustotu produkce entropie σ

$$[\sigma] = \text{J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Podobně pro solut (rozpuštěnou látku)

Pak již platí

$$\sigma = J_w \cdot X_w + J_s \cdot X_s$$

A obecně i

$$J_w = L_{ww} \cdot X_w + L_{ws} \cdot X_s$$

$$J_s = L_{ss} \cdot X_s + L_{sw} \cdot X_w$$

A vztah reciprocity

$$L_{ws} = L_{sw}$$

Oprava příslušné kapitoly v knize by vyžadovala samostatný rozbor.

Prigoginův princip

Ve stacionárním stavu je hustota produkce entropie jako funkce zobecněných hnacích sil **minimální**

$$\sigma_{stac}(X_{i0}') = \min$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial X_i'}\right)_{X_{j'}, j \neq i} = \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial X_i'}\right)(X_{j0}') = 0$$

Pro všechna i

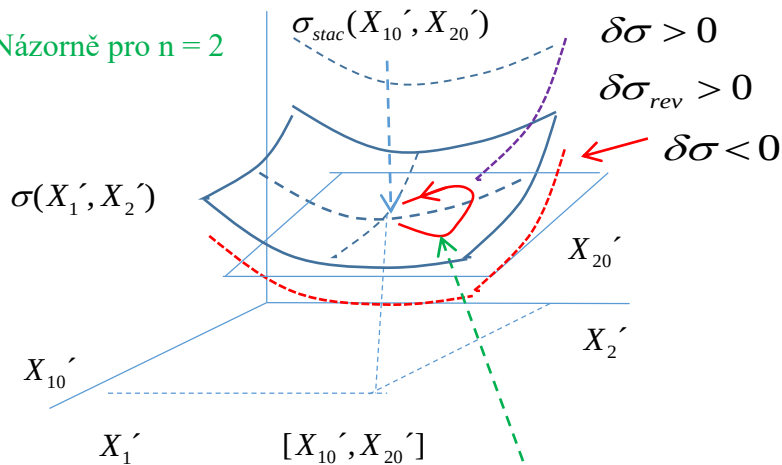
(podmínka minima (extrému) funkce více proměnných)

Jiný zápis

Viz přednáška P1

$$\left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial X_i'}\right)(X_{i0}') = 0 \quad \text{Pro všechna } i$$

Názorně pro $n = 2$



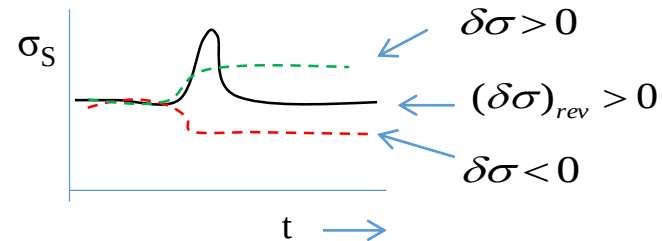
Le Chatelierův princip

$$(\delta\sigma)_{rev} > 0$$

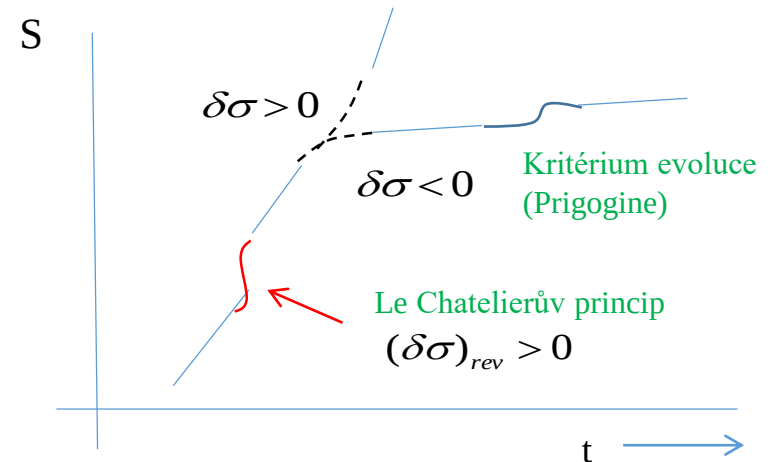
Le Chatelierův princip

Při odchylce ze stacionárního stavu se změní X_i' o $\delta X_i'$ (fluktuace) a příslušný tok J_i' působí proti této změně a vrací systém do původního stacionárního stavu.

Během fluktuace se ale zvyšuje hustota produkce entropie



Při výrazném porušení pravidel stacionarity a linearity může se σ při fluktuaci $\delta\sigma < 0$ nebo $\delta\sigma > 0$ už nevrátit na původní hodnotu, posunout se může i poloha minima (X_{i0}').



Případ $\delta\sigma < 0$ je považován za kritérium evoluce, systému může klesnout entropie a klesne produkce entropie. Je dokonalejší.

