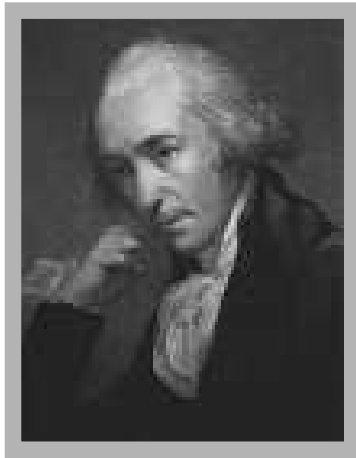
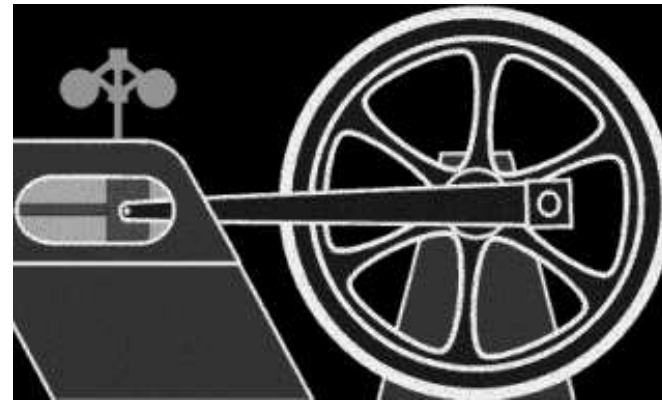


Přednášky z lékařské biofyziky

Masarykova univerzita v Brně – Biofyzikální centrum



JAMES WATT
19.1.1736 - 19.8.1819



Termodynamika I

!!Upozornění!!

- Přednáška je určena především k poslechu, nikoliv k opisování promítaného textu.
- Přednášející předpokládá jisté minimální znalosti středoškolské fyziky.
- Cíl přednášky:
 - pochopení základních pojmů
 - vysvětlení vztahu mezi entropií a neuspořádaností tmd. systému

Termodynamika - fyzikální obor, zabývající se přeměnami energie v makroskopických systémech.

- Rozvoj: 19. století - parní stroje, výbušné motory, turbíny.
- Začátkem 20. století - Základ fyzikální chemie
- Klíč k pochopení zvláštností života - nerovnovážná termodynamika

TERMODYNAMICKÝ SYSTÉM - jakékoliv makroskopické těleso (statistický soubor částic, v 19. stol. kontinuum)

- Izolovaný systém nemůže se svým okolím vyměňovat energii a částice.
- Uzavřený systém nemůže vyměňovat částice, energii ano.
- Otevřený systém vyměňuje částice i energii.

ŽIVÉ SYSTÉMY JSOU SYSTÉMY OTEVŘENÉ

- Izolovaný termodynamický systém musí dospět do rovnovážného stavu, v němž se makroskopicky nemění.
- Existence živých systémů je neslučitelná se stavem termodynamické rovnováhy.

Základní pojmy

- Veličiny, které termodynamický systém v rovnovážném stavu popisují, se nazývají stavové.
- K úplnému popisu termodynamického systému je nutný určitý soubor stavových veličin.
- Tyto veličiny jsou uváděny do vzájemného vztahu ve stavových rovnicích.
- Nejjednodušší tmd. systém: ideální plyn.

Stavová rovnice ideálního plynu:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$[\text{Pa}, \text{m}^3, \text{mol}, \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{K}]$$

Reálný plyn - rovnice van der Waalsova:

$$\left(p + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a, b - semiempirické konstanty

Reverzibilní (vratný) děj:

- Prochází-li systém posloupností rovnovážných stavů, které se od sebe liší pouze nekonečně malými rozdíly hodnot stavových veličin, hovoříme o reverzibilním (vratném) ději, protože při “změně znaménka” těchto rozdílů se může posloupnost těchto rovnovážných stavů realizovat v opačném sledu.
- Ireverzibilní (nevratný) děj
- Kruhový děj: počáteční a konečný stav systému jsou totožné
- Znaménková konvence: Teplo i práci přijímanou systémem považujeme za kladné, teplo systémem odevzdávané a práci systémem konanou považujeme za veličiny záporné.

