Diference

a diferenciál

Způsoby vyčíslování termodynamických dat

Závislosti proměnných

Experimentálně je mnohem jednodušší zjistit hodnotu nějaké proměnné (y) a její závislost na určitém parametru (x) než vyšetřit celou závislost.

Lineární závislost (koeficient úměrnosti se nemění)

e2_1 $$y = a + bx$$

Pro zjištění koeficientů je třeba dvou rovnic

e2_2 $$y_0 = a + bx_0$$

e2_3 $$y_1 = a + bx_1$$

Určíme hodnoty *y* ve dvou bodech a určíme směrnici (přírůstek hodnoty *y* na jednotku *x*)

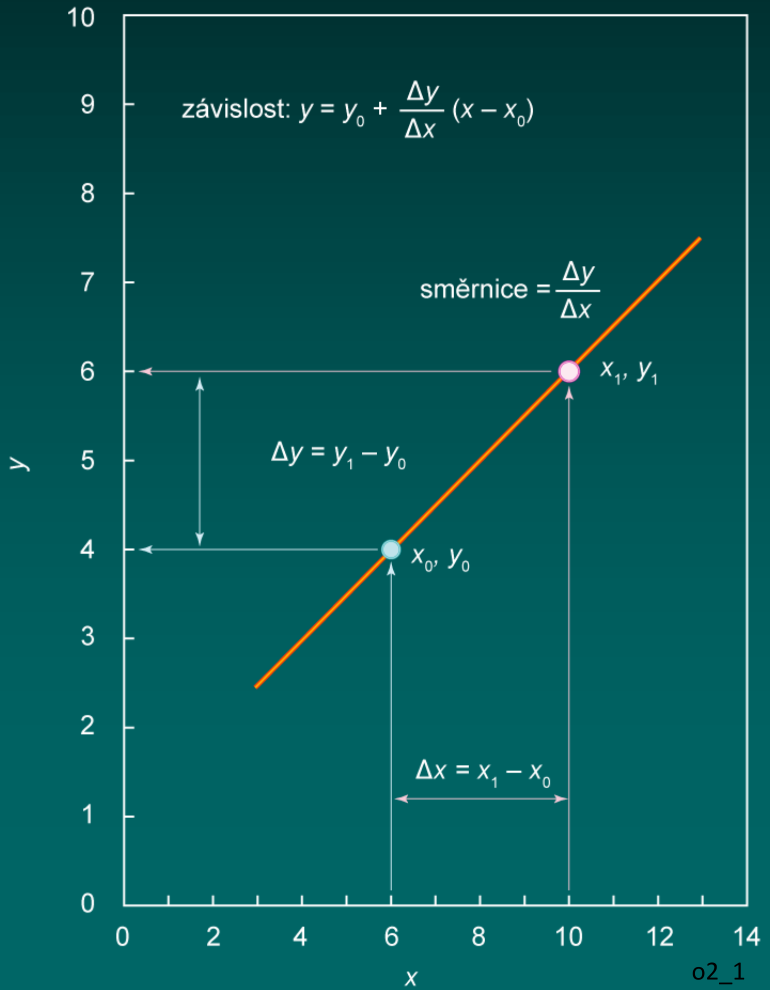
e2_4 $$b = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

Výslednou závislost pak můžeme vyjádřit v diferenční podobě

e2_5 $$y = y_0 + \frac{\Delta y}{\Delta x}(x - x_0)$$

e2_6 nebo můžeme vypočítat koeficient $a = y_0 - bx_0$

e2_7 a vyjádřit závislost jako funkci $y = a + bx \qquad y = 1 + \frac{1}{2}x$



o2_1

Příklad

Entalpie

Obvykle je určena hodnota entalpie *H*° při standardních podmínkách *T*° = 298,15 K a p° = 101,325 kPa. Tepelná kapacita za konstantního tlaku c_p udává závislost entalpie na teplotě, tedy přírůstek entalpie látky na 1 K.

Určitému množství látky dodáme určité množství tepla a změříme, o kolik se změnila teplota. Tím jsme zjistili, kolik je třeba tepla na ohřátí látky o 1 K a zároveň jak vzroste entalpie, když se látka ohřeje o 1 K (tepelnou kapacitu):

e2_8
$$c_p = \frac{q_p}{T_2 - T_1} = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