(Krempaský str. 651)

Synergetika

Synergetika je zobecněný přístup zkoumání prostorové struktury nebo časového vývoje obecných systémů (struktur – prostorové, časové, časoprostorové). Zkoumá se podstata vzniku nových struktur a jevů v důsledku koordinace podsystémů. Využívá se obecný matematický přístup studia chování nelineárních diferenciálních rovnic. Pro popis vývoje v čase se používají mj. tzv. **evoluční (vývojové) rovnice**.

V rámci synergetiky lze popisovat analogické chování fyzikálních, biologických, chemických, ale i ekologických a sociologických systémů. Mezi nové struktury patří např. disipativní struktury, solitony, fraktály, periodické časové a prostorové děje, bifurkační děje apod.

Vývojové rovnice (obecný tvar):

$$\frac{dy_i}{dt} = \dot{y}_i(t) = f_i[y_j(t), \lambda_k]$$

derivate podle času

$y_i(t)$ – vlastnosti systému jako **reálné funkce času** (kooperační činitel)
 $i, j = 1, \dots, n$ – stupně volnosti
 λ_k – řídicí parametry (konstanty)
 $k = 0, 1, \dots, m$
 $t \dots$ čas
 $m, n \dots$ přirozená čísla

Cílem obvykle není úplně vyřešit tuto soustavu rovnic (mnohdy to ani není možné). Hledají se stacionární řešení (**singulární body**, **singularity**) ve fázovém prostoru a jejich stabilita.

Stacionární řešení $\dot{y}_i = 0$ pro $i = 1, \dots, n$

Při hledání **stability řešení** v čase se rovnice v okolí singularit **linearizují**. Systém se podrobí **malé výchylce** (porucha, fluktuace) a sleduje se jeho chování (návrat k singularitě nebo únik).

Jednosložkový systém

$$\dot{y} = f(y) \quad \begin{array}{l} \text{Stacionární} \\ \text{řešení} \end{array} \quad \begin{array}{l} \dot{y} = 0 \Rightarrow y(t) = y_s \\ f(y_s) = 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Malá porucha (fluktuace)} \\ z(t) = y(t) - y_s \\ \dot{z} = \dot{y} \end{array}$$

Funkci $f(y)$ rozvineme v Taylorovu řadu kolem y_s

$$f(y) = \underbrace{f(y_s)}_{=0} + \underbrace{\frac{df}{dy}(y_s)}_p (y - y_s) + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dy^2}(y_s) (y - y_s)^2 + \dots}_{\text{zanedbáme}}$$

Tedy řešíme rovnici

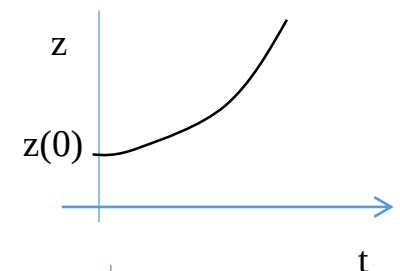
$$\dot{z} \approx pz$$

Řešení:

$$z(t) = z(0) \cdot e^{pt}$$

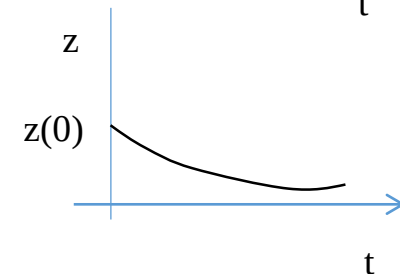
1) Pro $p > 0 \rightarrow$
 výchylka
 exponenciálně
 roste

nestabilní stav



2) Pro $p < 0 \rightarrow$
 výchylka
 exponenciálně klesá

stabilní stav



Pro $p = 0$, zvláštní problém, samostatná analýza

Dvousložkový systém

Stacionární řešení

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= f_1(y_1, y_2) \\ \dot{y}_2 &= f_2(y_1, y_2) \end{aligned} \quad \dot{y}_i = 0 \quad [y_{1S}, y_{2S}] \quad (i = 1, 2)$$

Předpokládejme, že časový vývoj poruch je řízen funkcemi (Krempaský, J, a kol.: Synergetika, Bratislava, 1988)

$$z_1(t) = y_1(t) - y_{1S} = A_1 \cdot e^{pt}$$

$$z_2(t) = y_2(t) - y_{2S} = A_2 \cdot e^{pt}$$

Taylorův rozvoj funkcí f_1 a f_2 v okolí bodu $[y_{1S}, y_{2S}]$ je

$$f_1(y_1, y_2) = \underbrace{f_1(y_{1S}, y_{2S})}_{=0} + \sum_{i=1}^2 \underbrace{\left(\frac{\partial f_1}{\partial y_i} \right) (y_{1S}, y_{2S})}_{a_{1i}} \cdot \underbrace{(y_i - y_{iS})}_{z_i} + \dots$$

$$f_2(y_1, y_2) = \underbrace{f_2(y_{1S}, y_{2S})}_{=0} + \sum_{i=1}^2 \underbrace{\left(\frac{\partial f_2}{\partial y_i} \right) (y_{1S}, y_{2S})}_{a_{2i}} \cdot \underbrace{(y_i - y_{iS})}_{z_i} + \dots$$