Práce termodynamického systému

Objemová práce tmd. systému (“práce pístu”):

$$W = - p \cdot \Delta V \quad (p = \text{konst.})$$

Obecně: $dW = - p \cdot dV$ čili:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

Tmd. systémy mohou konat i jiné druhy práce, např. elektrickou ($W = U \cdot Q$) nebo chemickou ($W = \mu \cdot \Delta n$)

Další důležité veličiny:

Termodynamická (Kelvinova, absolutní) teplota je veličina úměrná střední kinetické energii jedné částice ideálního (jednoatomového) plynu, definovaná vztahem:

$$T = \frac{2}{3k} \cdot W_{KS} \quad \text{pak ale platí:} \quad W_{KS} = \frac{3}{2} k \cdot T$$

Vnitřní energie systému je součet kinetických energií všech částic, které tvoří systém, a potenciálních energií vzájemných interakcí těchto částic.

Teplo (tepelná energie) je ta část vnitřní energie systému, kterou si mohou vyměnit tmd. systémy s různými teplotami a která se nemění v práci.

1. TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

(formulace zákona zachování energie
užívaná v termodynamice):

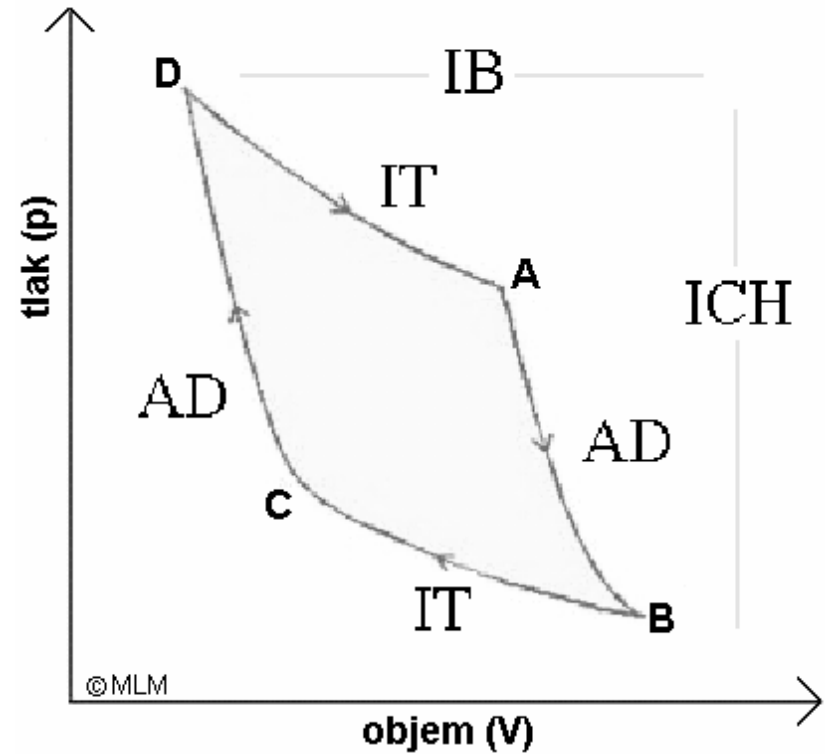
$$\Delta U = W + Q \quad dU = dW + dQ$$

Čteme např.: Vnitřní energie systému se zvýší o práci, kterou vykonalo okolí na systému, a o teplo, které systém z okolí přijal.

Vnitřní energie je stavovou veličinou, teplo a práce nejsou

Termodynamické děje

- izotermický
($p \cdot V = k.$, $W = RT \cdot \ln(V_2/V_1)$)
- izobarický
($p/T = k.$, $W = p(V_2 - V_1)$)
- izochorický
($V/T = k.$, $W = 0$)
- adiabatický
($p \cdot V^\kappa = k.$)



2. TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

- = zákon určující “směr” nevratných dějů, jeden z nejdůležitějších zákonů, platných ve všech přírodních vědách

Dvě ekvivalentní formulace:

- a) Nelze sestavit periodicky pracující stroj (perpetuum mobile druhého druhu), který by pouze odebíral teplo zásobníku a přeměňoval je na ekvivalentní práci, aniž by určité množství tepla přešlo z teplejšího na chladnější těleso.

b) Existuje stavová funkce entropie S ,
definovaná vztahem:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad \text{obecně} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Nerovnost platí pro ireverzibilní děje (posloupnosti nerovnovážných stavů), rovnost platí pro reverzibilní děje (posloupnosti rovnovážných stavů).