e2_9
$$c_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

e2_10
$$\Delta H = c_p \Delta T$$

e2_11
$$H - H^\circ = c_p \left(T - T^\circ\right)$$

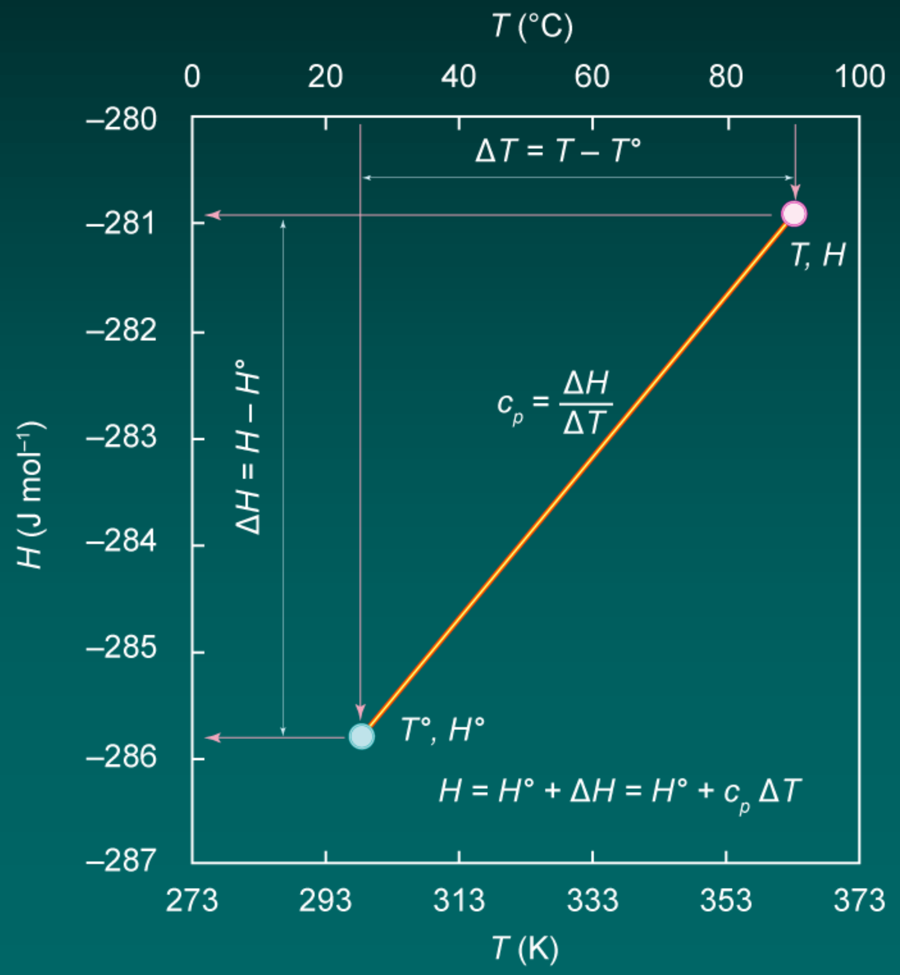
e2_12
$$H = H^\circ + c_p \left(T - T^\circ\right)$$

Příklad

Entalpie vody při teplotě 90 °C

$H°$ = – 285 830,0 J mol^{-1} ($T°$ = 298,15 K, p° = 101,325 kPa), c_p = 75,375 J K^{-1} mol^{-1}.

H = H° + c_p (T – T°) = – 285 830,0 + 75,375 (363,15 – 298,15) = - 280 930,6 J mol^{-1}



Závislosti proměnných

Koeficient *b* původní lineární závislosti není konstantní a je nějakou funkcí *x*.

Původní lineární závislost

e2_13
$$y = a + bx$$

Koeficient *b* se mění s *x* [*b* = *f* (*x*)]. Budeme postupovat v krocích, pro které máme koeficienty *b*

e2_14
$$b = \frac{\Delta y}{\Delta x} \qquad \Delta y = b\Delta x$$

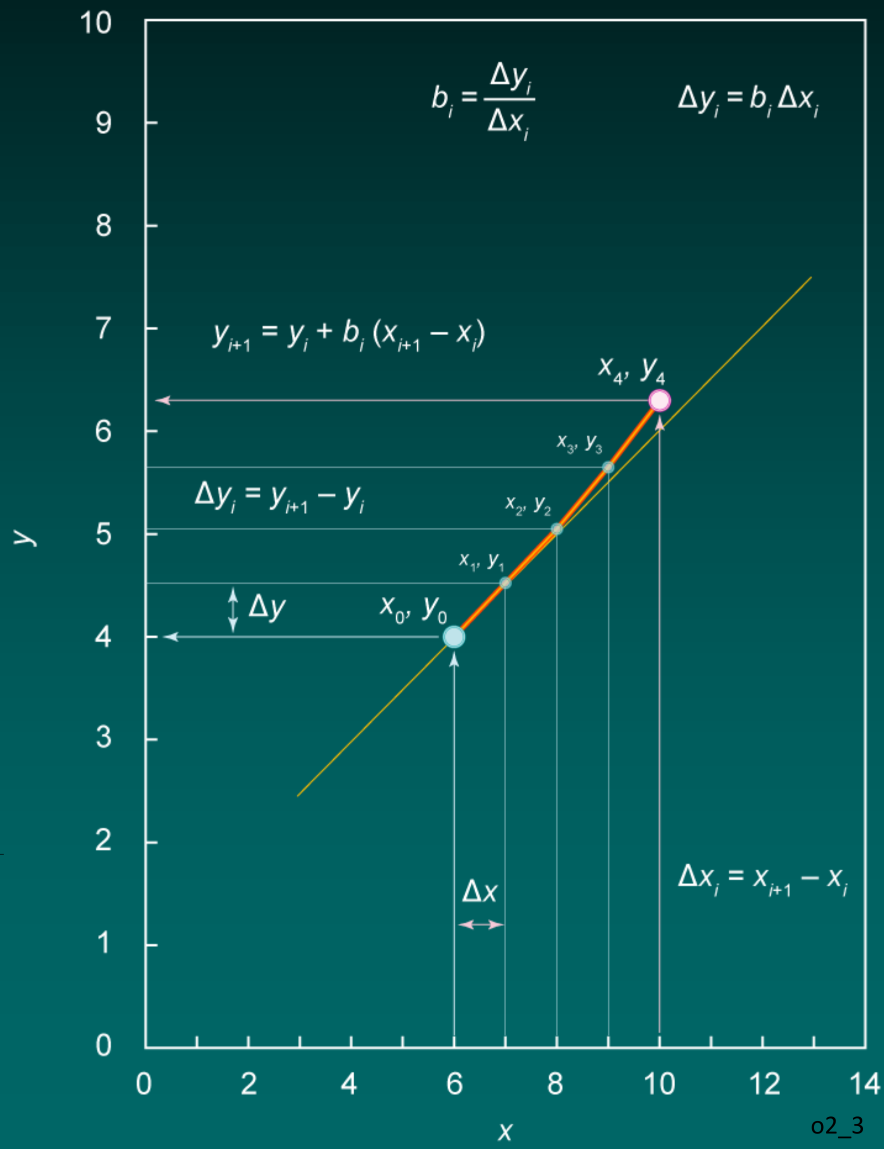
e2_15
$$y_{i+1} = y_i + \Delta y_i$$

e2_16
$$y_{i+1} = y_i + b_i\left(x_{i+1} - x_i\right)$$

e2_17
$$y = y_0 + \sum_i \Delta y_i = y_0 + \sum_i b_i\left(x_{i+1} - x_i\right)$$

e2_18

x	*b* = Δ*y* / Δx	Δy = *b* × Δx	*y*
6	0,50	0,50	4,00
7	0,55	0,55	4,50
8	0,60	0,60	5,05
9	0,65	0,65	5,65
10			6,30



o2_3

Závislosti proměnných

Uvedenou závislost můžeme zpřesnit tak, že závislost koeficientu *b* na proměnné *x* vyjádříme jako funkci *x* a zjemníme krok. Z předchozí tabulky je patrné, že se jedná o lineární závislost, kdy na každou jednotku *x* vzroste koeficient *b* o 0,05.

Původní lineární závislost se stává nelineární

Závislost koeficientu *b* na *x*

e2_19

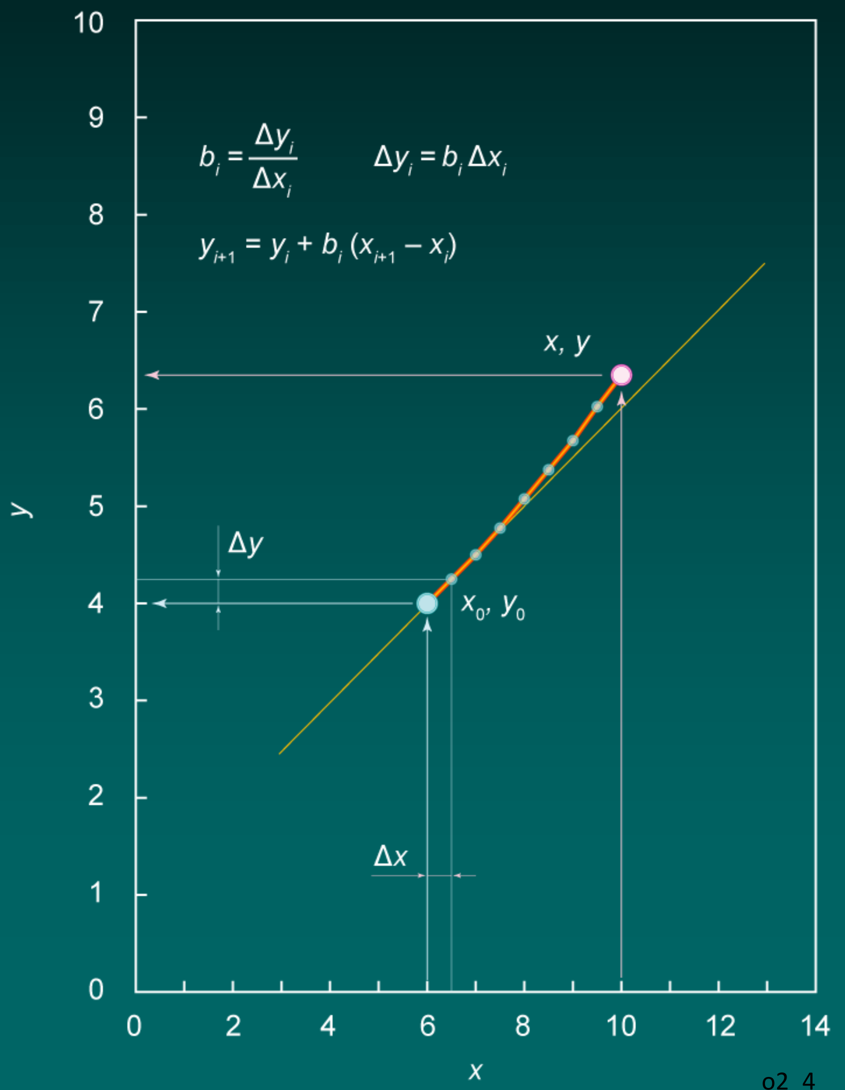
e2_19a

$$b = 0,2 + 0,05x \qquad\qquad b = c + dx$$

použijeme pro výpočet koeficientu *b* v určité hodnotě *x*.

V novém výpočtu použit krok Δ*x* = 0,5 (v předchozí závislosti to bylo Δ*x* = 1).

x	b = Δy / Δx	Δy = b × Δx	y
6,0	0,500	0,2500	4,0000
6,5	0,525	0,2625	4,2500
7,0	0,550	0,2750	4,5125
7,5	0,575	0,2875	4,7875
8,0	0,600	0,3000	5,0750
8,5	0,625	0,3125	5,3750
9,0	0,650	0,3250	5,6875
9,5	0,675	0,3375	6,0125
10,0			6,3500



o2_4

Závislosti proměnných

Je zřejmé, že dalšího zpřesnění lze dosáhnout tak, že se bude zmenšovat krok Δ*x*. Ideální by bylo použít krok Δ*x* nekonečně malý, pak by bylo možné dosáhnout na prosto přesného proložení funkce.

Problémem zůstává, jak při nekonečně malém kroku Δ*x*, který budeme označovat d*x*, sečíst nekonečný počet přírůstků Δ*y*, v tomto případě nekonečně malých d*y*.

Ve kterémkoliv bodě závislosti *y* na *x* je její směrnice dy/dx vyjádřena rovnicí

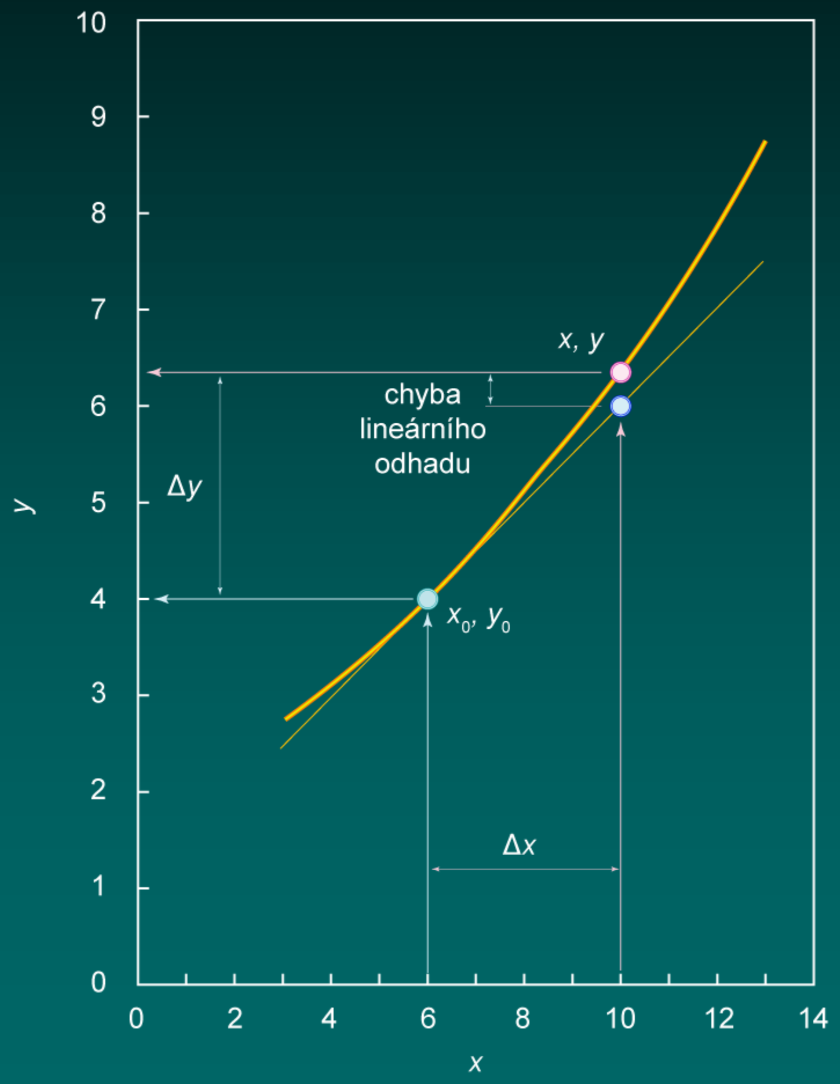
e2_20
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = b = c + dx \qquad \mathrm{d}y = b\ \mathrm{d}x = (c + dx)\mathrm{d}x$$
e2_21

Pro součet nekonečného počtu nekonečně malých přírůstků d*y* s nekonečně malou změnou d*x* odvodili již v polovině 17. století Newton a Leibnitz pravidla pro sčítání, která se označují jako integrace. Pro naši funkci pak platí

e2_22
$$\int_{y_0}^{y} \mathrm{d}y = \int_{x_0}^{x} (c + dx)\mathrm{d}x \qquad [y]_{y_0}^{y} = \left[cx + \frac{1}{2}dx^2\right]_{x_0}^{x}$$
e2_23

e2_24
$$y - y_0 = c(x - x_0) + \frac{1}{2}d\left(x^2 - x_0^2\right)$$

e2_25
$$y = y_0 + c(x - x_0) + \frac{1}{2}d\left(x^2 - x_0^2\right)$$



o2_5

Závislosti proměnných

Pro lineární funkci (konstantní směrnice)

Integrací

e2_26
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = e$$

e2_27
$$\int_{y_0}^{y} \mathrm{d}y = \int_{x_0}^{x} e\mathrm{d}x$$

e2_28
$$[y]_{y_0}^{y} = [ex]_{x_0}^{x}$$

e2_29
$$y - y_0 = e(x - x_0)$$

e2_30
$$y = y_0 + e(x - x_0)$$

Z diferenciálu

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = e$$
e2_31

$$y - y_0 = e(x - x_0)$$
e2_32

$$y = y_0 + e(x - x_0)$$
e2_33

Pro funkci s lineární změnou směrnice

$$y = y_0 + c(x - x_0) + \frac{1}{2}d\left(x^2 - x_0^2\right)$$
e2_34

Integrací nelineární závislosti

$$y = y_0 + 0,2(x - x_0) + \frac{1}{2}0,05\left(x^2 - x_0^2\right)$$
e2_35

Příklad

Entalpie vody při teplotě 90 °C

výpočet s teplotní závislostí tepelné kapacity $c_p = f\,(T)$

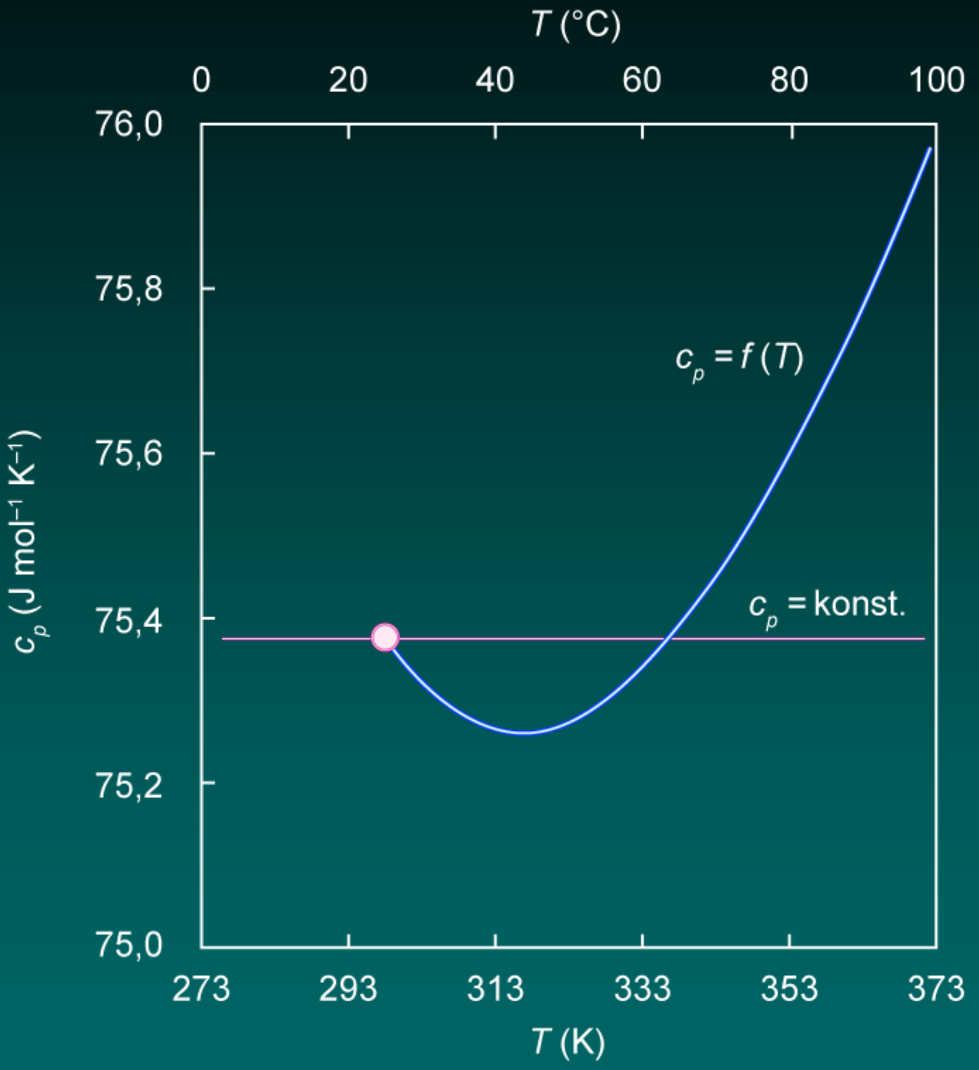
e2_36

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-1/2} + eT^{-2}$$

$$c_p = -62{,}208 + 0{,}177\ T + 6{,}09\times10^{-5}T^2 + 1557{,}6\ T^{-1/2} + 33{,}173\ T^{-2}$$

$$\int_{H_0}^{H} \mathrm{d}H = \int_{T_0}^{T} c_p \mathrm{d}T$$

$$H = H_0 + a\left(T - T_0\right) + \frac{1}{2}b\left(T^2 - T_0^2\right) + \frac{1}{3}c\left(T^3 - T_0^3\right) + 2d\left(T^{1/2} - T_0^{1/2}\right) - e\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