a_{1i}, a_{2i} - reálná čísla

Lze tedy napsat v lineární aproximaci

$$\dot{z}_1 = a_{11}z_1 + a_{12}z_2 \quad \dot{z}_1 = pz_1$$

$$\dot{z}_2 = a_{21}z_1 + a_{22}z_2 \quad \dot{z}_2 = pz_2$$

$$pz_1 = a_{11}z_1 + a_{12}z_2$$

$$pz_2 = a_{21}z_1 + a_{22}z_2$$

$$\begin{aligned} (a_{11} - p)z_1 + a_{12}z_2 &= 0 \\ a_{21}z_1 + (a_{22} - p)z_2 &= 0 \end{aligned}$$

Řešení (kvadratická rovnice)

$$p^2 - (a_{11} + a_{22})p + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0$$

$$p_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(a_{11} + a_{22}) \pm \sqrt{(a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})} \right]$$

Obecné řešení

$$z_1(t) = A_{11} \cdot e^{p_1 t} + A_{12} \cdot e^{p_2 t}$$

$$z_2(t) = A_{21} \cdot e^{p_1 t} + A_{22} \cdot e^{p_2 t}$$

Čísla $A_{11}, A_{12}, A_{21}, A_{22}$ jsou obecně komplexní čísla.

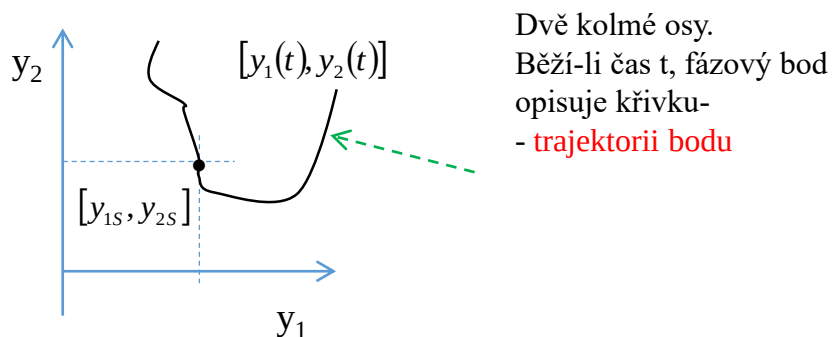
Je možné volit dvě počáteční podmínky.

Protože požadujeme, aby funkce y_i byly reálné, při použití komplexních funkcí jsou použitelné vždy jen zvolené reálné části (reálná nebo imaginární). Týká se to ohnisek a středu.