V izolovaném systému (teplo se nevyměňuje s okolím,
 $Q = 0$)

platí $\Delta S \geq 0$ obecně $dS \geq 0$

“Zákon růstu entropie”

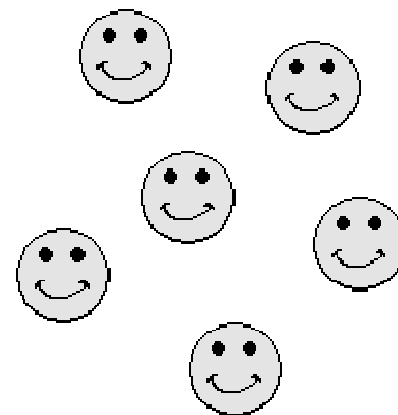
Pro izolované systémy lze z této formulace 2. termodynamického zákona odvodit: Pokud provedeme “izolaci” nějakého termodynamického systému, který nebude v termodynamické rovnováze, bude probíhat ireverzibilní děj, při kterém entropie vždy poroste, až nakonec dosáhne své maximální hodnoty - bude dosaženo stavu termodynamické rovnováhy.

Co dál?

- Zatím jsme definovali entropii jako fyzikální veličinu, jejíž změny zřejmě charakterizují přechod tmd. systému do rovnovážného stavu. Nyní se pokusíme pochopit souvislost mezi entropií a neuspořádaností systému.
- Předpoklad dalších úvah: celková energie částic a jejich počet v systému se nemění.



„Pokus s kuličkami“



- Kuličky mohou být rozlišeny pomocí písmen nebo zůstat nerozlišeny.
- V krabici od bot narýsujeme čáru, rozdělující její dno na dvě stejné poloviny.
- Krabici zatřepeme, a pak zaznameneáme rozmístění kuliček.

MAKROSTAV 1:

Počet mikrostavů: 1

ABCDEF

MAKROSTAV 2:

Počet mikrostavů: 6

ABCDE F

ABCDF E

ABCEF D

ABDEF C

ACDEF B

BCDEF A

MAKROSTAV 3:

Počet mikrostavů: 15

ABCD EF

ABCE DF

ABDE CF

ACDE BF

BCDE AF

ABCF DE

ABDF CE

ACDF BE

BCDF AE

ABEF CD

ACEF BD

BCEF AD

ADEF BC

BDEF AC

CDEF AB

MAKROSTAV 4:

Počet mikrostavů: 20

ABC DEF

ABD CEF

ABE CDF

ABF CDE

ACD BEF

ACE BDF

ACF BDE

ADE BCF

ADF BCE

AEF BCD

BCD AEF

BCE ADF

BCF ADE

BDE ACF

BDF ACE

BEF ACD

CDE ABF

CDF ABE

CEF ABD

DEF ABC

MAKROSTAV 5:

Počet mikrostavů: 15

MAKROSTAV 6:

Počet mikrostavů: 6

MAKROSTAV 7:

Počet mikrostavů: 1

Několik termínů ze statistické fyziky:

- fázový prostor
- buňka fázového prostoru
- obsazovací čísla
- rozdělovací funkce
- mikrostav a makrostav

Věty (axiómy - soudy, jejichž pravdivost je předpokládána a ověřena praxí):

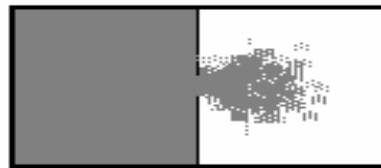
- Pravděpodobnost vzniku kteréhokoliv ze všech možných mikrostavů je stejná.
- V izolovaných systémech se s největší pravděpodobností realizuje makrostav, který je tvořen největším počtem mikrostavů.
- Počet mikrostavů, které realizují tentýž makrostav, se nazývá statistická pravděpodobnost (P).
- Makrostavy se od sebe liší svými obsazovacími čísly.

