



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí

# Stabilita a chaos v ekologii

**Inovace a rozšíření výuky zaměřené  
na problematiku životního prostředí na PŘF  
MU (CZ.1.07/2.2.00/15.0213) spolufinancován  
Evropským sociálním fondem a státním  
rozpočtem  
České republiky**



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

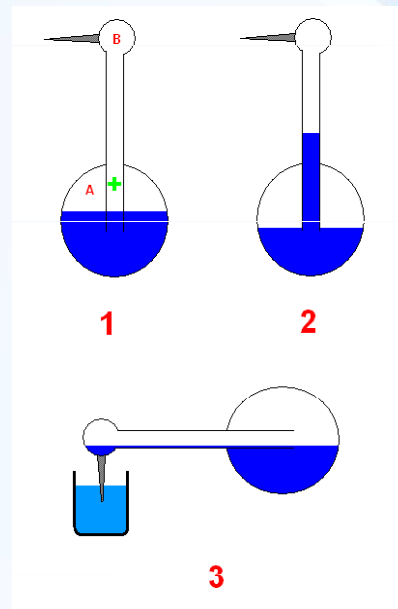


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí

# Základy termodynamiky využitelné v ekologii

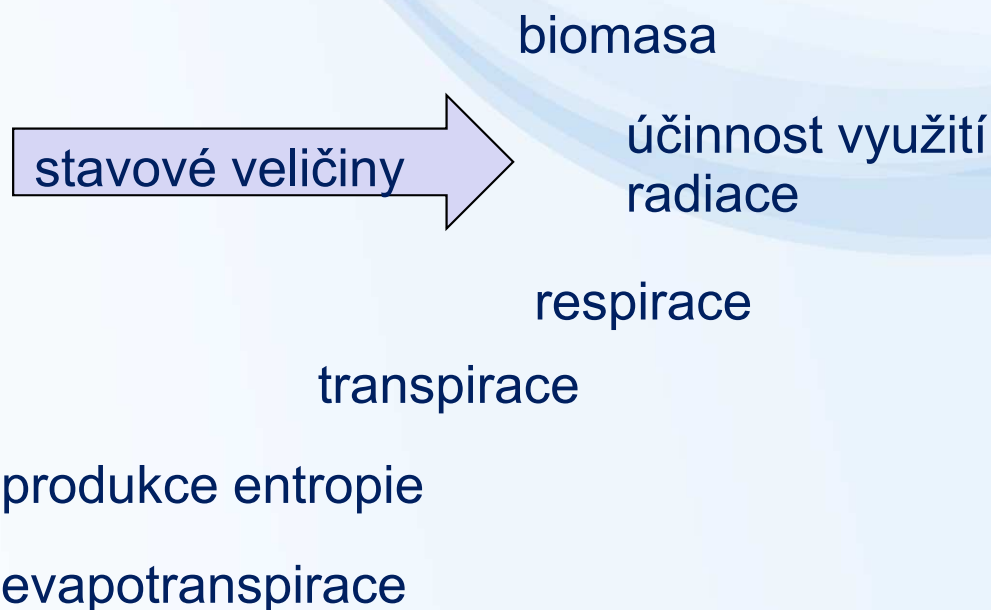


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Proč termodynamika?

Termodynamika je věda, která hledá vztahy mezi jednotlivými veličinami popisujícími stav systému, tzv. stavovými veličinami

Termodynamika popisuje vývoj těchto stavových veličin v čase.



## Základní uvedení do termodynamiky je plné definic...

V termodynamice se setkáváme s jistými (stanovými) veličinami, sloužícími k popisu stavu systému. Tyto veličiny někdy bývají označovány také pojmem parametry.

Parametry systému jsou makroskopické veličiny, které charakterizují vlastnosti termodynamického systému a jeho vztah k okolí.

Stav termodynamického systému je minimální soubor informací (stavových veličin) umožňující predikovat další chování systému v jistém směru.

Stav systému shrnuje paměť systému a historii působení okolí na systém.

... potřebujeme jasně definovat pojmy

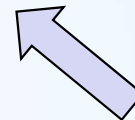
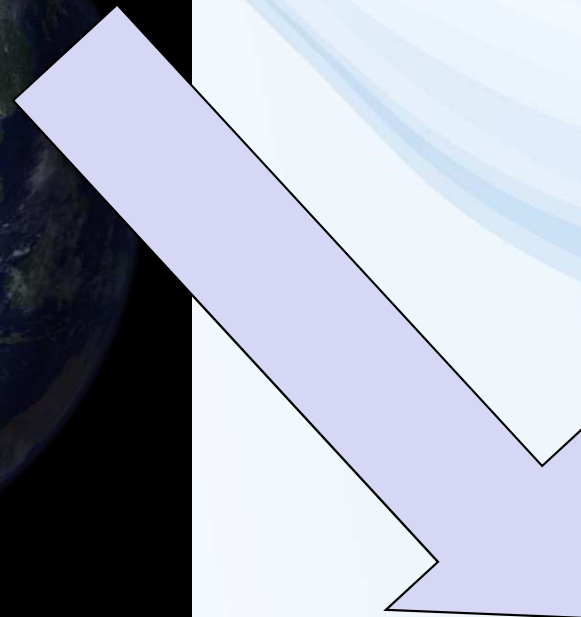
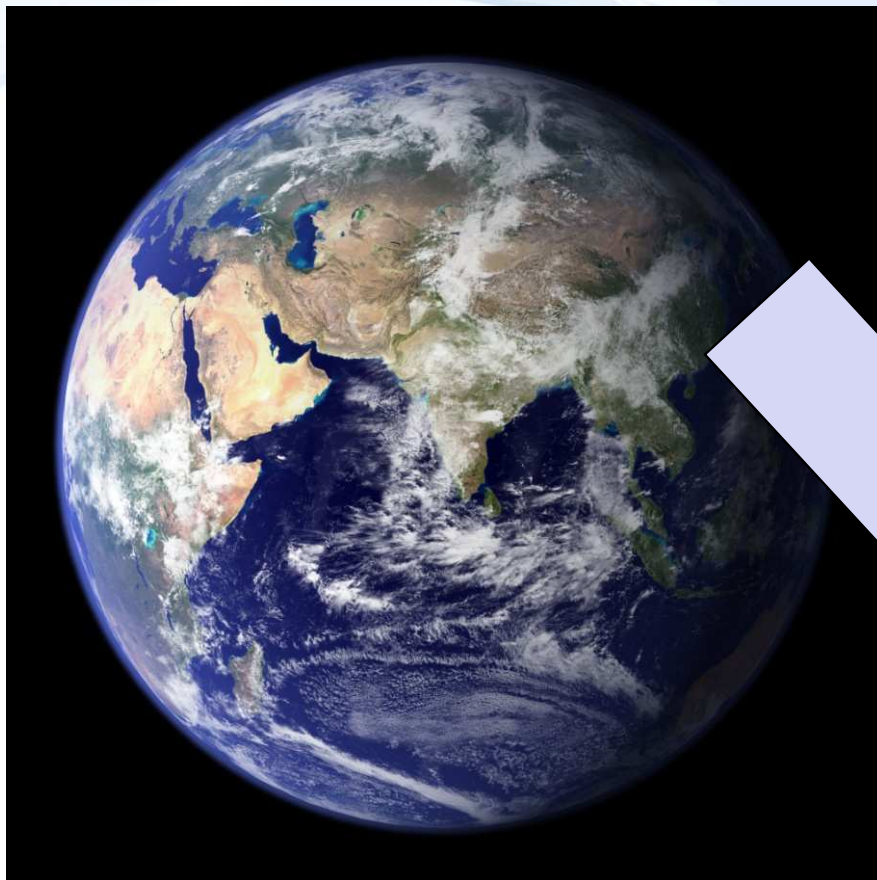