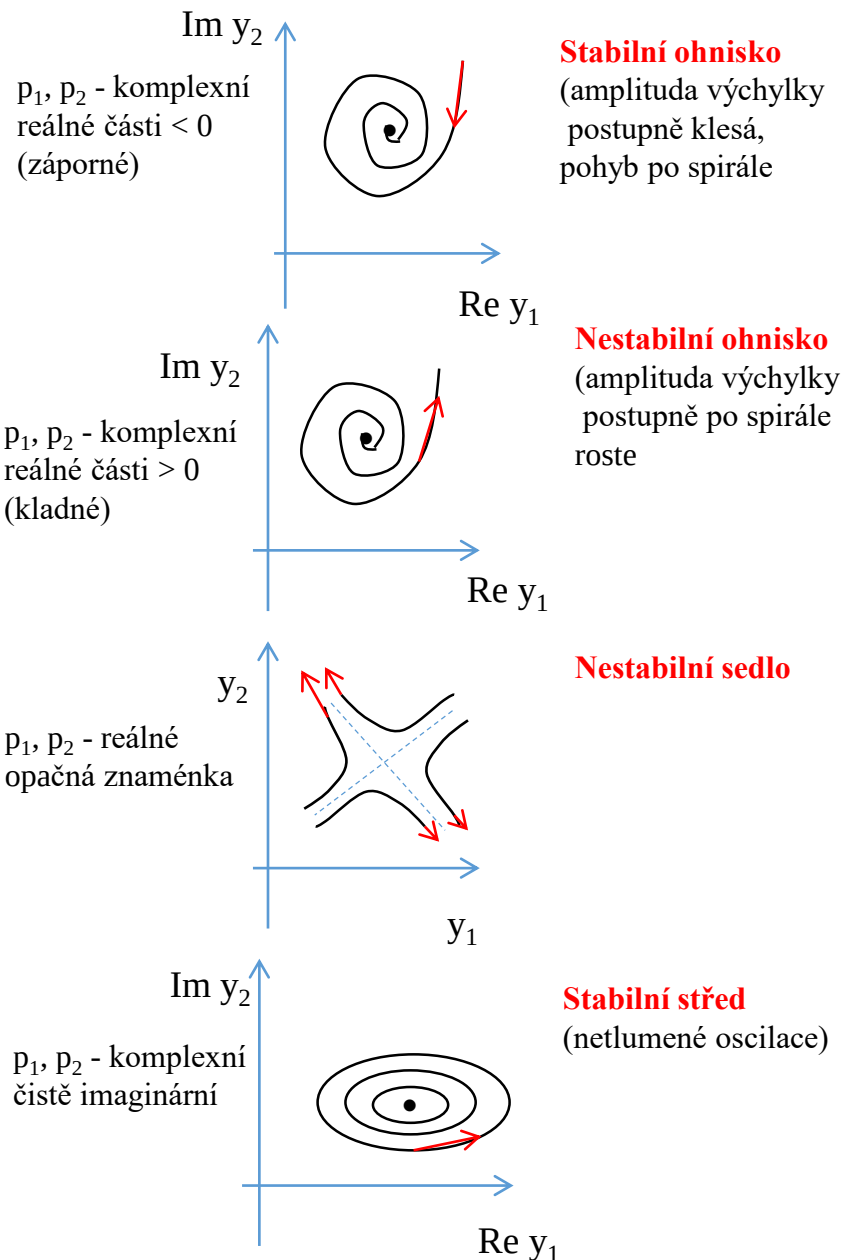
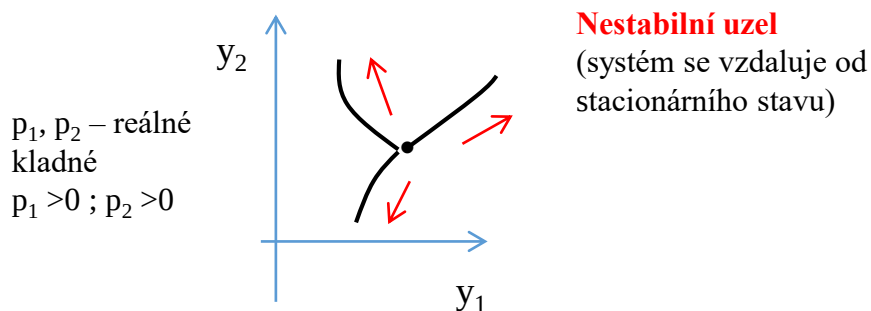
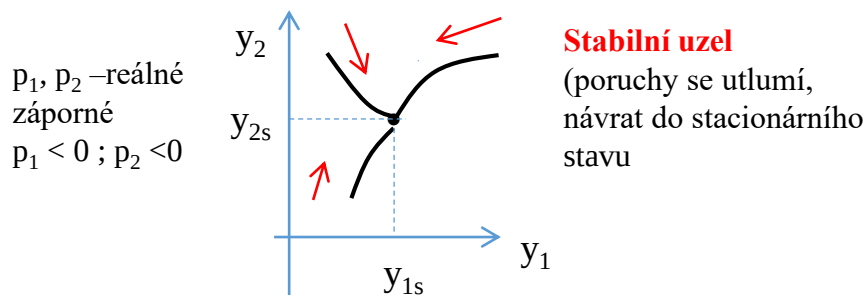
Jsou-li p_1 a p_2 komplexní, pak veličiny A_{ij} jsou také komplexní A to tak, aby výchylky z_1 a z_2 byly reálné.

Zobrazení ve fázové rovině

Definice: V případě dvou složek rozumíme **fázovou rovinou** kartézskou rovinu se souřadnicemi y_1 a y_2 . V případě n složek ($n > 2$) hovoříme o fázovém prostoru (n -rozměrný).



Stabilita řešení dvoustředkového systému



13. Limitní cyklus

Limitní cyklus

Je to stabilizovaný stav vygenerovaný z nestabilního ohniska. Systém se trvale nachází na uzavřené trajektorii fázové roviny. V bodech poblíž limitního cyklu se systém vyvíjí směrem k cyklu a končí na něm. Tomuto stavu je věnována mimořádná pozornost.

Pro větší názornost teď píšeme $y_1(t) = x(\dot{t})$ $y_2(t) = y(t)$

Příklad: **van der Polův oscilátor**

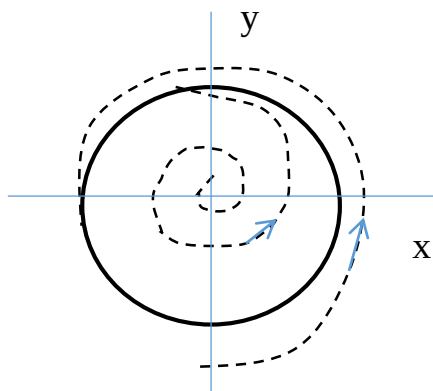
$$\begin{aligned}\dot{x} &= y \\ \dot{y} &= -x + a(1 - bx^2)y\end{aligned}$$

Což lze přepsat na

$$\ddot{x} + a(bx^2 - 1)\dot{x} + x = 0$$

Pro $a > 0$ má tato rovnice jediný stabilní limitní cyklus.