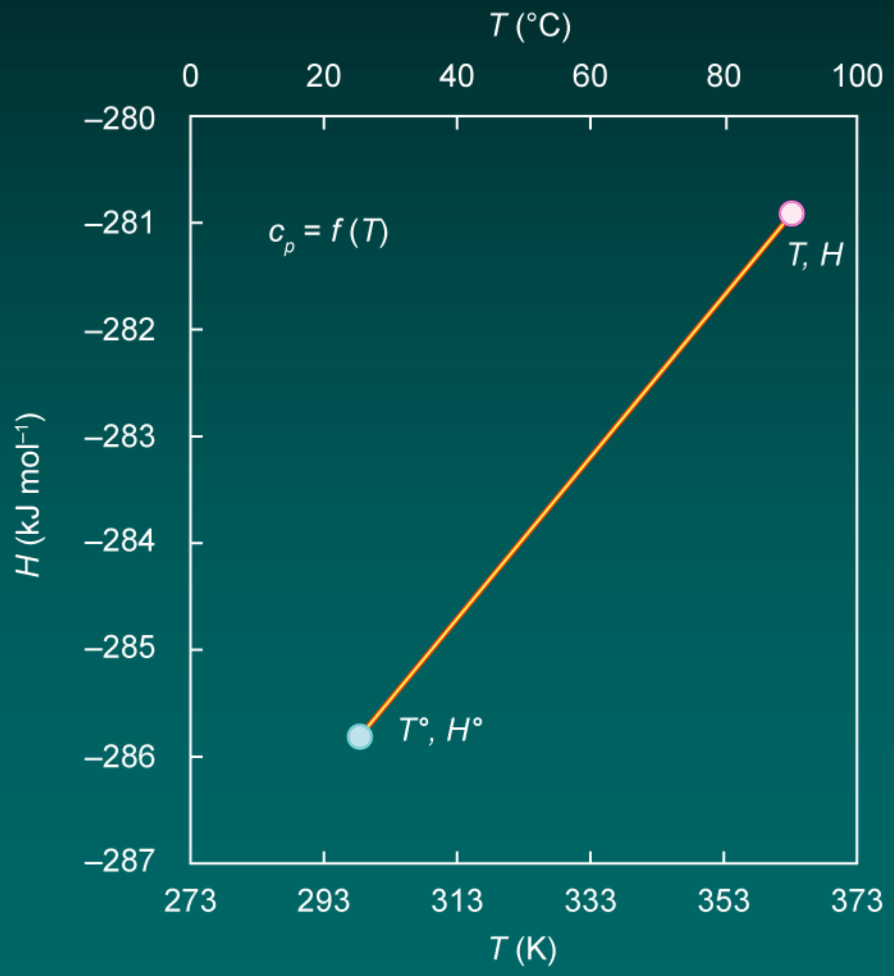


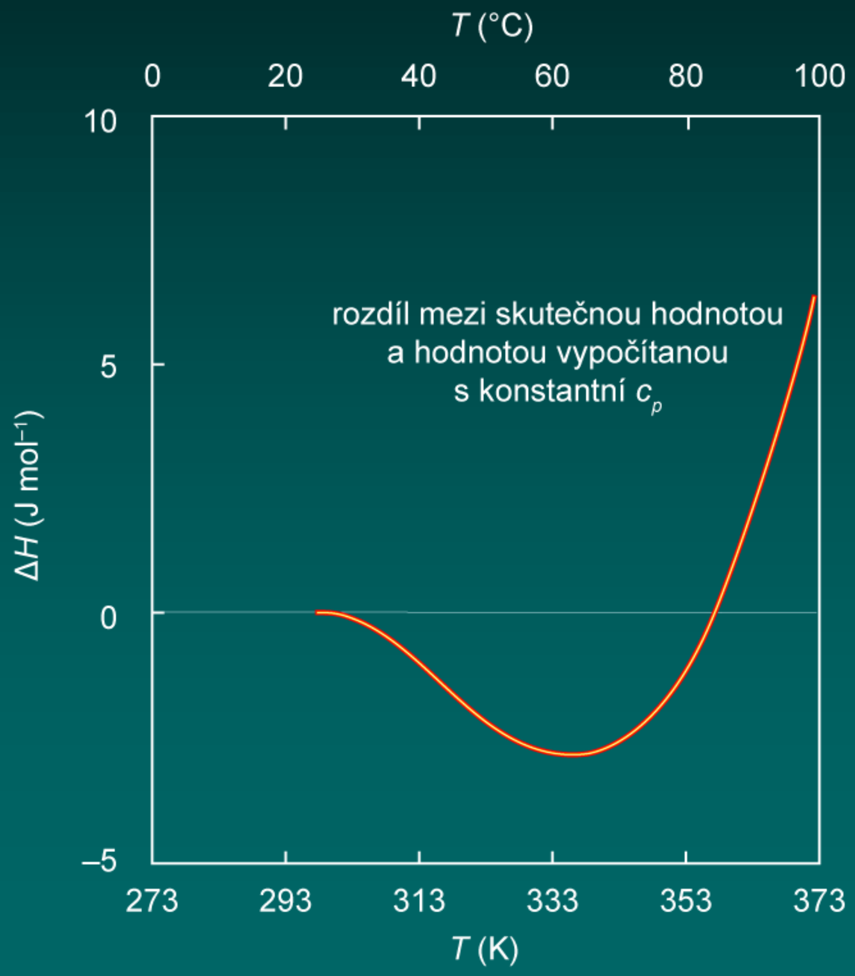
o2_6

Příklad

Entalpie vody při teplotě 90 °C

výpočet s teplotní závislostí tepelné kapacity $c_p = f\,(T)$



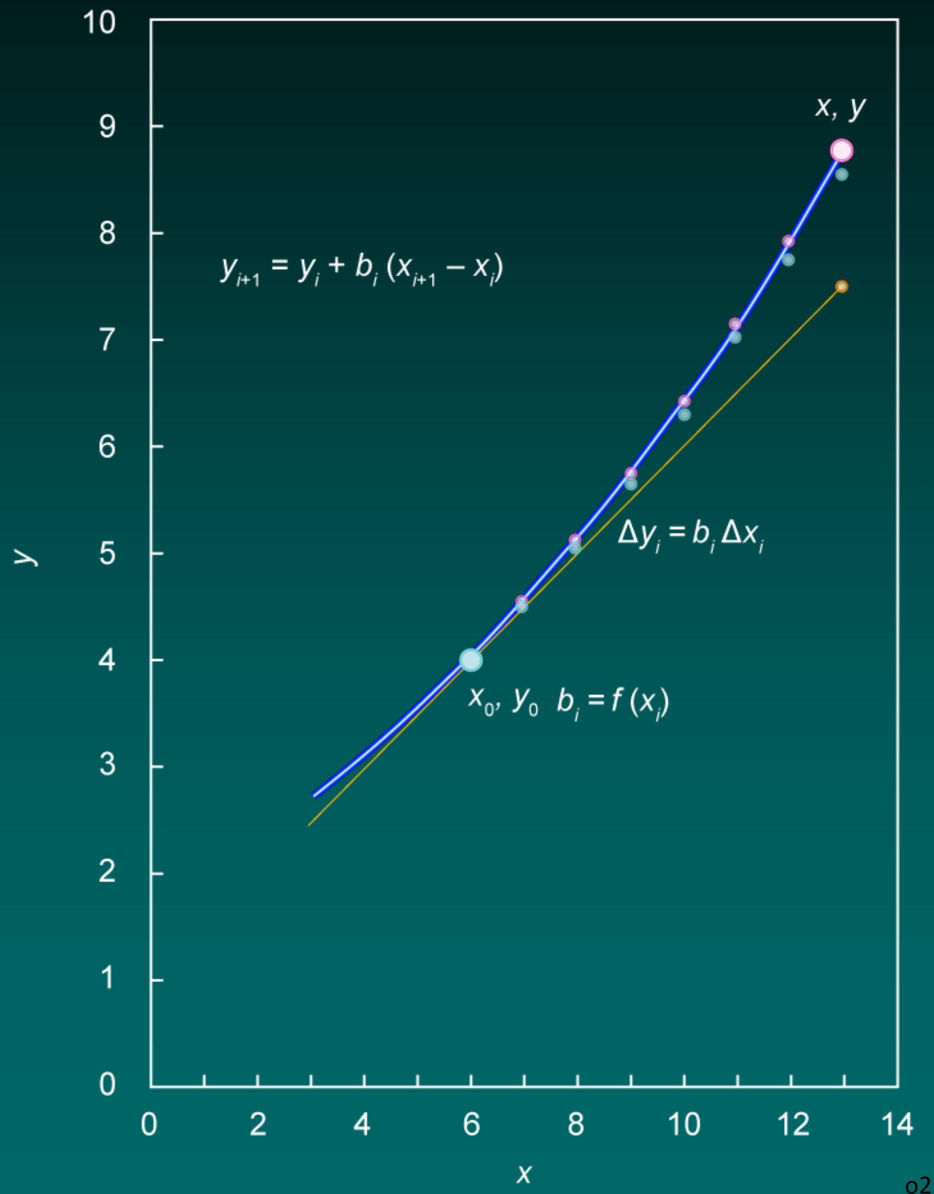


o2_7 o2_8

Numerická simulace

Neintegrovatelné a obtížně integrovatelné závislosti

Máme k dispozici výchozí hodnotu a funkční závislost změny závislé proměnné na nezávisle proměnné, nedokážeme ji však integrovat (buď příliš složité nebo nemožné).
Pak využijeme síly počítače k opakovaným výpočtům. Pro optimalizaci simulace se využívá nejen zkracování kroku *x*, ale také různého způsobu výpočtu směrnice
v daném bodě (tečna k dané závislosti).



Numerická simulace