Ááále s pomocí nerovnovážné termodynamiky se dokážeme přiblížit odpovědi na základní otázky:

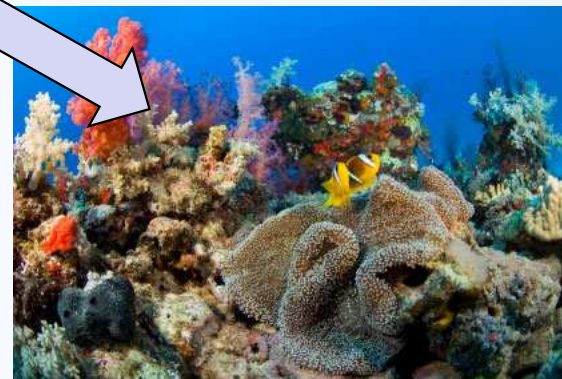
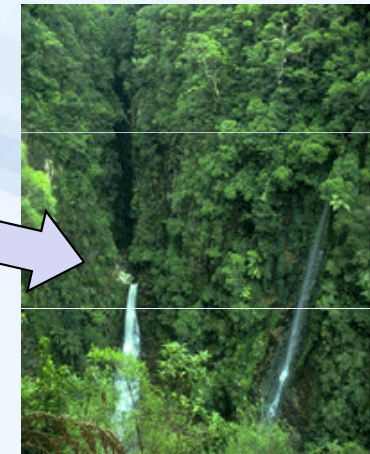
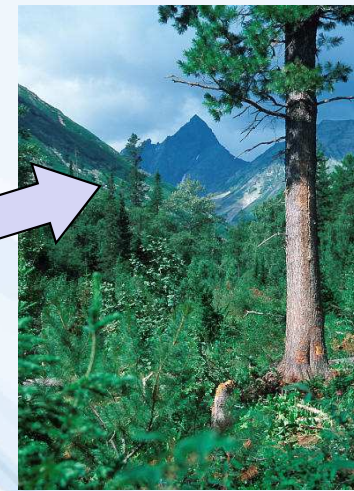
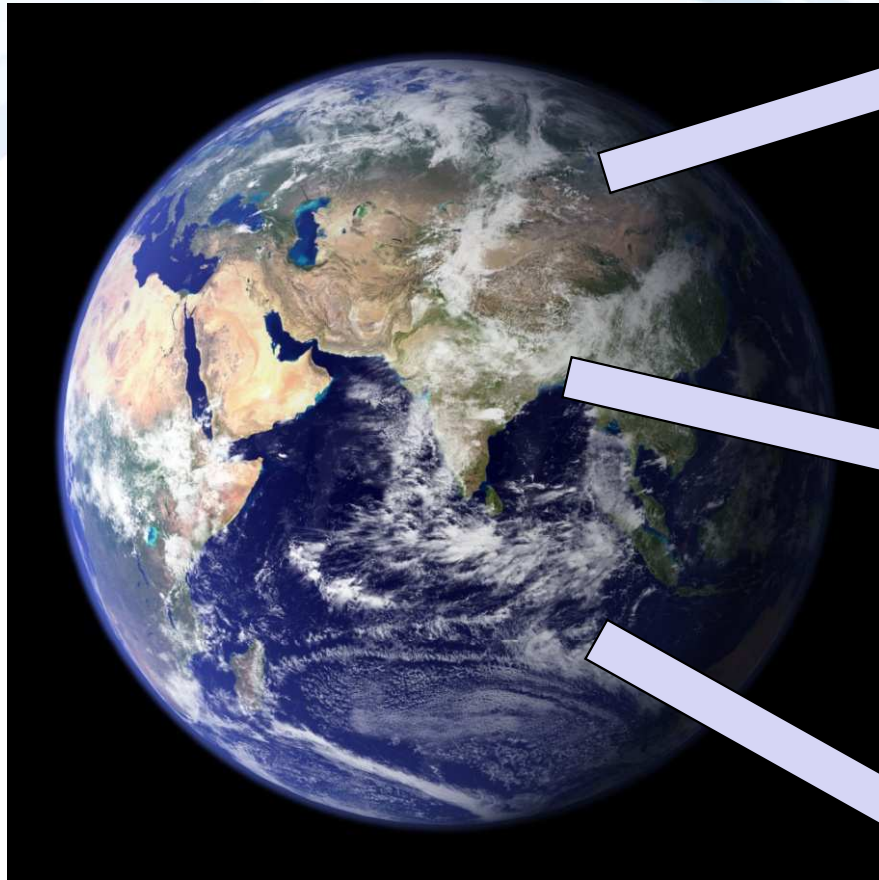
- Jak je možné, že existuje život?
- Co zodpovídá za stabilitu živých systémů v určitém časovém měřítku???

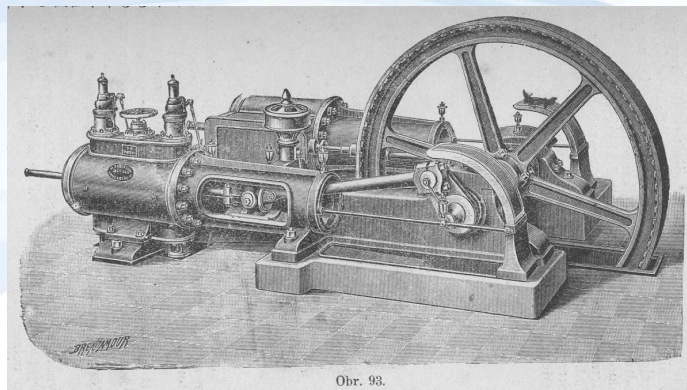


# Asymetrie vztahu systém-prostředí v ekologii



# Dělení systému na subsystémy



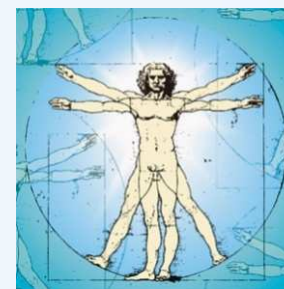


**Klasická (rovnovážná) termodynamika** se začala rozvíjet až po rozšíření parního stroje na začátku devatenáctého století.

Pro popis živých systémů však potřebuje popisný rámec **nerovnovážné termodynamiky**.



V termodynamice rozlišujeme na základě interakce s okolím tři druhy systémů.





Veličiny popisující systém dělíme na *extenzivní* a *intenzivní*.

*Toto rozdělení není pouze formální a je stěžejní pro pochopení řady termodynamických modelů a přístupů.*



*extenzivní veličiny* (nazývané také globální) se vztahují k systému jako celku.