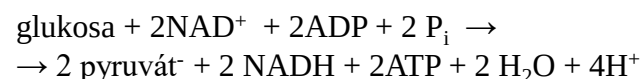
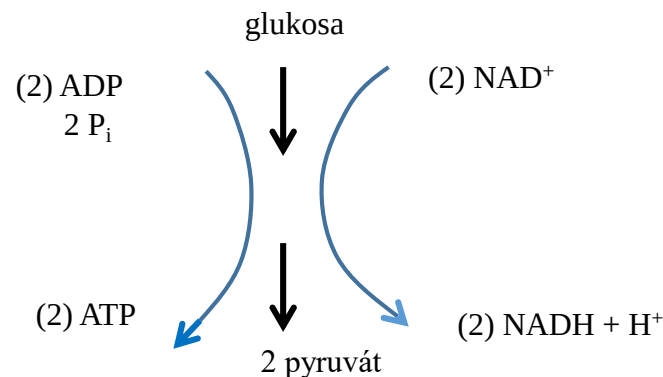
Dosud nejsou známy přesné podmínky vzniku limitního cyklu.



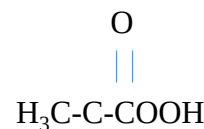
Biologie

Glykolýza (v cytoplazmě)

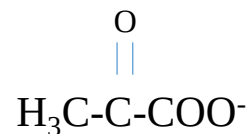
Anaerobní (bez kyslíku) přeměna glukosy (C6) na trikarbonové kyseliny (C3) s uvolněním 2 ATP a redukcí 2 NAD na 2NADH. Je to 10 reakcí ve dvou fázích s účastí 10 enzymů.



V roce 1964 ([Chance B. et al.](#)) bylo zjištěno, že koncentrace NAD^+ se mění periodicky (s periodou $T \sim$ minuty).



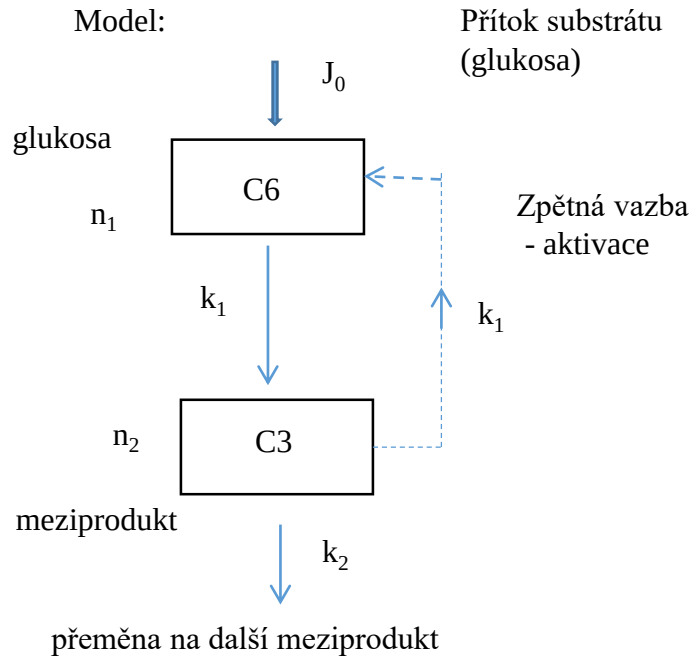
Pyrohroznová
kyselina



Pyruvát

Biologie

Glykolýza (v cytoplazmě)



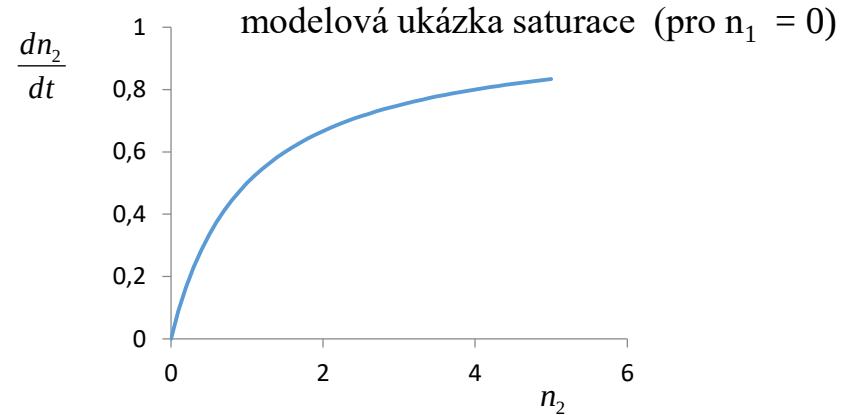
Situaci v modelu popisuje soustava dvou rovnic

$$\frac{dn_1}{dt} = J_0 - k_1 n_1 n_2$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_1 n_1 n_2 - k_2 \cdot \frac{n_2}{1 + c n_2}$$