Gay-Lussacův pokus:

(průběh nevratného děje v ideálním plynu)



A)



B)



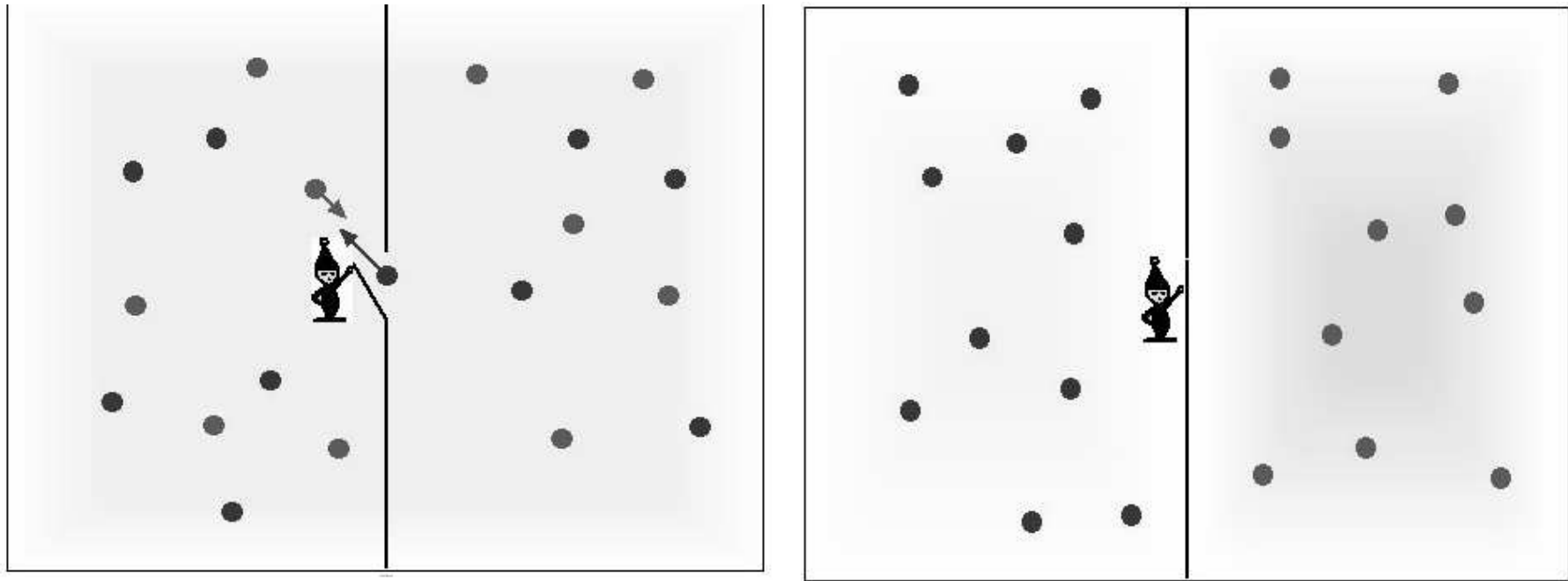
C)

A) Nádoba je rozdělena na dvě části. V jedné z nich se nachází stlačený ideální plyn v rovnovážném stavu.

B) Do přepážky uděláme otvor, plyn expanduje do druhé části nádoby - probíhá nevratný děj.

C) Po uplynutí (relaxačního) času se v obou částech nádoby ustaluje tmd. rovnováha.

Maxwellův démon



• <http://www.bun.kyoto-u.ac.jp/~suchii/intro.PS/Mdemon.html>

Mezi oběma myšlenými pokusy existuje analogie:

Soubor částic

Ideální plyn

probíhá přechod z
makrostavu 1 do
makrostavu 2



probíhá přechod z poč.
stavu (A) do konečného
stavu (C)

roste statistická pravdě-
podobnost



proces je nevratný

uspořádanost se snižuje-
-roste neuspořádanost



roste ENTROPIE

system dosahuje maxima
neuspořádanosti



ENTROPIE dosahuje
maxima

ENTROPIE JE MÍROU NEUSPOŘÁDANOSTI SYSTÉMU.

- Lze usoudit, že entropie souvisí se statistickou pravděpodobností systému a tím i s jeho neuspořádaností. Můžeme odvodit vztah popisující tuto souvislost:

$$S = k \cdot \ln(P)$$

k je Boltzmannova konstanta ($k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

Bon appetit!