Mezi extenzivní parametry tedy patří například hmotnost systému  $m$ , jeho objem  $V$ , celková energie  $E$ , celkový počet částic v systému  $N$ , entropie  $S$ , teplo obsažené v systému  $Q$  (nikoliv teplota!), celkový náboj v systému  $Q$  atd.

Extenzivní parametry jsou tedy aditivní:

$$m = m_1 + m_2 + m_3 \dots + m_{15}$$



system popsat i pomocí veličin, které nejsou aditivní, například celkovou teplotu daného systému nezískáme součtem teplot jeho subsystémů



takové veličiny nazýváme lokálními  
– *intenzivními parametry*

vztah hustoty a hmotnosti jako modelový příklad vztahu mezi intenzivními a extenzivními parametry:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \rho_1 = \frac{N_1}{V_1} \quad \rho = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} \quad \rho = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

hustota tedy vyjadřuje kolik „hmoty“ je obsaženo v daném objemovém elementu systému



další intenzivní parametr, teplota  $T$ , vyjadřuje kolik tepla je v daném místě systému obsaženo



mimo hustoty a teploty jsou dalšími intenzivními parametry systému například chemický potenciál  $\mu$ , tlak  $p$ , elektrické napětí  $U$

*ostatní intenzivní veličiny, mají k odpovídajícím extenzivním veličinám stejný vztah jako teplota k teplu, tzn., vždy se jedná o hmotnostní hustoty příslušné (párové) extenzivní veličiny v daném místě:*

tak elektrické napětí souvisí s elektrickým nábojem, chemický potenciál s molaritou příslušné chemické sloučeniny, tlak s objemem



intenzivní parametry bývají většinou snáze změřitelné, zvláště pro větší systémy



studium vztahů mezi extenzivními a intenzivními veličinami tvoří základ pro formulaci termodynamických zákonů

pro popis energetických změn v systému zavádí termodynamika různé veličiny, pro nás jsou důležité především:

celková energie systému  $E$

vnitřní energie systému  $U$

práce, kterou systém vykoná na svém okolí  $A$

práce, kterou vykoná okolí na systému  $A'$

teplo obdržené systémem od jeho okolí  $Q$

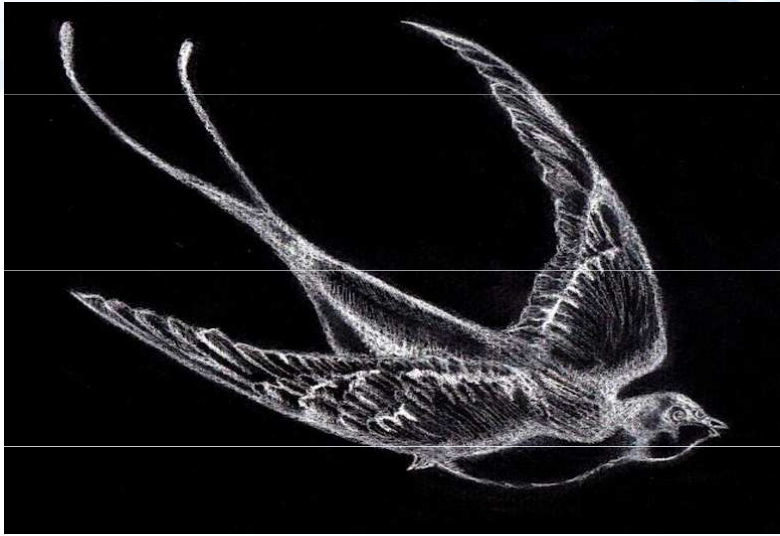
entropie systému  $S$

enthalpie systému  $H$

Gibsova energie systému  $G$



*celková energie systému  $E$* , zahrnuje všechny formy energie, které u daného systému nalézáme

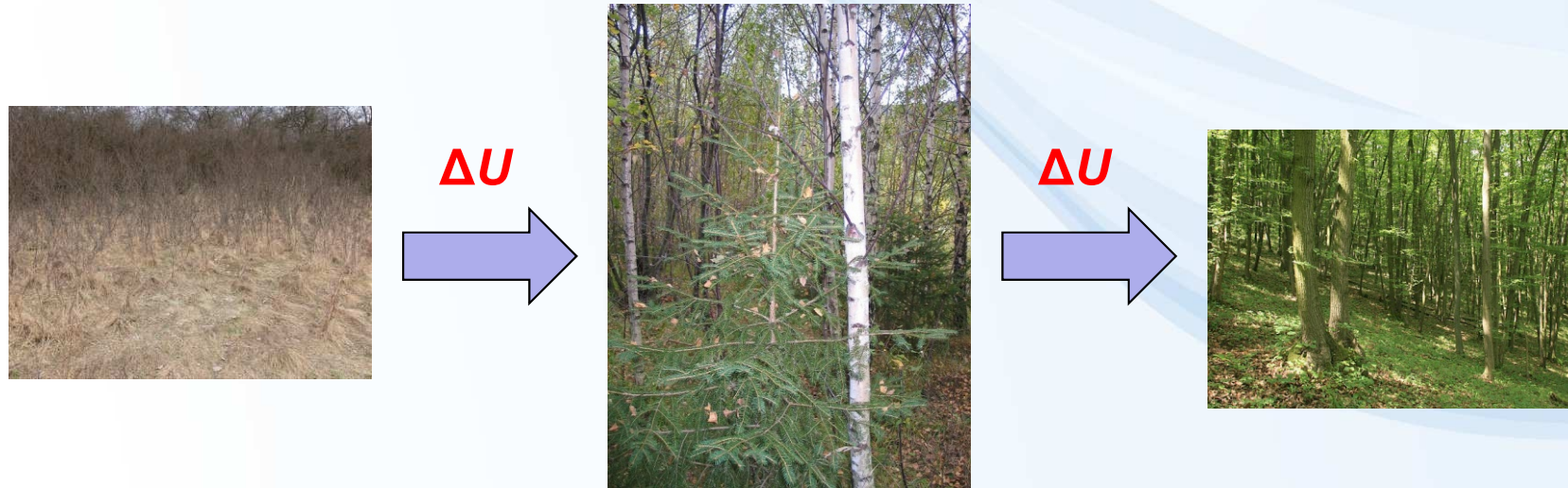


*vnitřní energie  $U$* , je extenzivní stavovou veličinou, tedy veličinou popisující stav systému

$$E = U + E_{kin} + E_{pot}$$



pokud chceme kvantitativně zkoumat vztah mezi ekosystémem (organismem) a jeho prostředím, představuje pro nás vnitřní energie důležitý bilanční nástroj



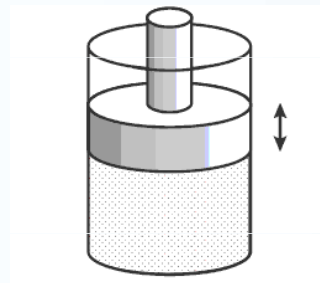
první zákon termodynamiky, nazývaný také první princip termodynamicky a zákon zachování hmoty jsou zákony bilančními

*vnitřní energie izolovaného systému je konstantní*

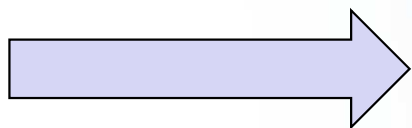


Celková energetická bilance daného systému se tedy může měnit pouze tehdy, jeli systém otevřený, což každý živý systém je.