Aktivace zpětnou vazbou

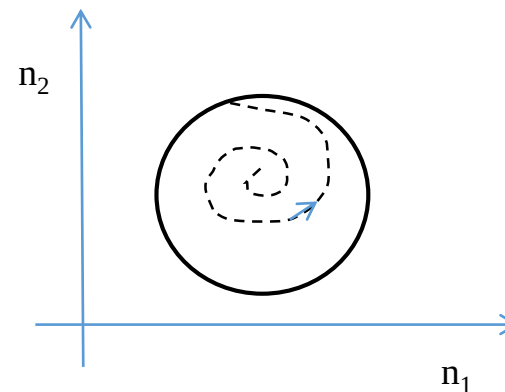
Saturace (nonlinearita)



Dá se ukázat, že pro

$$\frac{c}{k_1 k_2} (k_2 - c J_0)^2 > 0$$

vzniká nestabilní ohnisko, které v důsledku nelinearity 3. řádu vede ke vzniku oscilací ve stabilním limitním cyklu.



Podrobnější popis: např.:

J. Krempaský a kol.: Synergetika, Vyd. Slov, AV, Bratislava 1988
Strana 145

Limitní cyklus

Je to stabilizovaný stav vygenerovaný z nestabilního ohniska. Systém se trvale nachází na uzavřené trajektorii fázové roviny. V bodech poblíž limitního cyklu se systém vyvíjí směrem k cyklu a končí na něm. Tomuto stavu je věnována mimořádná pozornost.

Pro větší názornost teď píšeme $y_1(t) = x(t)$; $y_2(t) = y(t)$

Příklad: **van der Polův oscilátor**

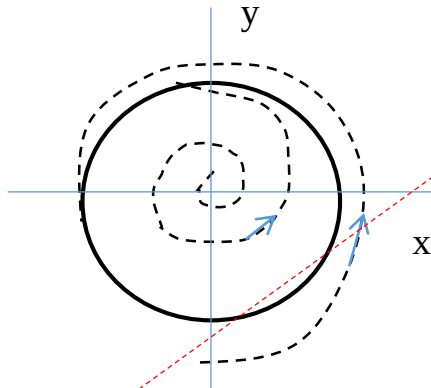
$$\begin{aligned}\dot{x} &= y \\ \dot{y} &= -x + a(1 - bx^2)y\end{aligned}$$

Což lze přepsat na

$$\ddot{x} + a(bx^2 - 1)\dot{x} + x = 0$$

Pro $a > 0$ má tato rovnice jediný stabilní limitní cyklus.

Dosud nejsou známy přesné podmínky vzniku limitního cyklu.



Jak si lze představit van der Polův oscilátor?

Připomeňme si tlumené harmonické kmity $m\ddot{x} = -g\dot{x} - kx$

a po úpravě $\ddot{x} + \frac{g}{m}\dot{x} + \frac{k}{m}x = 0$

a výsledkem ($g > 0$) byly tlumené harmonické kmity

a necht' v našem případě např. $a > 0, b = 1$

pak $\ddot{x} + a(x^2 - 1)\dot{x} + x = 0$

a pro malé x : $|x| < 1$ amplituda kmitů roste (záporné brzdění tj. zesilování)

a pro $|x| > 1$ amplituda naopak klesá (kladné brzdění)

Uvažujme trochu příbuznou rovnici, ke v závorce je konstanta

$$x_0^2 = 1$$

Nyní řešíme

$$\dot{x} = y$$

$$\dot{y} = -x$$

Možné řešení (uhodneme) je

$$x = \sin t ; y = \cos t$$

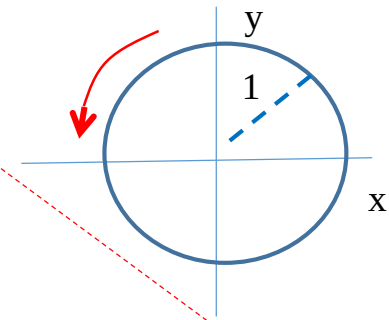
$$r^2 = \sin^2 t + \cos^2 t = 1$$

Systém tedy opisuje ve fázové rovině kružnici o poloměru 1 = limitní cyklus

Skutečné chování je ovšem mnohem složitější

Atraktory

jednotlivé body, geometrická místa bodů, k nimž se přibližují nebo se od nich vzdalují nesingulární trajektorie (neprocházejí singulárními body). (singularity, separatrix a limitní cykly).



Typickými modelovými evolučními rovnicemi v dvousložkovém systému jsou rovnice **Volterrový – Lotkovy** (Volterra, V, 1931, Lotka, A.J.-1956)

$$\begin{aligned} f_1(n_1, n_2) &= \frac{dn_1}{dt} = a_1 n_1 + b_1 n_1 n_2 \\ f_2(n_1, n_2) &= \frac{dn_2}{dt} = a_2 n_2 + b_2 n_1 n_2 \end{aligned}$$

n_1 - počet (koncentrace) složky 1
 n_2 - počet (koncentrace) složky 2
 a_1, a_2, b_1, b_2 - reálné konstanty mohou být kladné i záporné

Konstanty mohou např. prezentovat toky látek do nebo ze systému.