Neintegrovatelné a obtížně integrovatelné závislosti

Taylorův rozvoj

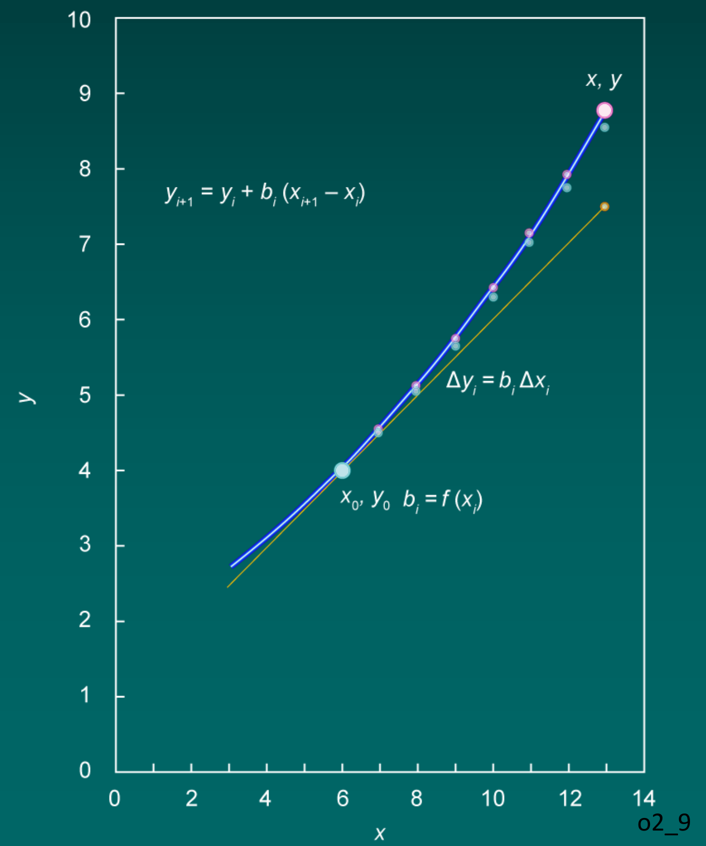
e2_37
$$f(x)=f(x_0)+\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{x_0}(x-x_0)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2+\ldots+\frac{1}{n!}\left(\frac{\mathrm{d}^n f}{\mathrm{d}x^n}\right)_{x_0}(x-x_0)^n$$

e2_38
$$f(x)\approx f(x_0)+\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{x_0}(x-x_0)$$

e2_39
$$f(x_{i+1})\approx f(x_i)+\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{x_i}(x_{i+1}-x_i)$$

e2_40
$$f(x_{i+1})\approx f(x_i)+\Delta f(x_i)$$

e2_41
$$\Delta f(x_i)=\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{x_i}(x_{i+1}-x_i)=\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{x_i}\Delta x$$



o2_9

Numerická simulace

Neintegrovatelné a obtížně integrovatelné závislosti

Numerická (číselná) simulace

e2_42

$$\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{x_i} = fce(x_i) \qquad [= a + bx_i]$$

$$\Delta x = \frac{x - x_0}{n}$$

$$\begin{array}{lll}
x_0 & y_0 & \Delta y_0 = fce(x_0)\Delta x \\
x_1 = x_0 + \Delta x & y_1 = y_0 + \Delta y_0 & \Delta y_1 = fce(x_1)\Delta x \\
x_2 = x_1 + \Delta x & y_2 = y_1 + \Delta y_1 & \Delta y_2 = fce(x_2)\Delta x \\
\ldots & \ldots & \ldots \\
x_{n-1} = x_{n-2} + \Delta x & y_{n-1} = y_{n-2} + \Delta y_{n-2} & \Delta y_{n-1} = fce(x_{n-1})\Delta x \\
x_n = x_{n-1} + \Delta x & y_n = y_{n-1} + \Delta y_{n-1} &
\end{array}$$