Vnitřní energie otevřeného systému tedy může být zvýšena působením prostředí na tento systém:



*pokud má síla zvýšit vnitřní energii systému, musí působit v dynamickém módu*

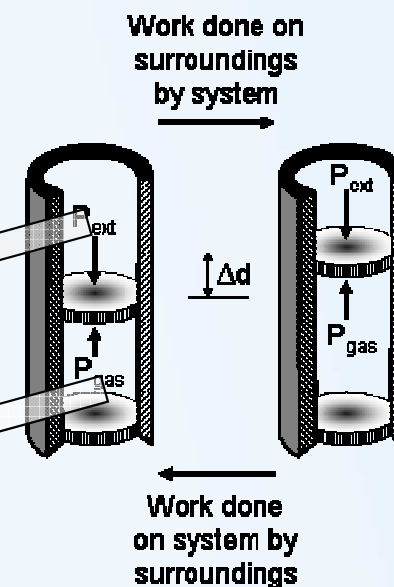


klasický příklad s pístem

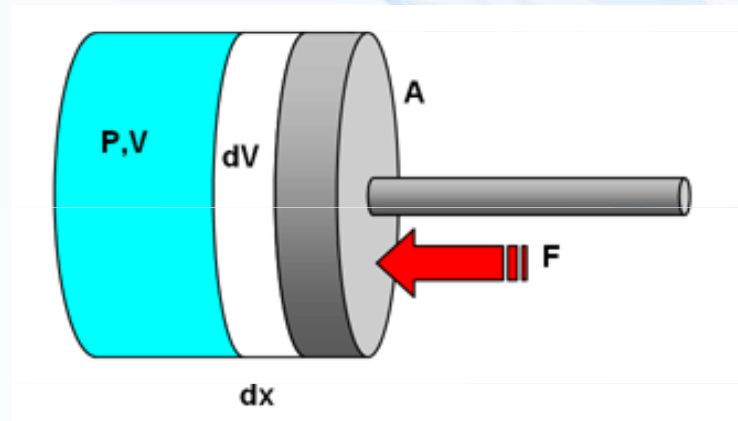
$$F = sp$$

$p$

$p'$



pokud platí  $p > p'$ , potom se píst začne posouvat, externí síla působí na systém v dynamickém módu, vnitřní energie systému  $U$  roste



síla působící v dynamickém módu koná práci:

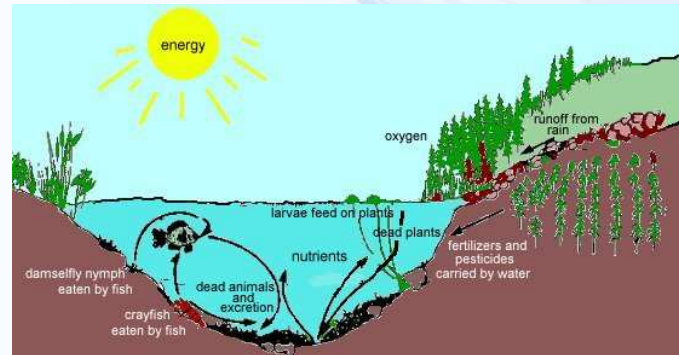
$$dA = Fdx = p.s.dx$$

to znamená, že zvýšení vnitřní energie systému se děje na základě toho, že **prostředí koná na systému práci  $dA$**





Pokud tedy prostředí vykoná na systému určitou práci  $dA$ , zvýší vnitřní energii systému, tato práce může být využita ke změně kinetické a potenciální energie systému, ke změně chemického složení systému atd.



všechny energetické výměny mezi prostředím a okolím lze vyjádřit formou práce, s výjimkou tepla  $Q$ :

$$dU = dQ + dA$$



*ovšem rovněž systém může konat práci na prostředí...*



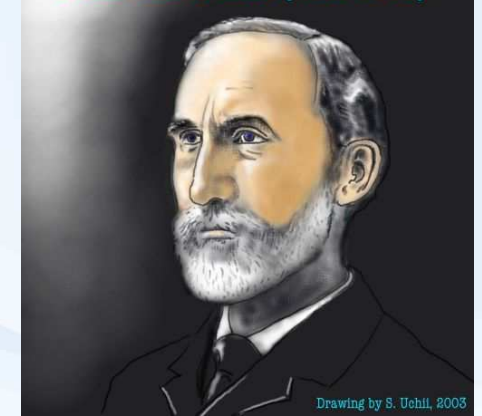
pro jednoduchost použijeme opět příklad s pístem:

$$dA = F \cdot dx = p \cdot s \cdot dx$$

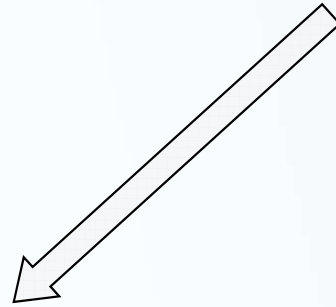
$$dA = p \cdot dV$$



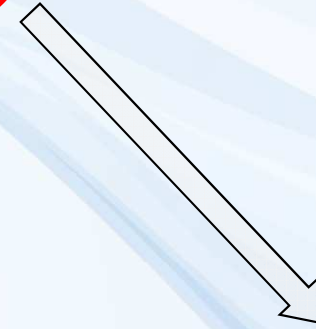
Josiah Willard Gibbs (1839-1903)



$$dA = p \, dV$$



intenzivní parametr



extenzivní parametr

tento vztah zobecnil Gibbs:

každý druh energie je možné vyjádřit jako součin  
**intenzitního** (např.  $\mu_i$  – chem. potenciál) a odpovídajícího  
**extenzivního** ( $\Delta n_i$  – přírůstek molů dané složky i) parametru



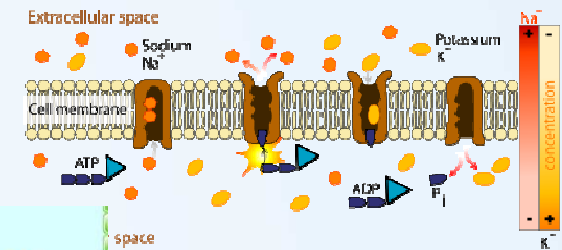
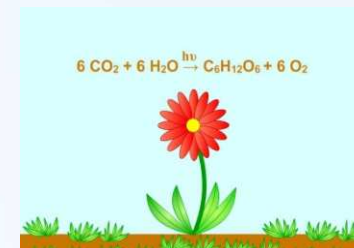
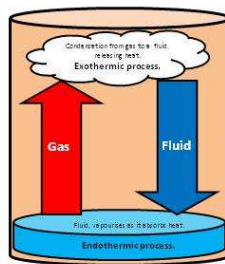
toto zobecněné tvrzení je hlavní myšlenkou slavné Gibbsovy rovnice pro změnu vnitřní energie systému, tak často používané pro energetickou bilanci fyzikálních, chemických a **biochemických dějů**

odpovídajícím extenzivním parametrem k teplotě  $T$  je entropie  $S$ , veličina, které budeme věnovat obzvláštní pozornost později, platí tedy

$$dQ = TdS$$

$dU$  = tepelná výměna + mechanická práce + chemická práce:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_m dn_m$$



pokud chceme změnit hodnotu některé intenzivní veličiny, musíme vždy změnit veličinu extenzivní, například změnit objem, náboj, počet molů, hmotnost atd.