Soustava se může za určitých podmínek rozkmitat. Použijeme-li **metodu malých poruch**, můžeme pro odchylky ze stacionárního řešení napsat

$$\begin{aligned} n_1(t) &= n_{1s} + x_{10} e^{pt} = n_{1s} + x_1(t) \\ n_2(t) &= n_{2s} + x_{20} e^{pt} = n_{2s} + x_2(t) \end{aligned}$$

$x_1(t) = x_{10} e^{pt}$
 $x_2(t) = x_{20} e^{pt}$

Zde: n_{1s}, n_{2s} - stacionární řešení
 p - parametr vývoje poruchy

Stacionární řešení dostaneme pro

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 \quad \text{a} \quad \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad \text{předpoklad} \quad b_1 \cdot b_2 \neq 0$$

A tedy

$$n_{1s} = -\frac{a_2}{b_2} \quad \text{a} \quad n_{2s} = -\frac{a_1}{b_1}$$

Použijeme **linearizaci** (viz např. výklad totálního diferenciálu), Předpokládáme velmi malé $x_1(t)$ a $x_2(t)$

$$\begin{aligned} f_1(n_1, n_2) &= f_1(n_{1s}, n_{2s}) + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial f_1}{\partial n_i} \right) (n_{1s}, n_{2s}) \cdot x_i + \dots \\ f_2(n_1, n_2) &= f_2(n_{1s}, n_{2s}) + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial n_i} \right) (n_{1s}, n_{2s}) \cdot x_i + \dots \end{aligned}$$

Přičemž

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial n_1} &= a_1 + b_1 n_{2s} & \frac{\partial f_1}{\partial n_2} &= b_1 n_{1s} \\ \frac{\partial f_2}{\partial n_1} &= b_2 n_{2s} & \frac{\partial f_2}{\partial n_2} &= a_2 + b_2 n_{1s} \end{aligned}$$

S použitím výše uvedeného rozvoje dostaneme

$$\begin{aligned} p x_1 &= (a_1 + b_1 n_{2s}) x_1 + b_1 n_{1s} x_2 = -\frac{b_1 a_2}{b_2} x_2 \\ p x_2 &= b_2 n_{2s} x_1 + (a_2 + b_2 n_{1s}) x_2 = -\frac{b_2 a_1}{b_1} x_1 \end{aligned}$$

Řešení soustavy:

$$p = \pm \sqrt{a_1 a_2}$$

Diskuse: a_1, a_2 – stejná znaménka:

→ x_1, x_2 – roste nebo klesá

a_1, a_2 – opačná znaménka:

→ **oscilace**

$$p = \pm i \sqrt{|a_1 a_2|} = \pm i \omega$$

$$p = \pm i \sqrt{|a_1 a_2|} = \pm i \omega$$

Řešení můžeme napsat v obecném tvaru

$$x_1(t) = x_{10} e^{i\omega t} = x_{10} (\cos \omega t + i \sin \omega t)$$

$$x_2(t) = x_{20} e^{i\omega t} = x_{20} (\cos \omega t + i \sin \omega t)$$

Zde: $\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{|a_1 a_2|}$

Toto řešení je ovšem komplexní, v reálném případě má význam jen některá část těch řešení, např. reálná část x_2 a imaginární část x_1 (nebo naopak). Tedy v **realitě** budeme očekávat výchylky od stacionárních hodnot

$$x_{1r}(t) = x_{10} \sin \omega t = x_{10} \cos(\omega t - \frac{\pi}{2})$$

$$x_{2r}(t) = x_{20} \cos \omega t$$

Biologie

Model vztahu lišek a zajíců

Modelové úvahy pro vztah lišek (n_1 , x_1) a zajíců (n_2 , x_2).

Uvažujme, že $a_1 < 0$

Situace lišek

Připomeňme si jejich rovnici: $\frac{dn_1}{dt} = a_1 n_1 + b_1 n_1 n_2$

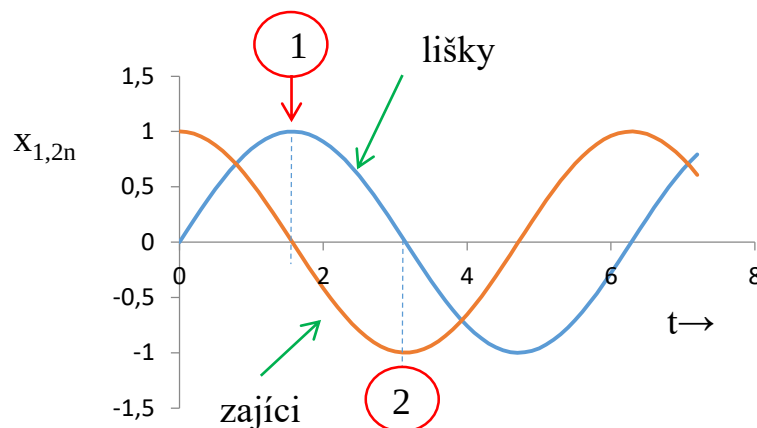
Bez zajíců ($n_2 = 0$) by lišky exponenciálně ubývaly. Pro $b_1 > 0$ může přítomnost zajíců snížit úbytek nebo dokonce zvyšovat stav lišek.

Situace zajíců

Zde nyní uvažujeme $a_2 > 0$

$$\frac{dn_2}{dt} = a_2 n_2 + b_2 n_1 n_2$$

Bez lišek ($n_1 = 0$) by jejich populace exponenciálně narůstala (trávy je dost, viz králíci v Austrálii). Reálnou situaci vystihuje $b_2 < 0$,



$$x_{1r}(t) = x_{10} \sin \omega t = x_{10} \cos(\omega t - \frac{\pi}{2})$$

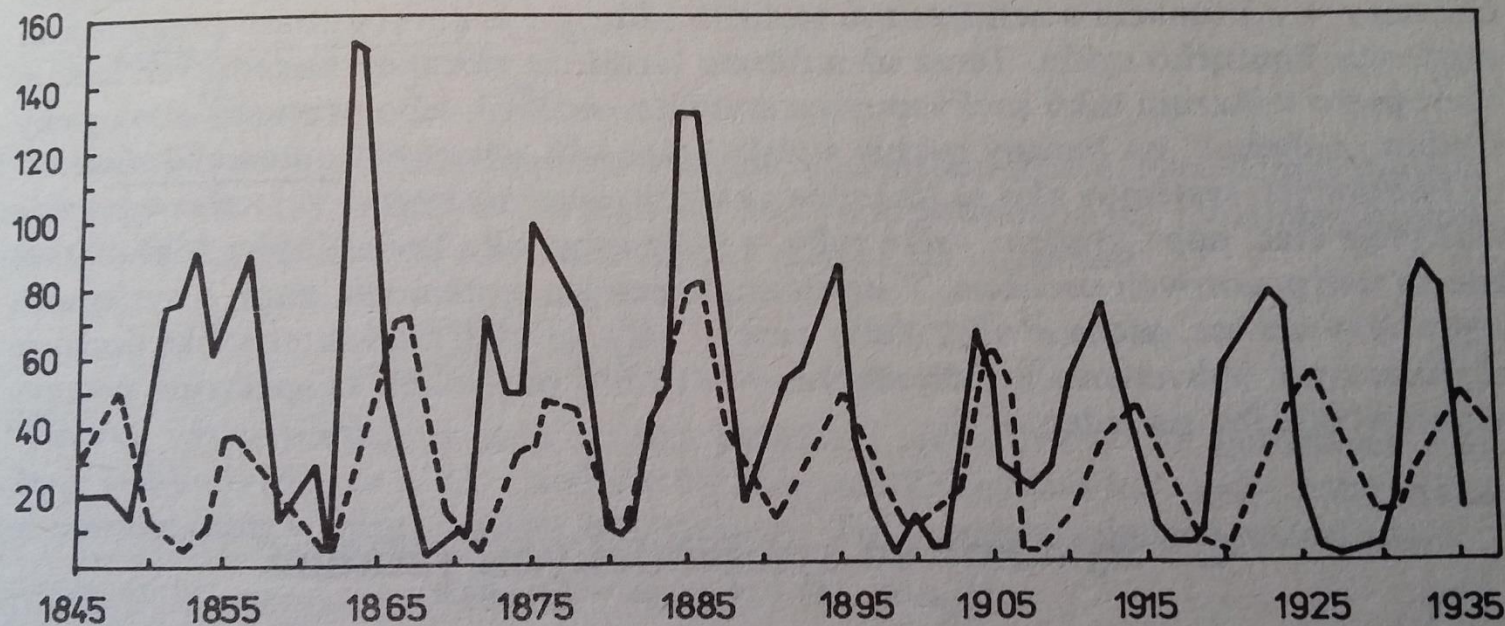
$$x_{2r}(t) = x_{20} \cos \omega t$$

Bod 1 - Když je lišek mnoho (maximum), zajíců nejrychleji ubývá (záporná maximální směrnice)

Bod 2 - Když je zajíců minimum, lišek nejrychleji ubývá

Shrnutí:

Populace lišek a zajíců oscilují (jejich stacionární hodnoty jsou modulovány oscilacemi) se stejnou frekvencí ω , ale posunuty ve fázi o $\pi/2$.



Obr. 1. Záznamy kanadských lovců zveri o počtech vykúpených kožík rysov a zajaců od r. 1845 do r. 1935.

Konec přednášky

Možné otázky k testu:

1. Co je entropie, jaké má vlastnosti a použití.
2. Který termodynamický potenciál byste zvolili pro popis biologických dějů a proč?
3. Jak lze charakterizovat fázové přechody pomocí termodynamiky?
4. Co vyjadřují: Onsagerův postulát reciprocity, Prigoginův a Le Chateliérův princip?
5. Jak se teoreticky vysvětlují oscilace v systémech dravec – kořit?