následná změna odpovídajících intenzivních parametrů nám poté prozradí, do jaké míry jsme vlastnosti systému ovlivnili

Forma energie	Extenzivní veličina	Intenzivní veličina
teplo	entropie $S$ (J/K)	teplota $T$ (K)
expanze	objem $V$ (m <sup>3</sup> )	tlak $p$ (Pa = kg/s <sup>2</sup> m)
chemická	molarita $M$ (mol)	chemický potenciál $\mu$ (J/mol)
elektrická	náboj $Q$ (e)	napětí (V)
potenciální	hmotnost $m$ (kg)	$\frac{1}{2} v^2$ (m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )
kinetická	hmotnost $m$ (kg)	$\frac{1}{2} v^2$ (m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )



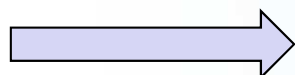
## Cesta k pochopení významu a definice *enthalpie*

pouze objemová práce a výměna tepla:

$$dU = TdS - pdV$$

pak pokud  $V = K$  (izochorický děj):

  $dU = TdS = dQ$



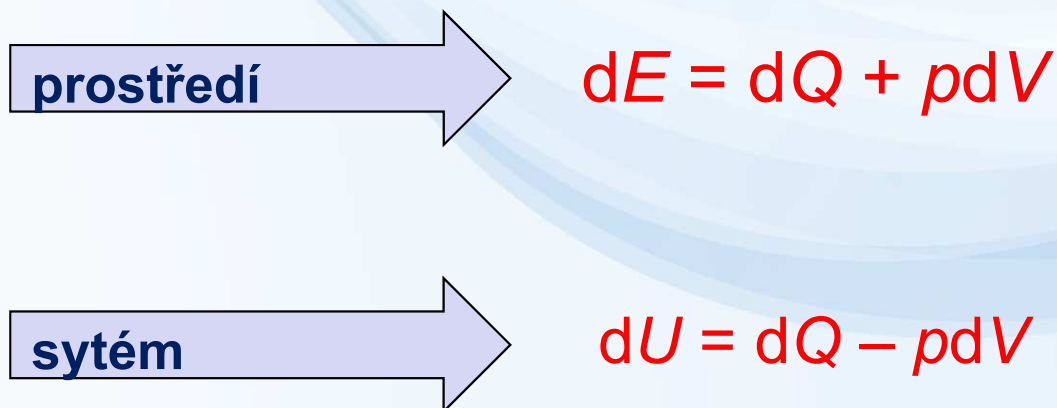
*pro systémy, ve kterých existuje výměna tepla s okolím a které konají pouze objemovou práci, je změna jejich vnitřní energie při izochorickém ději rovna odevzdanému/přijatému teple*

v přírodě však pozorujeme mnoho procesů, při kterých plyn expanduje ze systému do prostředí...



hlediska teplotní výměny mezi systémem a okolím dělíme reakce na endotermické a exotermické

výměna energie systém-prostředí:



teplo vyměněné při příslušných chemických a biochemických reakcích je relativně snadno měřitelné



...potřebovali bychom tedy veličinu, která energetické změny v systému za konstantního tlaku (zhruba, tak jako při většině dějů v přírodě) popíše pouze na základě vyměněného tepla...

$$dU = dQ - pdV \quad \longrightarrow \quad U + pV + (-pV) = Q - pV$$

**ENTHALPIE**

$$H = U + pV \quad \longleftarrow \quad U + pV = Q$$

pokud příslušná chemická reakce probíhá za konstantního tlaku, nemá případně probíhající expanze (komprese) systému vůči okolí na bilanci enthalpie vliv a tato bilance je zcela určena členem dQ:

$$dH = TdS - pdV + d(pV) \quad \longrightarrow \quad dH = dQ$$

$$dU$$





znamena to, že pokud příslušná chemická reakce probíhá za konstantního tlaku, nemá případně probíhající expanze (komprese) systému na bilanci enthalpie vliv a tato bilance je zcela určena členem  $dQ$

energetická bilance chemické reakce probíhající za konstantního tlaku a teploty je rovná rozdílu enthalpií reaktantů a produktů



proto se zavádí standardní enthalpie sloučeniny, která je definována jako teplo reakce při kterém vzniká příslušná sloučenina ze svých prvků za standardních podmínek



## Ještě jednou příklad s pístem...

práce prostředí na systému:

$$dU_{01} = dQ + dA$$

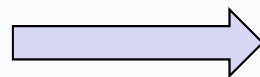
práce systému na prostředí:

$$dU_{10} = dQ' + dA'$$

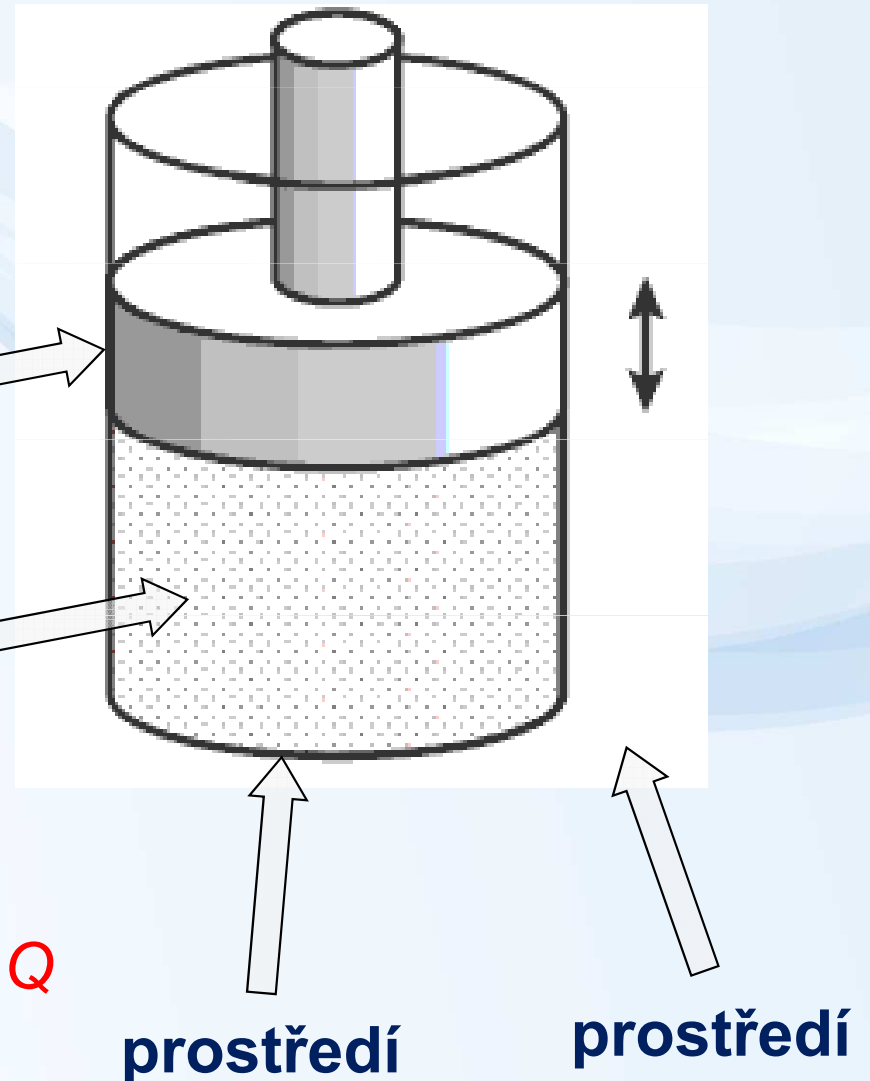
uvažujme, že  $dU_{01} = dU_{10}$

ovšem to neznamená, že platí  $dQ' = dQ$   
a  $dA = dA'$

pokud plyn posouvá pístem, dochází ke tření



ireverzibilitnost

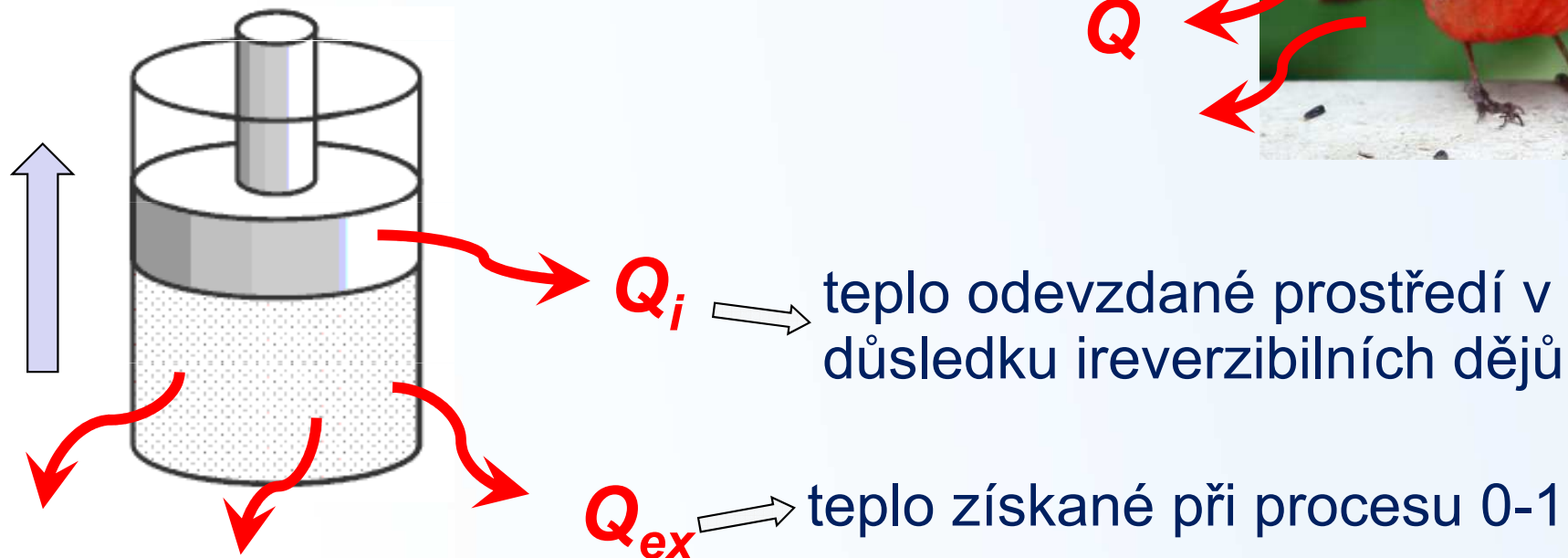


práci vykonanou systémem na prostředí můžeme vzhledem k ireverzibilitě rozepsat jako:

$$dA' = dA_u + dA_{ir}$$

člen  $dA_{ir}$  nazýváme ireverzibilní prací, tedy prací, která je znehodnocena, všechny děje v přírodě jsou nevratné, a proto například nemůžeme využívat se 100% účinností přijatou potravu

$dA_{ir}$  odpovídá „odpadnímu“ teplu, které při nevratných (ireverzibilních) procesech vždy vzniká



při nevratných prosech tedy platí:

$$dA_{ir} > 0$$

$$dA_{ir} = d_i Q$$

jelikož víme, že teplo lze vyjádřit jako  $TS$ , platí pro nevratné procesy

$$dQ = TdS > 0$$

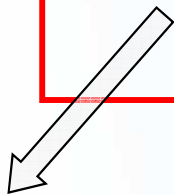
$$dS = dQ/T > 0$$

*tato rovnice je matematickou formulací druhého zákona termodynamiky*

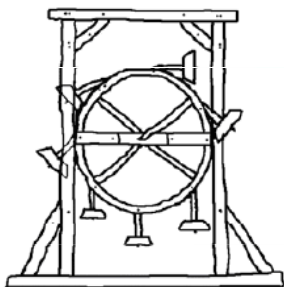
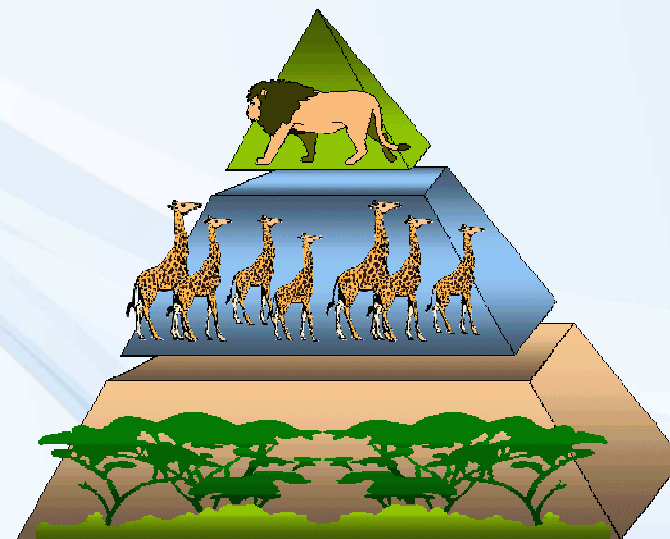
$$dS = \frac{dQ}{T} \geq 0$$



$$dS = \frac{dQ}{T} \geq 0$$



klíč k pochopení nevratnosti a  
role tepla jako formy energie



*je nemožné sestrojít stroj pracující se 100%  
účinností (perpetuum mobile 2. druhu)*

všechny děje probíhající v přírodě jsou nevratné, v přírodě  
pozorujeme něco, co bývá označováno jako šipka času



bilanci entropie *systemu* můžeme zapsat jako:

$$dS = d_iS + d_eS$$

$d_eS$  je množství entropie, které projde přes hranice systému

$d_iS$  popisuje produkci entropie uvnitř systému

dle podmínky nevratnosti platí pro všechny přírodní systémy:

$$d_iS > 0$$

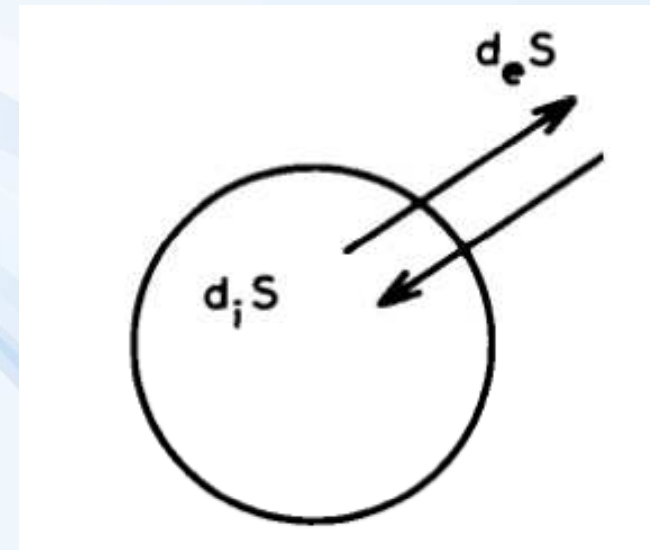
pokud je systém izolovaný platí:

$$dS = dS_i$$

pokud uvažujeme i vratné, děje, tedy děje, při kterých nedochází ke změně entropie, můžeme pro izolovaný systém psát:

$$dS \geq 0$$

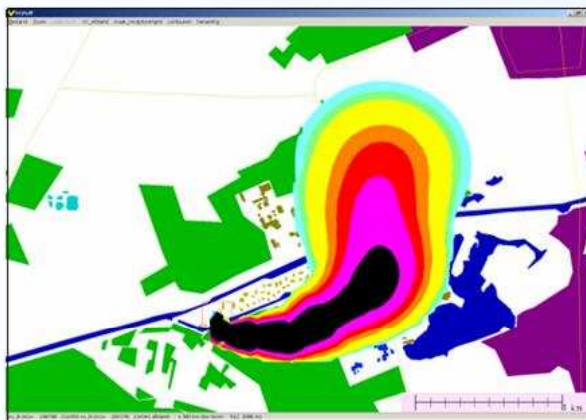
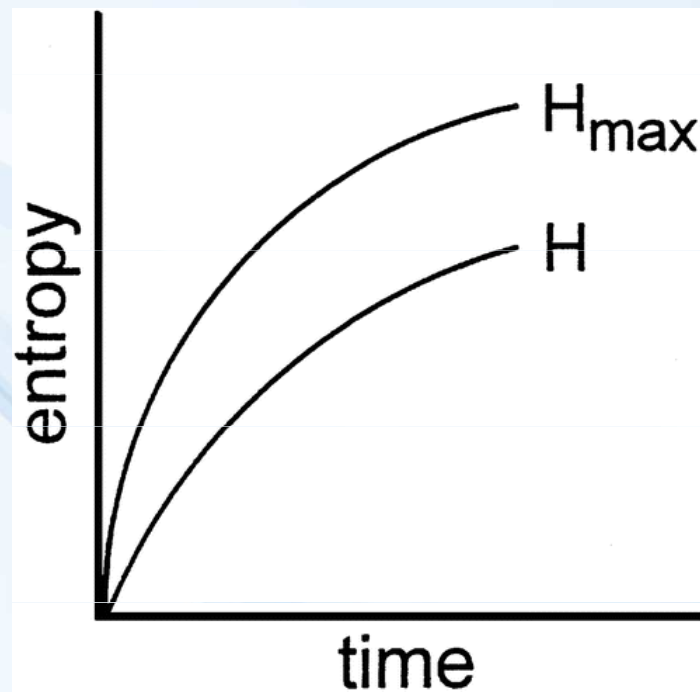
**entropie *izolovaných* systémů zůstává konstantní nebo roste**



entropie izolovaného systému tedy roste, až dosáhne maxima v rovnovážném stavu, v tomto stavu všechny procesy v systému ustávají a systém již se dále nevyvíjí

tento stav je velmi důležitý pro izolované systémy a systémy, které nemají mechanismy k tomu, aby udržovali toky mezi sebou a svým prostředím

tyto systémy podléhají tedy samovolnosti určené 2. zákonem



entropie je tedy veličina, pomocí které můžeme popsat evoluci systému



maximum entropie pro daný systém = termodynamická rovnováha

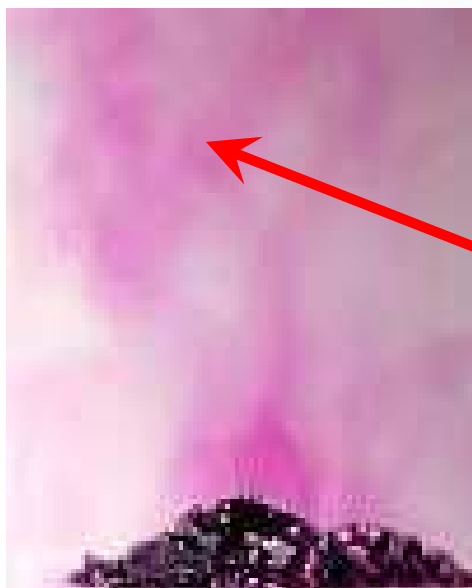
entropie ale není jen jakýmisi vyčíslením nevratné práce při ireverzibilních dějích...



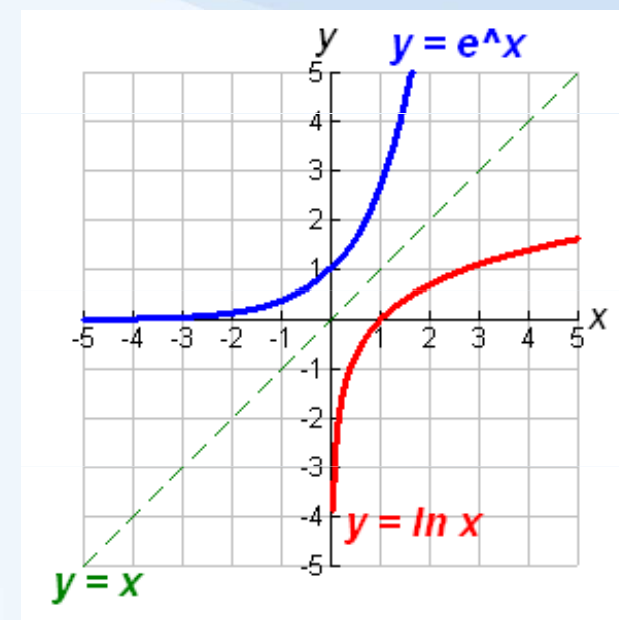


$$S = k \cdot \log W$$

tvoří most mezi termodynamikou, teorií  
pravděpodobnosti, informační teorií



v plynném skupenství  
jsou molekuly  
uspořádány náhodně,  
organizace je nižší, tento  
stav systému má větší  
pravděpodobnost  $W$



jelikož uspořádané struktury jsou mnohem méně pravděpodobné, než struktury neuspořádané, je zřejmé, že entropie vyjadřuje i míru uspořádanosti systému

system s vysokou uspořádaností, například živočich, má hodnotu entropie extrémně nízkou, po jeho smrti hodnota entropie roste, až dosáhne maxima ve stavu termodynamické rovnováhy

předešlý vztah si rozebereme později v souvislosti se vztahem entropie k informaci, informačnímu obsahu ekosystémů a biodiverzitou

ještě jednou zdůrazněme, že kritériem pro termodynamickou rovnováhu je maximální entropie a tedy vysoká míra neuspořádanosti



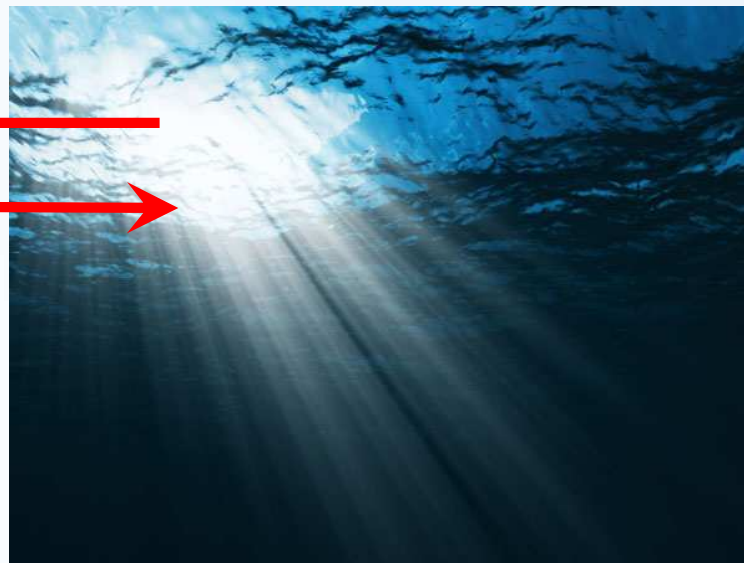
**Ale!** entropie může být kritérium pro vývoj systému jen tehdy, pokud je daný systém adiabaticky (nevyměňuje s okolím teplo) izolovaný...

$$dS = dS_i = \frac{dQ}{T}$$

pokud systém může přijímat či odevzdávat teplo, celá situace se komplikuje, jelikož jak vyplývá z předešlých vztahů obecně příjem tepla, znamená nárůst entropie, kdežto odevzdání tepla její pokles



přírodní systémy nejsou adiabaticky izolované



potřebovali bychom tedy veličinu, která bude kritériem pro vývoj systémů v přírodě, které nejsou adiabaticky izolované...

můžeme vyjít z entalpie, která je vhodná pro popis procesů za konstantního tlaku a odečíst od ní energii způsobující, že daný systém má jistou teplotu  $T$ ,

za konstantního tlaku a teploty pak můžeme psát:

$$G = H - TS$$

*tato veličina se nazývá Gibbsova volná energie*

tato veličina tedy popisuje množství entalpie, které je možno přeměnit v práci

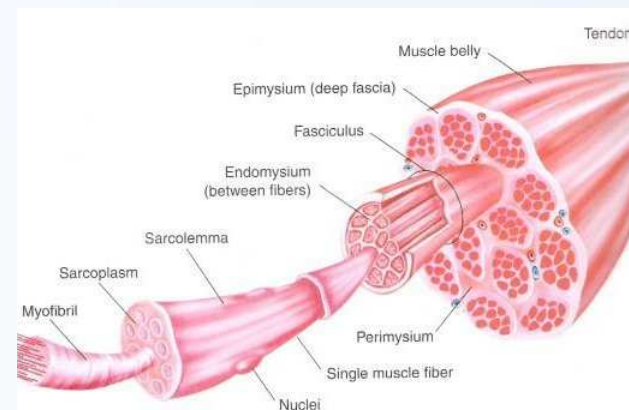
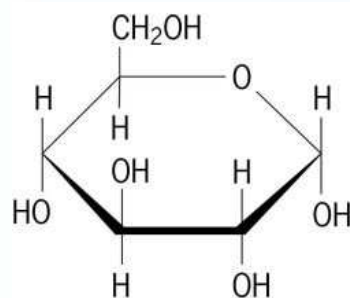
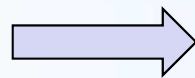


Figure 1: Muscle belly split into various component parts (from Essentials of Strength Training & Conditioning, National Strength & Conditioning Association)



*Gibbsova energie musí dosahovat v termodynamické rovnováze minima, jelikož systém již nemá žádný potenciál konat práci.*



tedy v termodynamické rovnováze je změna Gibbovy energie systému buď nulová, a nebo v systému probíhají fluktuace Gibbovy energie způsobené interakcí mezi prostředím a systémem a ty mohou být pouze kladné

$$\delta G_0 \geq 0$$




$$dG = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

evaporace transpirace **asimilace**

$$(dG)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i$$

Gibsova energie má několik synonym: volná enthalpie, Gibbsova volná energie, Gibbsův potenciál nebo Gibbsova funkce

Pro děje v přírodě, které probíhají zpravidla za konstantního tlaku a aproximativně konstantní teploty je tato funkce častým nástrojem jejich popisu.

Podobně jako definujeme standardní změnu entalpie, definujeme i standardní změnu Gibbsovy energie  $\Delta G_0$ , definovanou pro teplotu 25 st. C a podmínky, kdy koncentrace (aktivity) reaktantů a produktů jsou rovny jedné.



chemický potenciál  $\mu$ :

$$\mu = \frac{\delta G}{\delta n}$$

chemický potenciál tedy odráží energetickou míru změn při změně látkového množství jisté sloučeniny

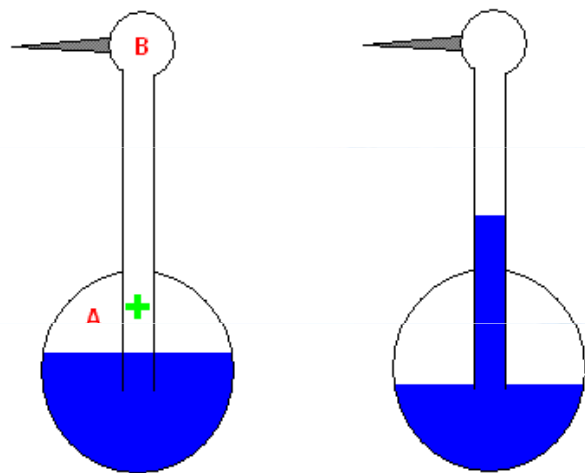
čím je chemický potenciál vyšší, tím je daná reakce energeticky bohatší

pokud uvažujeme změnu Gibbsovy energie jednoho molu chemicky čisté látky, pak je tato hodnota rovna právě hodnotě chemického potenciálu:

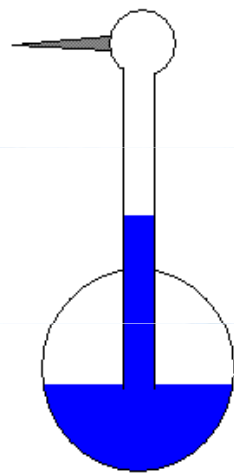
$$\mu = G_m$$



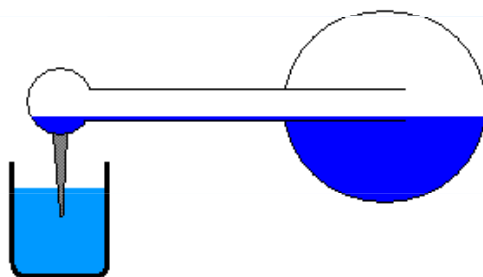




1



2



3





Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí