

# referativní články

ČESKOSLOVENSKÝ ČASOPIS PRO FYSIKU [SEKCE A] 23 (1973), 1—20

## Racionální termodynamika\*)

JAN KRATOCHVÍL

Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha

Klasická termodynamika a termodynamika nevratných procesů neposkytuje dostatečný rámec pro popis obecných disipačních dějů. Nová teorie termodynamických vlastností látek, která se zakládá na Colemanově-Nollově koncepci racionální termodynamiky z roku 1963, odstraňuje nedostatky předcházejících teorií. Hlavní rysy této teorie jsou ilustrovány na příkladech homogenních termodynamických systémů. Jako příklad nehomogenního systému je uvedena Colemanova termodynamika materiálů s vyhasínající pamětí. Je ukázáno, že Colemanovo-Nollovo pojetí termodynamiky nezavádí žádný nový fyzikální princip, nové jsou jen logické vztahy mezi termodynamickými pojmy.

### Rational thermodynamics

The framework of the classical thermodynamics and the thermodynamics of irreversible processes does not allow for a description of general dissipation phenomena. The new theory of thermodynamic behaviour of materials, based on Coleman-Noll concept of the rational thermodynamics (1963), eliminates the difficulties of the previous theories. The main features of the theory are illustrated by examples of homogeneous thermodynamic systems. Coleman thermodynamics of materials with fading memory is discussed as an example of inhomogeneous systems. It is shown that no new physical principle is introduced in Coleman-Noll thermodynamics. What is new in its concept are logical connections between thermodynamic notions.

### Obsah

1. Úvod 2
2. Potřeba nové formulace termodynamiky 3
3. Homogenní systémy 6
  - 3.1 Klasický termodynamický systém 6
  - 3.2 Termodynamický systém s disipací 9
  - 3.3 Termodynamický systém s disipací vyššího řádu 10
4. Termodynamika jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí 11
5. Závěr 17
- Literatura 19

---

\*) *Redakční poznámka:* Referát vznikl na základě příspěvku, který byl přednesen na semináři katedry teoretické fyziky *Matematicko-fyzikální fakulty University Karlovy*. Tato písemná verze byla vypracována na žádost redakce.

*Nová vědecká pravda netriumfuje tím, že přesvědčí své oponenty a otevře jim oči, ale spíše tím, že její oponenti nakonec zemřou a vyroste nová generace, která je s ní obeznámena.*

Max Planck

## 1. Úvod

Racionální termodynamika vznikla jako logický důsledek uplatnění „racionalizačních“ tendencí v teorii termodynamických vlastností látek. Tyto tendence, tak jak jsou pojímány v posledních dvaceti letech školou prof. TRUESDELLA, se vyznačují snahou úzce spojit matematické a fyzikální myšlení a budovat racionální základy fyzikálních teorií, tj. kladou důraz na jejich přísně logickou a matematicky jasnou výstavbu.

Zájem Truesdellovy školy se soustřeďuje na fenomenologické teorie, tj. teorie, které pojednávají o přímých souvislostech pozorovaných jevů, aniž se je snaží vysvětlit z částicového hlediska. Výchozí stanovisko můžeme vyjádřit Truesdellovým citátem [1]: „It is pure illusion to think that learning all about tiny things first is the path to knowledge about big things“. Věta nepopírá existenci a užitečnost částic, vyjadřuje pouze jistou skepsi nad všemocností strukturálních teorií. Fenomenologické teorie se obejdou bez předpokladu o existenci částic, přesto dokáží vztahy mezi makroskopickými jevy vyjádřit s postačující přesností.

Pokud přijmeme uvedené tvrzení o fenomenologické fyzice za správné, můžeme se pokoušet z rámce celé fyziky vydělovat soubory základních pojmů a poznatků, formulovat je jako výchozí předpoklady – axiomy – a budovat fenomenologické teorie jako nezávislé ucelené útvary. Je tak umožněn jejich axiomatický způsob výstavby, tj. z malého počtu co nejjednodušeji vyjádřených předpokladů vše ostatní odvodit čistě logickou cestou jako matematická tvrzení bez použití názoru. Odvolávat se při důkazu tvrzení na názor a přitom hranice oprávněnosti takových důkazů nevymezovat, což je ve fyzice obvyklé, to axiomatickou výstavbu zcela porušuje.

Jednota matematického a fyzikálního myšlení ve smyslu axiomatisace fyzikálních teorií není obecně fyziky uznávána. Vede je k tomu zkušenost, že dosavadní fyzikální praxe nesvědčí o úspěších axiomatisace, a rovněž pochybnosti o užitečnosti takového kroku ve fyzice. K rozptýlení obou těchto námitek a tím i k přiblížení smyslu „racionalizačních“ tendencí ve fyzice připomeňme analogii z geometrie.

Základy Euklidovské geometrie byly zformulovány 300 let př. n. l. Avšak geometrie se vypracovala ke skutečné axiomatické formulaci až po 2200 letech, když v roce 1899 HILBERT publikoval axiomatický systém Euklidovské geometrie v knize *Grundlagen der Geometrie* [2]. Hilbertova práce se stala klasickým vzorem hlavně proto, že se mu podařilo sestavit axiomatiku geometrie tak přirozeně, že její logická struktura je zcela průzračná. Jasně formulovaná axiomatika umožňuje zkoumat, kam až lze propracovat teorii, vyjdeme-li nikoli z úplné axiomatiky, nýbrž jen z některé skupiny axiomů, popř. nahradíme-li některé axiomy jinými, což je cesta ke zobecňování.

V tom spočívá také hlavní užitečnost axiomatické formulace. Zobecnováním lze předkládat přírodě alternativy. O volbě nejlepší alternativy pak musí být rozhodnuto fyzikálním pokusem.

Přirovnáme-li geometrii před Hilbertem k vývoji mechaniky kontinua před rokem 1950, pak axiomatické budování této mechaniky, na jehož rozvoji má zásluhu především Truesdellova škola, se k Hilbertově ideálu s úspěchem přibližuje. V tomto smyslu racionální termodynamika, na jejímž vzniku mají zásluhu především Coleman a Noll, znamená úspěšný krok v rozvoji obecné teorie termodynamických vlastností látek a její axiomatisace.

## 2. Potřeba nové formulace termodynamiky

V poválečné době se „racionalisační“ přístup uplatnil nejprve na poli nerelativistické mechaniky kontinua. Značný zájem o vybudování solidních, matematicky propracovaných základů tohoto oboru vzbudila především rozsáhlá práce TRUESDELLOVA *The Mechanical Foundations of Elasticity and Fluid Dynamics*, z roku 1952 [3], v níž jsou shrnuty a podrobeny kritice práce z mechaniky kontinua publikované do roku 1949. Úspěchy dosažené na tomto poli v následujícím desetiletí přehledně popsali TRUESDELL a NOLL v *Handbuch der Physik III/3* [4].

Přirozeným širším rámcem mechaniky kontinua je termomechanika, neboť mechanické změny v látkách jsou obecně tepelně závislé a většina mechanických jevů je doprovázena tepelnými efekty. Dalším důležitým krokem tedy bylo nalézt k nově formulované mechanice kontinua odpovídající termodynamický protějšek. Termodynamické teorie rozpracované do roku 1963 jej však neposkytovaly.

Od počátku úvah o termodynamických vlastnostech látek lze rozeznat dva přístupy: jednak porovnání různých rovnovážných stavů systémů, kde přechod z jednoho stavu do druhého je považován za „vratný“ nebo „quasistatický“ děj, jednak studium procesů výměny tepla a práce mezi systémy, tak jak skutečně v přírodě probíhají. Zatímco druhý přístup, který si zasluhuje název termodynamika, zůstal do nedávné doby prakticky nerozvinut, první přístup vedl k úspěšné, matematicky propracované teorii, která je podrobně probírána v převážné většině knih s titulem termodynamika, i když daleko přiléhavější název by byl termostatika.

Abychom zdůraznili rozdíl mezi oběma přístupy, uvedeme mechanickou analogii. Uvažujme hmotné ohebné lano konečné délky, upevněné v koncových bodech. Na lano působí gravitační pole. Podle kritérií statiky lano zaujme takový tvar, aby jeho těžiště bylo co nejnižší. Alternativně vyjádřeno můžeme tvrdit, že práce, odpovídající libovolné virtuální výchylce z rovnovážného tvaru, je nulová. V druhé formulaci, která je téměř ekvivalentní první, virtuální výchylka neodpovídá skutečnému pohybu. Slovo „virtuální“ naznačuje, že jsme nepřihlédli k tak důležitým faktorům skutečného pohybu, jako jsou setrvačnost, vnitřní tření a odpor vzduchu. Poněvadž jsme se zajímali o rovnováhu, nemuseli jsme uvažovat tyto faktory, pro pohyb tak důležité. V dynamice pohyb lana není virtuální proces a jevy, které je možné zanedbat a přesto dostat dokonalou teorii rovnováhy, nabývají na důležitosti.

V termostaticce zastává úlohu analogickou virtuálním posunům pojem vratných nebo quasistatických dějů, které nejsou nic jiného než označení parametrického souboru rovnovážných stavů. Poněvadž skutečné termodynamické děje téměř vždy porušují rovnováhu a jsou doprovázeny disipací, je třeba formulovat obecnější zákonitosti, než jaké vystupují v termostaticce. Od obecnějších zákonitostí požadujeme, aby platily za všech okolností, podobně jako v dynamice zákony zachování hybnosti a momentu hybnosti se vztahují na všechny jevy v dynamice, ať jsou vzdáleny od rovnováhy hodně nebo málo.

Pokus navrhnout teorii termodynamických dějů, tak jak skutečně v přírodě probíhají, lze nalézt v HADAMARDOVĚ pojednání o vlnách z roku 1903 [5]. Celková vnitřní energie  $U$  a celková entropie  $S$  konečného množství plynu  $M$  jsou pokládány za aditivní funkce, jež lze vyjádřit integrály

$$(1) \quad U = \int_M u \, dM, \quad S = \int_M s \, dM.$$

Hadamard předpokládal, že hustota vnitřní energie  $u$  a hustota entropie  $s$  jsou vázány s hustotou plynu  $\varrho$  kalorickou stavovou rovnicí

$$(2) \quad g(u, s, \varrho) = 0.$$

Poznamenal však, že správnost statické stavové rovnice (2), která je známa z termostatiky, není experimentálně ověřena pro plyny rychle se pohybující. Nicméně od dob Hadamardových se kalorické stavové rovnice (2) v dynamice plynů užívá, což má tu výhodu, že je možné využít pojmů a matematického aparátu známého z termostatiky. Předpoklad, že kalorická stavová rovnice platí i pro obecný stav plynu, bývá vyjádřen slovy: v infinitesimálním objemovém elementu plynu jsou vždy splněny podmínky rovnováhy, a to i v případě obecného nerovnovážného pohybu (princip lokální rovnováhy).

Termodynamika nerovnovážných procesů, navržená během druhé světové války a krátce po ní ECKARTEM, MEIXNEREM a PRIGOGINEM [6–8], v podstatě užívá Hadamardovy koncepce na složitější systémy. Výchozím předpokladem této teorie je existence kalorické stavové rovnice typu (2), kterou zapíšeme ve tvaru (uvažujeme pro jednoduchost systém, v němž nedochází k změnám v chemickém složení; tento systém bude též vhodný pro srovnání s příklady popisovanými v následujících dvou kapitolách)

$$(3) \quad s = s(u, v),$$

$v$  je měrný objem,  $v = 1/\varrho$ . Dále se ukazuje, že pro tlak  $p$  a teplotu  $T$  platí vztahy

$$(4) \quad p = T \frac{\partial}{\partial v} s(u, v), \quad T = \left[ \frac{\partial}{\partial u} s(u, v) \right]^{-1}.$$

Kombinujeme-li rovnice (3) a (4), dostáváme základní vztah termodynamiky nevratných procesů, zvaný Gibbsův vztah (5)

$$(5) \quad T \, ds = du + p \, dv.$$

Předpoklad lokální rovnováhy, reprezentovaný vztahem (3), je tedy výchozím tvrzením této teorie. Proto Hadamardovy pochybnosti zůstávají: platí statická stavová rovnice typu (3) i pro rychlé nerovnovážné změny systému?

Částečnou odpověď na tuto otázku poskytuje kinetická teorie plynů. Makroskopický systém můžeme nahradit molekulárním modelem, z kterého všechny makroskopické vztahy vyplynou v principu jako důsledek určitého matematického postupu. Důležitým krokem v tomto směru byla PRIGOGINOVA práce z roku 1949 [9]. Prigogine užil pro mírně zředěný monoatomický plyn Chapmanovy-Enskogovy metody. Tento postup poskytuje řadu vztahů, které lze interpretovat jako vztahy mezi makroskopickými veličinami. PRIGOGINE [9] došel k závěru, že kalorická stavová rovnice ideálního plynu vyjde jako aproximace při prvním a druhém kroku Chapmanovy-Enskogovy iterační metody, ale neplatí již při třetí iteraci.

Z Prigoginových výsledků lze dojít k dvěma závěrům. Prvním je to, že termodynamika nevratných procesů má za předpokladu o lokální rovnováze omezenou platnost<sup>1)</sup>, druhým to, že cíle – nalézt termodynamické zákonitosti s rozsahem platnosti zákonů dynamiky – dosaženo nebylo a je třeba hledat jinou cestu.

Srovnání základních předpokladů termodynamiky nevratných procesů s výsledky získanými na molekulárních modelech naznačilo, kterým směrem se při hledání cesty ubírat. Kalorickou stavovou rovnici, o kterou se termodynamika nevratných procesů opírá, bylo nutné nahradit obecnějším materiálovým vztahem. Dostatečně obecnou a přesně axiomaticky formulovanou koncepcí materiálových vztahů poskytla racionální mechanika kontinua. Na jejím základě se podařilo COLEMANOVI a NOLLOVI [13] a jejich následovníkům formulovat termodynamiku s přesností „moderní geometrie“, která vytváří jednotnou racionální teorii mechanických a termických (nyní již i některých chemických a elektromagnetických) jevů.

Racionální termodynamika vychází ze čtyř skupin předpokladů:

- A. makroskopické pozorovatelné veličiny daného systému,
- B. zákony zachování,
- C. obecné materiálové vztahy (zobecněné stavové rovnice),
- D. zákony omezující obecnost materiálových vztahů.

Výčet veličin ve skupině A udává, které ze složitého komplexu jevů vyskytujících se v přírodě budeme brát v úvahu a které zanedbáme (např. v termodynamice plynů jsou pozorovatelnými veličinami objem, tlak, teplota, vnitřní energie, entropie, výměna tepla s okolím). Tyto veličiny jsou vzájemně vázány jednak zákony zachování B, které jsou společné pro všechny uvažované jevy (v termomechanice plynů jsou to zákony zachování hybnosti, momentu hybnosti a energie, a uvažujeme-li difuzi, též zákon zachování hmoty), jednak materiálovými vztahy C, v kterých jsou abstraho-

<sup>1)</sup> Aproximační charakter principu lokální rovnováhy není ovšem jedinou námitkou vůči termodynamice nevratných procesů. Ucelenou teorii dosud tvoří jen lineární verze této termodynamiky, reprezentované např. knihou DE GROOTOVOU a MAZUROVOU [6]. Rovněž proti dalším dvěma důležitým pilířům termodynamiky nevratných procesů, Onsagerovým relacím a Curieho principu symetrie, lze vznést námitky [10–12].

vány rozdíly mezi látkami nebo skupinami látek (např. materiálové vztahy u plynů mohou vázat tlak, vnitřní energii, entropii a výměnu tepla s časovými funkcemi teploty a objemu).

Charakteristické pro racionální termodynamiku jsou axiomy D a jejich funkce v teorii. (V tomto pojednání vezmeme v úvahu jenom nejdůležitější zákonitost – princip entropie; příkladem dalších zákonitostí typu D jsou: princip nezávislosti materiálových vztahů na pozorovateli a symetrické vlastnosti látek.) V racionální termodynamice jsou výchozí materiálové vztahy C navrhovány v abstraktní formě. Axiomů D je pak využito k tomu, aby z těchto obecných závislostí byl vymezen tvar materiálových vztahů, které jsou oním důležitým zobecněním klasických kalorických stavových rovnic. Právě tato nová koncepce materiálových vztahů, vystižená axiomy skupiny C a D, umožnila překonat strnulost termodynamiky nevratných procesů způsobenou předpokladem lokální rovnováhy.

Uvedeme nyní schéma racionální metody v termodynamice. Na základě skupin předpokladů A a B je přesně vymezen pojem termodynamický děj; je definován jako množina časově závislých funkcí pozorovatelných veličin, které splňují zákony zachování B. Termodynamický děj, který vyhovuje materiálovým vztahům C, je nazýván přípustný (admissible). Požadavek D žádá, aby každý přípustný termodynamický děj splňoval princip entropie vyjádřený ve tvaru nerovnosti. Tento požadavek vede k hledanému omezení obecných materiálových vztahů C.

Pokusíme se uvedené schéma ilustrovat ve dvou úrovních. Nejdříve si povšimneme tří jednoduchých homogenních systémů. Ukážeme, že pro popis prvního z nich destičuje matematický a pojmový aparát termostatiky, druhý systém lze popsat v rámci termodynamiky nevratných procesů, třetí systém však přesahuje možnosti obou těchto teorií. Několik matematických důkazů, které jsou připojeny, má ukázat na jednoduchých příkladech myšlenkové postupy typické pro racionální termodynamiku.

Potom se budeme zabývat nehomogenním systémem. Popíšeme stručně hlavní předpoklady a závěry racionální termodynamiky tzv. jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí (simple materials with fading memory), navrženou COLEMANEM [14, 15]. Colemanovy práce [14] a [15] byly prvním rozsáhlým a systematickým pojednáním o racionální termodynamice a staly se vzorem většiny prací věnovaných tomuto oboru.

### 3. Homogenní systémy

#### 3.1. Klasický termodynamický systém

A. Předpokládejme<sup>2)</sup> že pro těleso  $K$  je definováno šest funkcí času  $t$ , jejichž hodnoty mají tuto fyzikální interpretaci<sup>3)</sup>:

<sup>2)</sup> Axiomatická povaha racionální termodynamiky nese s sebou jeden, ne snad pro každého sympatický rys, který bychom mohli označit za jistý „sklon k formalismu“; pracuje se schématem: předpoklad, definice, věta, důkaz.

<sup>3)</sup> K zavedení pojmů teplota a entropie v racionální termodynamice a jejich smyslu  $i$  v případě nerovnovážných stavů se vrátíme v závěru.

$V = V(t)$  – objem tělesa,  $P = P(t)$  – tlak,  $U = U(t)$  – vnitřní energie,  $T = T(t)$ ,  $T > 0$  – absolutní teplota,  $S = S(t)$  – entropie,  $\dot{Q} = \dot{Q}(t)$  – výměna tepla s okolím za jednotku času.

**B.** Množinu skalárních funkcí  $V$ ,  $P$ ,  $U$ ,  $T$ ,  $S$  a  $\dot{Q}$ , definovaných pro všechna  $t$ , nazveme termodynamický děj v tělese  $K$ , splňuje-li zákon zachování energie (zákony zachování hybnosti a momentu hybnosti jsou pro uvažovaný systém triviálně splněny)

$$(6) \quad \dot{U} = \dot{Q} - P\dot{V};$$

tečka nad symbolem označuje časovou derivaci.

Z definice termodynamického děje plyne, že k jeho úplnému popisu stačí udat jen pět funkcí:  $V$ ,  $P$ ,  $U$ ,  $T$  a  $S$ ; funkci  $\dot{Q}$  pak dostaneme ze vztahu (6).

**C.** Specifické vlastnosti tělesa  $K$  jsou charakterisovány třemi materiálovými funkcemi  $\tilde{F}$ ,  $\tilde{P}$  a  $\tilde{S}$ , které udávají hodnoty  $F$ ,  $P$  a  $S$ , jsou-li známy hodnoty  $V$  a  $T$ :

$$(7) \quad F = \tilde{F}(V, T),$$

$$(8) \quad P = \tilde{P}(V, T),$$

$$(9) \quad S = \tilde{S}(V, T);$$

volná energie (Helmholtzova volná energie)  $F = F(t)$  je definována vztahem  $F = U - TS$ . (Ve vzorcích (7) až (9) jsou vlnovkou odlišeny symboly funkčních vztahů od hodnot těchto funkcí, což bude užitečné v dalších úvahách.)

Tvrzení obsažené ve vzorcích (7) až (9) vyjádříme slovy: termodynamický stav tělesa  $K$  v čase  $t$  je udán hodnotami objemu a teploty v čase  $t$ .

Termodynamický děj v tělese  $K$  nazveme přípustným, vyhovuje-li pro všechna  $t$  materiálovým vztahům (7) až (9).

*Poznámka 1.* Libovolně zvolené dvojici funkcí  $V(t)$ ,  $T(t)$ , jestliže  $-\infty < t < \infty$  a  $T > 0$ , odpovídá jednoznačně určený přípustný termodynamický děj v tělese  $K$ .

*Důkaz:* Jsou-li  $V(t)$  a  $T(t)$  zadány pro všechna  $t$ , zbývající funkce udávající přípustný termodynamický děj lze jednoznačně určit ze vztahů (7) až (9). Příslušná tepelná výměna  $\dot{Q}$  pak plyne z rovnice (6).

*Dodatek:* Z poznámky 1. vyplývá, že v daném čase  $t$  můžeme libovolně a nezávisle volit nejen hodnoty funkcí  $V$  a  $T$  v tomto čase, ale i hodnoty jejich časových derivací  $\dot{V}$ ,  $\dot{T}$ , ...,  $\ddot{V}$ ,  $\ddot{T}$ , ..., a být si jisti, že vždy existuje aspoň jeden přípustný termodynamický děj, který této volbě vyhovuje. (Stačí výše v poznámce 1 nahradit  $V(t)$  a  $T(t)$  Taylorovým rozvojem.)

**D.** Každý přípustný termodynamický děj musí pro všechna  $t$  splňovat princip entropie vyjádřený nerovností

$$(10) \quad \dot{S} - \dot{Q}/T \geq 0.$$

Termodynamický děj je nazýván vratný, splňuje-li ve vztahu (10) rovnost pro všechna  $t$ ; termodynamický děj, pro který v (10) platí ostrá nerovnost, označíme za nevratný.

V bodech A–D jsme uvedli čtyři skupiny výchozích předpokladů charakterisujících jednoduchý systém. Nyní uijeme metody, kterou navrhli COLEMAN a NOLL [13], a ukážeme, jak předpoklad D omezuje předpoklady C.

Vypočteme-li z materiálových vztahů (7) časovou derivaci  $\dot{F}$ , uijeme-li definice volné energie a vztah (6) a dosadíme-li do (10), získáme nerovnost

$$(11) \quad \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial V} \dot{V} + \tilde{P}(V, T) \dot{V} + \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial T} \dot{T} + \tilde{S}(V, T) \dot{T} \leq 0.$$

V nerovnosti (11) vystupují jen čtyři veličiny:  $V$ ,  $T$ ,  $\dot{V}$  a  $\dot{T}$ . Podle dodatku k poznámce 1 můžeme v daném čase hodnoty těchto veličin zvolit libovolně a nezávisle a vždy existuje přípustný termodynamický děj, který této volbě vyhovuje. Náš předpoklad D je tedy ekvivalentní tvrzení, že nerovnost (11) musí být splněna pro všechny takové volby.

Abychom našli nutné podmínky k splnění požadavku D, všimněme si nejprve, že nerovnost (11) lze napsat ve tvaru

$$(12) \quad \left[ \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial V} + \tilde{P}(V, T) \right] \dot{V} + l(V, T, \dot{T}) \leq 0.$$

Volíme-li pro  $V$ ,  $T$  a  $\dot{T}$  určité konstantní hodnoty, funkce  $l(V, T, \dot{T})$  bude konstantou, řekněme  $a$ , a axiom D vyžaduje, aby

$$(13) \quad \left[ \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial V} + \tilde{P}(V, T) \right] \dot{V} + a \leq 0.$$

Tato nerovnost může být splněna pro libovolné  $\dot{V}$  tehdy a jen tehdy, je-li výraz v hranaté závorce nulový. Z tohoto požadavku dostáváme tedy pro všechna  $V$  a  $T$  vztah

$$(14) \quad \tilde{P}(V, T) = - \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial V}.$$

Podobně volíme-li  $V$ ,  $T$  a  $\dot{V}$  konstantní a  $\dot{T}$  libovolně měníme, nerovnost (11) je splněna tehdy, pokud pro všechna  $V$  a  $T$  platí

$$(15) \quad \tilde{S}(V, T) = - \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial T}.$$

Ukázali jsme, že výrazy (14) a (15) jsou nutnými podmínkami pro splnění předpokladu D. Jsou však i postačující, neboť z nich vyplývá rovnost ve vztahu (11), a tedy nerovnost (10) platí, pokud jsou splněny vztahy (14) a (15).



Naše výsledky můžeme shrnout do tohoto tvrzení:

**Věta 1.** Pro termodynamický systém charakterizovaný předpoklady A–D nejsou funkce, udávající materiálové vztahy, nezávislé. Volná energie je potenciálová funkce, k níž jsou tlak a entropie vázány vztahy (14) a (15). V nerovnosti (10) platí vždy rovnost, tj. všechny přípustné termodynamické děje v tělese  $K$  jsou vratné.

Náš závěr nepřekvapuje, výsledky jsou známé z učebnic termostatiky, která se převážně zabývá právě tímto typem systému. Je však zajímavé poznamenat toto: Jak existence potenciálové funkce  $\hat{F}$ , tak zjištění, že studovaný systém je ideální, tj. všechny děje v tomto systému jsou vratné (vyjádřeno slovy termostatiky: systém je vždy ve stavu termodynamické rovnováhy), jsou důsledkem velice speciální volby materiálových vztahů (7) až (9). Jak uvidíme v následujících příkladech, zobecníme-li poněkud tyto vztahy, žádné z uvedených tvrzení neplatí.

### 3.2. Termodynamický systém s disipací

Jak jsme viděli v případě klasického termodynamického systému, chování v čase  $t$  bylo určeno hodnotami objemu a teploty v čase  $t$  [rovnice (7)–(9)]. Obecně ovšem chování systému v čase  $t$  může záviset na tom, co se dělo se systémem v minulosti, tj. v časovém intervalu  $(-\infty, t)$ . V tom případě mluvíme o systému s pamětí. Jednoduchá situace nastane, ovlivňuje-li chování systému v čase  $t$  jenom nedávná minulost. Pak můžeme užít Taylorova rozvoje a vliv paměti vyjádřit přítomností časových derivací v materiálových vztazích (podrobnější rozbor viz v knize [16], str. 51).

Zobecníme proto poněkud naše předcházející předpoklady. Ponechme A, B a D beze změny, ale místo C předpokládejme obecnější materiálové vztahy:

$$(16) \quad F = \hat{F}(V, \dot{V}, T),$$

$$(17) \quad P = \hat{P}(V, \dot{V}, T),$$

$$(18) \quad S = \hat{S}(V, \dot{V}, T).$$

(Obdobně by bylo možné přidat ve vztazích (16) až (19) časovou derivaci teploty; jde nám o ilustraci metody, proto takový případ nebudeme uvažovat).

Stav systému v čase  $t$  je dán hodnotami funkcí  $V$ ,  $\dot{V}$  a  $T$  v čase  $t$ . Hodnoty veličin  $F$ ,  $P$  a  $S$  nazveme rovnovážnými, je-li ve vztazích (16) až (18)  $\dot{V} = 0$ , tj.  $F_R = \hat{F}_R(V, T) \equiv \hat{F}(V, 0, T)$ ,  $P_R = \hat{P}_R(V, T) \equiv \hat{P}(V, 0, T)$  a  $S_R = \hat{S}_R(V, T) \equiv \hat{S}(V, 0, T)$ . (Podle této definice rovnovážnosti jsme v klasickém termodynamickém systému předpokládali, že veličiny  $F$ ,  $P$  a  $S$  nabývaly pouze rovnovážných hodnot.)

Podobným způsobem jako v odstavci 3.1 můžeme zjišťovat, jaká omezení klade na vztahy (16) až (18) předpoklad D. Došli bychom k následujícímu závěru. (Důkaz věty 2 je obdobou důkazu z práce [17].).

**Věta 2.** Pro termodynamický systém charakterizovaný předpoklady A, B a D a materiálovými vztahy (16) až (18) volná energie a entropie nemohou záviset na první

časové derivaci objemu. Volná energie je potenciálovou funkcí, k níž jsou entropie a rovnovážný tlak vázány vztahy

$$(19) \quad \hat{S}(V, T) = - \frac{\partial \hat{F}(V, T)}{\partial T},$$

$$(20) \quad \hat{P}_R(V, T) = - \frac{\partial \hat{F}(V, T)}{\partial V}.$$

Volná energie však není potenciálovou funkcí pro celkový tlak  $P$ . Dodatečný tlak  $P_D$ , definovaný vztahem  $P_D = \hat{P}_D(V, \dot{V}, T) = \hat{P}(V, \dot{V}, T) - \hat{P}_R(V, T)$ , musí splňovat disipací nerovnost

$$(21) \quad \hat{P}_D(V, \dot{V}, T) \dot{V} \leq 0.$$

Podle těchto výsledků funkce volné energie již tedy neurčuje všechny termodynamické vlastnosti uvažovaného systému, tak jak tomu bylo v prvním případě. Dodatečný tlak však není zcela libovolný a musí splňovat vztah (21). Vidíme, že pro tento systém existují nevratné děje a jsou pro něj typické.

Hlavní předpoklady termodynamiky nevratných procesů však tento systém splňuje, neboť  $\dot{V}$  bylo vyloučeno z funkcí volné energie a entropie. Kombinací rovnice  $S = \hat{S}(V, T)$ , definice volné energie a vztahu  $F = \hat{F}(V, T)$  dostaneme kalorickou stavovou rovnici  $S = \hat{S}(U, V)$ , která je typem rovnice (3), platící pro celý systém. Podobně z časové derivace  $F = \hat{F}(V, T)$ , vztahů (19) a (20) a definice volné energie plyne

$$(22) \quad T \dot{S} = \dot{U} + P_R \dot{V},$$

což je Gibbsův vztah typu (5), pro náš systém zapsaný ve tvaru časových derivací.

### 3.3. Termodynamický systém s disipací vyššího řádu

Proveďme v zobecňování předcházejícího systému ještě jeden krok. Uvažujme systém, který splňuje předpoklady A, B, D a materiálové vztahy

$$(23) \quad F = \bar{F}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T),$$

$$(24) \quad P = \bar{P}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T),$$

$$(25) \quad S = \bar{S}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T).$$

Stav systému v čase  $t$  je udán hodnotami funkcí  $V, \dot{V}, \ddot{V}$  a  $T$  v čase  $t$ .

Hodnoty veličin  $F, P$  a  $S$  nazveme rovnovážnými, je-li ve vztazích (23) až (25)  $\dot{V} = 0$  a  $\ddot{V} = 0$ , tj.  $F_R = \bar{F}_R(V, T) \equiv \bar{F}_R(V, 0, 0, T)$ ,  $P_R = \bar{P}_R(V, T) \equiv \bar{P}(V, 0, 0, T)$  a  $S_R = \bar{S}_R(V, T) \equiv \bar{S}(V, 0, 0, T)$ . Omezení, která klade na materiálové vztahy (23) až (25) předpoklad D, zapíšeme do věty 3 (důkaz pro jeho rozsah neuvádíme).

**Věta 3.** Pro termodynamický systém charakterizovaný předpoklady A, B, D a materiálovými vztahy (23) až (25) volná energie a entropie nemohou záviset na druhé

časové derivaci objemu, tj.  $F = \bar{F}(V, \dot{V}, T)$ ,  $S = \bar{S}(V, \dot{V}, T)$ . Volná energie je potenciálovou funkcí v proměnné  $T$ , k níž je entropie vázána vztahem

$$(26) \quad \bar{S}(V, \dot{V}, T) = - \frac{\partial \bar{F}(V, \dot{V}, T)}{\partial T}.$$

Rovnovážná volná energie udává rovnovážný tlak vztahem

$$(27) \quad \bar{P}_R(V, T) = - \frac{\partial \bar{F}_R(V, T)}{\partial V}.$$

Disipační nerovnost má tvar

$$(28) \quad \frac{\partial \bar{F}_D(V, \dot{V}, T)}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \bar{F}_D(V, \dot{V}, T)}{\partial \dot{V}} \ddot{V} + \bar{P}_D(V, \dot{V}, \ddot{V}, T) \dot{V} \leq 0.$$

$$\bar{F}_D = \bar{F} - \bar{F}_R \quad \text{a} \quad \bar{P}_D = \bar{P} - \bar{P}_R.$$

Funkce volné energie v tomto případě ani neurčuje všechny termodynamické vlastnosti systému, ani nevede ke kalorické stavové rovnici [kombinací vztahů  $S = \bar{S}(V, \dot{V}, T)$ ,  $F = \bar{F}(V, \dot{V}, T)$  a definice volné energie dostaneme pouze  $S = \bar{S}(U, \dot{V}, V)$  a nikoliv  $S = \bar{S}(U, V)$ ]. Z časové derivace  $F = \bar{F}(V, \dot{V}, T)$ , definice volné energie a vztahů (26) a (27) plyne místo Gibbsova vztahu rovnice

$$(29) \quad T\dot{S} = \dot{U} + P_R \dot{V} - \frac{\partial \bar{F}_D}{\partial V} \dot{V} - \frac{\partial \bar{F}_D}{\partial \dot{V}} \ddot{V};$$

dodatečné členy  $-(\partial_D \bar{F}/\partial V) \dot{V} - (\partial \bar{F}_D/\partial \dot{V}) \ddot{V}$  vyjadřují vnitřní disipaci.

Na základě výsledků získaných na třech uvedených homogenních systémech můžeme dojít k tomuto závěru. Považujeme-li tři systémy za postupné aproximace systému složitějšího, lze prohlásit, že pokud je systém velice blízko rovnováhy, takže všechny časové derivace v materiálových vztazích můžeme zanedbat [případ (7)–(9)], systém vyhovuje požadavkům termostatiky. Je-li systém dostatečně blízko rovnováhy, takže stačí v materiálových vztazích brát v úvahu jen první časovou derivaci [případ (16)–(18)], kalorická stavová rovnice zůstává v platnosti. V tomto případě je možné užít termodynamiky nevratných procesů. Je-li však systém dále od rovnováhy a vyšší časové derivace nabývají na důležitosti [případ (23)–(25)], kalorická stavová rovnice neplatí a systém nelze popsat ani jednou ze dvou uvedených teorií. Tyto výsledky jsou v kvalitativním soulase se závěry PRIGOGINOVÝMI [9], které byly získány na základě kinetické teorie plynů.

#### 4. Termodynamika jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí

V předcházející kapitole jsme se zabývali pouze homogenními systémy. Obecně však termodynamické systémy nemusí toto omezení splňovat. V nehomogenním případě se pozorovatelné veličiny (předpoklad A) nevztahují k systému jako celku, ale

charakterisují termodynamický děj v jednotlivých bodech systému. Funkce, které popisují veličiny nehomogenního systému, budou záviset nejen na čase jako v předešlé kapitole, ale budou též funkcemi místa. Jako příklad termodynamiky nehomogenních systémů uvedeme COLEMANOVU teorii jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí [14, 15].

Nejprve si povšímneme pojmu „jednoduchý“ materiál. Představme si těleso, jehož body zaujímají v počátečním čase polohy  $\mathbf{X}$ . Pohyb tělesa (tj. jak jeho přemístění, tak i změnu tvaru) popíšeme vektorovou funkcí  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)$ , kde  $\mathbf{x}$  udává polohu bodu  $\mathbf{X}$  v čase  $t$ . Řekneme, že těleso je z jednoduchého materiálu, je-li jeho termodynamické chování ovlivněno jen nejjednodušším aspektem pohybu, tj. jeho prvním gradientem,

$$(30) \quad \mathbf{F}(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \mathbf{x}(\mathbf{X}, t).$$

Ve vztahu (30) je  $\mathbf{F}$  obecně nesymetrický tensor druhého řádu, nazývaný deformační gradient (též distorse). (Systémy popsané v kapitole 3 jsou speciálním typem jednoduchých materiálů, neboť u těchto systémů pohyb vystupoval jen ve tvaru  $V = V_0 \det \mathbf{F}$ , kde  $V_0$  je počáteční objem a  $\mathbf{F}$  vzhledem k homogenosti systémů nezávisí na poloze  $\mathbf{X}$ ; podobně látky popisované klasickou mechanikou kontinua jsou jednoduché materiály, neboť tensor deformace popisující jejich geometrické změny je určen symetrickou částí tensoru  $\mathbf{F}$ ).

S pojmem „paměť“ jsme se setkali již v kapitole 3; jak jsme viděli, souvisí s definicí termodynamického stavu. Přítomnost časových derivací objemu v materiálových vztazích (16) až (18) a (23) až (25) znamenala, že stav v čase  $t$  nebyl udán pouze hodnotami objemu a teploty v čase  $t$ , ale závisel též na průběhu funkce objemu v okolí  $t$ .

Nyní bude vliv paměti popsán úplněji. U jednoduchých materiálů s pamětí je stav systému v čase  $t$  v bodě  $\mathbf{X}$  dán dvojicí funkcí  $[\mathbf{F}(\mathbf{X}, \tau), T(\mathbf{X}, \tau); -\infty < \tau \leq t]$ , kterou nazveme teplotně-deformační historii v bodě  $\mathbf{X}$ . (Stručně budeme historii označovat  $[\mathbf{F}^t, T^t]$ .) Materiálové vztahy jsou potom vyjádřeny jako funkcionály této historie.

„Vyhasínající“ paměť je častým speciálním typem paměti, který souvisí s relaxačními efekty v materiálech. Jde o případ, kdy chování materiálu je silněji ovlivněno událostmi v blízké minulosti než událostmi dávno minulými; materiál „zapomíná“.<sup>4)</sup> To znamená, že u jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí je chování v čase  $t$  silně ovlivněno hodnotami funkcí  $\mathbf{F}(\mathbf{X}, \tau)$  a  $T(\mathbf{X}, \tau)$  pro  $\tau$  blízké nebo rovno  $t$  a tento vliv slábne při  $\tau \rightarrow -\infty$ . Přesné vymezení pojmu vyhasínající paměť podali COLEMAN a NOLL [18, 19]. Nebudeme se jím blíže zabývat, poněvadž vyžaduje poněkud složitější matematický aparát (užívá pojmu Hilbertových prostorů). Soustředíme se jen na kvalitativní rysy Colemanovy termodynamiky [14, 15].

<sup>4)</sup> Ovšem ne všechny látky mají tuto vlastnost, např. některé změny u plastických materiálů s časem nevyhasínají.

Čtyři skupiny předpokladů – A až D – mají pro jednoduché materiály s vyhasínající pamětí následující tvar.

**A.** Uvažujme těleso  $K$  o celkové hmotě  $M$ , jehož body budeme označovat počátečními polohami  $\mathbf{X}$ . Předpokládejme, že pro těleso  $K$  je definováno osm funkcí  $\mathbf{X}$  a  $t$ , jejichž hodnoty mají tyto významy:  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)$  – poloha bodu  $\mathbf{X}$  v čase  $t$ ,  $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{X}, t)$  – mechanické napětí (jde o Cauchyho tensor napětí [4]),  $\mathbf{b} = \mathbf{b}(\mathbf{X}, t)$  – hustota objemové síly (síla, kterou působí vnější prostředí na jednotku hmoty tělesa  $K$  v bodě  $\mathbf{X}$ , např. síla vyvolaná gravitací),  $u = u(\mathbf{X}, t)$  – hustota vnitřní energie (vnitřní energie tělesa  $K$  je dána vzorcem (1)<sub>1</sub>),  $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{X}, t)$  – tepelný tok (množství tepla, které přestoupí jednotkovou orientovanou plochou v bodě  $\mathbf{X}$  za jednotku času),  $r = r(\mathbf{X}, t)$  – hustota absorpce tepla (množství tepla dodaného z vnějšího prostředí a absorbovaného jednotkovou hmotou tělesa  $K$  v bodě  $\mathbf{X}$  za jednotku času),  $s = s(\mathbf{X}, t)$  – hustota entropie (entropie tělesa  $K$  je dána vzorcem (1)<sub>2</sub>),  $T = T(\mathbf{X}, t)$ ,  $T > 0$  – absolutní teplota.

**B.** Množinu funkcí  $\mathbf{x}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $u$ ,  $\mathbf{q}$ ,  $r$ ,  $s$  a  $T$ , definovaných pro všechny body tělesa  $K$  a pro všechna  $t$ , nazveme termodynamický děj v tělese  $K$  tehdy a jen tehdy, splňuje-li tyto zákony zachování:

zákon zachování hybnosti –

$$(31) \quad \varrho \ddot{\mathbf{x}} - \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = \varrho \mathbf{b},$$

kde  $\varrho$  je hustota tělesa  $K$  v bodě  $\mathbf{X}$  v čase  $t$ ;

zákon zachování momentu hybnosti –

$$(32) \quad \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T,$$

kde  $\boldsymbol{\sigma}^T$  je tensor transponovaný k tensoru  $\boldsymbol{\sigma}$  (vztah (32) vyžaduje, aby  $\boldsymbol{\sigma}$  byl symetrický tensor);

zákon zachování energie –

$$(33) \quad \varrho u - \operatorname{Sp}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{L}) + \operatorname{div} \mathbf{q} = \varrho r,$$

kde  $\mathbf{L} = \operatorname{grad} \dot{\mathbf{x}}$  a  $\operatorname{Sp}$  značí stopu součinu tensorů  $\boldsymbol{\sigma}$  a  $\mathbf{L}$ .

Z definice termodynamického děje plyne, že k jeho úplnému popisu stačí udat šest funkcí:  $\mathbf{x}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}$ ,  $u$ ,  $\mathbf{q}$ ,  $s$  a  $T$ . Zbývající dvě funkce  $\mathbf{b}$  a  $r$  jsou určeny vztahy (31) a (33).

**C.** Předpokládejme, že materiál tělesa  $K$  je jednoduchý materiál s vyhasínající pamětí. V takovém případě je materiál v bodě  $\mathbf{X}$  charakterisován čtyřmi materiálovými funkcionaly  $\mathcal{F}$ ,  $\mathcal{S}$ ,  $\mathcal{T}$  a  $\mathcal{Q}$ , které udávají veličiny  $f$ ,  $s$ ,  $\boldsymbol{\sigma}$  a  $\mathbf{q}$ , je-li známa historie  $[\mathbf{F}^t, T^t]$  v bodě  $\mathbf{X}$ , tj.

$$(34) \quad f = \mathcal{F}(\mathbf{F}^t, T^t),$$

$$(35) \quad s = \mathcal{S}(\mathbf{F}^t, T^t),$$

$$(36) \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathcal{T}(\mathbf{F}^t, T^t),$$

$$(37) \quad \mathbf{q} = \mathcal{Q}(\mathbf{F}^t, T^t).$$

Ve vztahu (34)  $f = f(\mathbf{X}, t)$  představuje hustotu volné energie definovanou vztahem  $f = u - Ts$ . O funkcích  $\mathcal{F}$ ,  $\mathcal{S}$ ,  $\mathcal{T}$  a  $\mathcal{Q}$  předpokládáme, že splňují Colemanův-Nollův princip vyhasínající paměti [14]<sup>5</sup>).

Termodynamický děj nazveme přípustným v tělese  $K$ , vyhovuje-li materiálovým vztahům (34) až (37) pro všechna  $\mathbf{X}$  v  $K$  a všechna  $t$ .

**D.** Pro každé  $t$  a všechny body  $\mathbf{X}$  v tělese  $K$  musí každý přípustný termodynamický děj splňovat princip entropie vyjádřený nerovností

$$(38) \quad \rho \dot{s} - [\rho r/T - \operatorname{div}(\mathbf{q}/T)] \geq 0.$$

Vztah (38), nazývaný v racionální termodynamice Clausiusova-Duhemova nerovnost [20], je analogií nerovnosti (10), upravenou pro nehomogenní systémy. V Clausiusově-Duhemově nerovnosti oba členy v hranaté závorce vystupují místo  $\dot{Q}/T$  v nerovnosti (10);  $\rho r/T$  je přírůstek entropie za jednotku času způsobený absorpcí záření a  $\operatorname{div}(\mathbf{q}/T)$  je entropie odpovídající tepelnému toku  $\mathbf{q}$ . Nerovnosti (38) a (10) nejsou však ekvivalentní. Clausiusova-Duhemova nerovnost je požadavek silnější, neboť z nerovnosti (38) plyne (10), ale nikoliv naopak.

Podobně jako v předcházejících příkladech lze Colemanovým-Nollovým postupem nalézt nutná a dostačující omezení materiálových vztahů C, která vyplývají z požadavku D. U jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí vede tento postup k úvahám poněkud rozsáhlejšími. Shrňme proto do čtyř bodů jen základní Colemanovy výsledky [14, 15].

**I.** Funkcionály udávající materiálové vztahy (34) až (37) nejsou nezávislé. Hustota volné energie je potenciálem v zobecněném smyslu, k němuž jsou mechanické napětí  $\boldsymbol{\sigma}$  a hustota entropie  $s$  vázány vztahy

$$(39) \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathcal{T}(\mathbf{F}', T') = \rho \mathbf{F} \left[ \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}\mathbf{F}} \mathcal{F}(\mathbf{F}', T') \right]^T,$$

$$(40) \quad s = \mathcal{S}(\mathbf{F}', T') = - \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}T} \mathcal{F}(\mathbf{F}', T').$$

Operátory  $\mathcal{D}/\mathcal{D}\mathbf{F}$  a  $\mathcal{D}/\mathcal{D}T$  představují derivace vzhledem k hodnotám funkcí  $\mathbf{F}$  a  $T$  v čase  $t$ , pokud ostatní historii v otevřeném intervalu  $-\infty < \tau < t$  neměníme. Fyzikálně řečeno, tyto operátory zjišťují chování funkcionálu volné energie při náhlé změně deformačního gradientu  $\mathbf{F}$  nebo teploty  $T$  v čase  $t$  (podrobněji viz [15]).

Jestliže funkcionál  $\mathcal{F}$  je redukován na pouhou funkční závislost  $f = f(\mathbf{F}, T)$ , vztahy (39) a (40) přecházejí ve známé termostatické vztahy, které jsou nehomogenní obdobou (14) a (15).

<sup>5</sup>) Coleman v pojednáních [14] a [15] vyšel z poněkud obecnějších materiálových vztahů: kromě historie  $[\mathbf{F}', T']$  předpokládal ještě závislost na grad  $T$ . Tuto závislost pro zjednodušení vynecháváme. Materiál popsaný vztahy (34) až (37) však tím ztrácí důležitou fyzikální vlastnost: z rovnice (37) plyne, že tepelný tok nezávisí na gradientu teploty.

2. Nechť symbol  $\delta\mathcal{G}(\dots|I)$  představuje první Frechetův diferenciál funkcionálu  $\mathcal{G}$ , který odpovídá přírůstku  $I$ , a položme

$$(41) \quad v = -\frac{1}{T} \delta\mathcal{F}(\mathbf{F}', T' | \dot{\mathbf{F}}', \dot{T}').$$

Fysikální smysl Frechetova diferenciálu je v tom, že výraz  $-Tv$  představuje rychlost přírůstku hustoty volné energie, jestliže funkce  $\dot{\mathbf{F}}$  a  $\dot{T}$  skokem nabývají v čase  $t$  nulových hodnot, přičemž historie kromě událostí v čase  $t$  zůstává nezměněna, tj. Frechetův diferenciál představuje chování funkcionálu volné energie, když děj v čase  $t$  prudce zastavíme.

Užitím vztahu (41) při výpočtu časové derivace hustoty volné energie, z definice hustoty volné energie a z výrazů (39) a (40) dostaneme

$$(42) \quad T\dot{s} = \dot{u} - \varrho^{-1}Sp(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{L}) + Tv.$$

Gibbsův vztah (5) plyne z (42) jedině, je-li  $v = 0$  (člen  $-\varrho^{-1}Sp(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{L})$  přechází ve tvar  $pv$ , je-li dostačující charakteristikou deformace systému měrný objem  $v = v_0 \det \mathbf{F}$ );  $v$  hraje úlohu vnitřní disipace (srovnej výraz (29)). COLEMAN [14] ukázal že vždy musí platit

$$(43) \quad v \geq 0.$$

3. Z Colemanových úvah plyne relace

$$(44) \quad \mathbf{q} \cdot \text{grad } T \geq -\varrho T^2 v.$$

4. Coleman ve svém pojednání [14, 15] také vyšetřoval, kdy v rámci jeho teorie platí kalorická stavová rovnice, jejíž existence je výchozím předpokladem termodynamiky nevratných procesů. Její platnost zjistil ve čtyřech případech.

a) Pro materiály, jejichž chování není ovlivněno historií, takže v jejich materiálových vztazích funkcionály přecházejí ve funkce (o tomto případě jsme se již zmínili v posledním odstavci k prvému Colemanově výsledku).

b) Pro všechny jednoduché materiály s vyhasínající pamětí, pokud jsou ve stavu termodynamické rovnováhy.

Kromě triviálních případů a) a b) existuje kalorická stavová rovnice pro všechny jednoduché materiály s vyhasínající pamětí:

c) v limitě nekonečně pomalých dějů (zpomalování termodynamického děje pro danou historii  $[\mathbf{F}', T']$  se matematicky vyjádří tím, že funkcím  $\mathbf{F}(\mathbf{X}, \tau)$  a  $T(\mathbf{X}, \tau)$  je rovnoměrně roztahována časová osa  $\tau$ ; jde o přesné matematické vyjádření obvykle blíže nedefinovaných rčení „quasistatický“ nebo „blízký rovnováze“);

d) v limitě nekonečně rychlých dějů (při tomto ději se skokem mění hodnoty  $\mathbf{F}(\mathbf{X}, \tau)$  a  $T(\mathbf{X}, \tau)$  v čase  $\tau = t$  a ponechává se beze změny jejich průběh v intervalu  $-\infty < \tau < t$ ).

Typickým materiálem, jehož chování je popsáno Colemanovou termodynamikou jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí, je sklo. Je-li vystaveno dostatečně pomalým změnám, dosahuje stavů blízkých rovnováze a má vlastnosti kapaliny, která vyhovuje zákonům klasické hydrodynamiky. Při náhlých změnách se sklo chová jako isotropaní elastický materiál, jehož elastické konstanty však závisí na jeho předchozí tepelně-deformační historii. V obou limitních případech sklo splňuje kalorickou stavovou rovnici, ale výrazy pro hustotu vnitřní energie, která v této rovnici vystupuje, jsou pro rychlé a pomalé děje kvalitativně odlišné a kromě toho jsou ovlivněny předchozí historií skla.

COLEMANOVA-NOLLOVA myšlenka [13], která našla své plné uplatnění v Colemanově pojednání o termodynamice jednoduchých materiálů s vyhasínající pamětí [14, 15], byla v následujících letech značně rozpracována, zobecněna a aplikována v řadě oborů.

O zobecnění a propracování axiomatiky se zasloužili hlavně COLEMAN, MIZEL, GURTIN a WILLIAMS [21–27]. Termodynamika materiálů s pamětí [28], která byla formulována na základě jejich prací, není již omezena původním Colemanovým předpokladem, že materiály jsou jednoduché a jejich paměť vyhasíná. Racionální termodynamiku s vnitřními parametry navrhli COLEMAN a GURTIN [29]. Colemanova-Nollova pojetí bylo též užito v relativistické termodynamice [30, 31].

První rozsáhlé uplatnění našla racionální termodynamika v teorii vln. (Tato teorie je dodnes intenzivně rozpracovávána, viz kapitolu 4 v [10] a např. [35].) V sérii prací [32, 33] COLEMAN a GURTIN užili COLEMANOVÝCH výsledků [14, 15] v teorii šíření vln v materiálech s pamětí (pojmu vlna je užito ve smyslu šíření singulární plochy prostředím). Autorům se podařilo rozšířit teorii šíření singulárních ploch (referát o této klasické disciplíně viz např. v [34]) na případ nelineárních materiálů, u kterých existuje disipace. Zajímavý výsledek je např. určení tzv. kritické amplitudy.

Podle klasické lineární akustiky se rovinná vlna šíří prostředím s neměnicí se amplitudou. Z praxe ovšem víme, že slabý zvuk časem zaniká, kdežto silný se může šířením zesilovat. V klasických akustických pojednáních jsou tyto dva jevy studovány odděleně. Podle teorie, která bere v úvahu lineární disipaci, všechny zvuky během šíření vyhasínají. Na druhé straně nelineární dynamika plynů, která nebere v úvahu disipaci, dovede zdůvodnit zesilování vlny při šíření. Racionální termodynamika vln bere v úvahu jak disipaci, tak i jevy nelineární. Na jejím základě lze určit kritickou amplitudu. Rovinná vlna s amplitudou menší, než je kritická, vyhasíná, neboť disipace převažuje, u amplitud větších než kritická vlna po čase exploduje, neboť efekt nelineárního zesilování převládne.

Obdobných úspěchů bylo dosaženo v nedávné době i v jiných oborech. Zásahu na vypracování racionální teorie difuze má především BOWEN [36], MÜLLER [37], DORIA [38] (viz též kapitolu 5 v [10]). Nový termodynamický přístup se též uplatňuje v teorii chemických reakcí [39–41] (viz též kapitolu 6 v [10]) a při popisu viskoplastických materiálů [42–45]. Pokus rozšířit racionální termodynamiku na elektromagnetické jevy je popsán v nedávných pracích COLEMANOVÝCH a DILLOVÉ [46, 47] a Mc CARTHYHO [48].



TRUESDELL napsal dva krátké přehledné články o racionální termodynamice: „Thermodynamics of deformation“ [49] a „Thermodynamics for beginners“ [50]. Novému pojetí termodynamiky věnuje též jednu kapitolu knihy [51] a část svého příspěvku v knize „Topics in nonlinear physics“ [1]. Knižně je racionální termodynamika zpracována jen v publikaci „Rational thermodynamics“ od TRUESDELLA [10]. Pro její polemickou formu není ovšem možné tuto knihu pokládat za učebnici. Čtenář se v ní totiž nejen poučí o racionální termodynamice, ale může získat praxi i v květnatém způsobu, jak potírat své ideové odpůrce (viz kapitolu 7 v [10]).<sup>6)</sup>

Pozoruhodné je, že racionální termodynamika nenalezla dosud všeobecného uznání mezi fysiky (daleko početnější okruh příznivců má v oboru mechaniky). Ovšem její seriosní kritiku nenalezneme; v ostatní termodynamické literatuře není její existence brána v úvahu. Podle mého názoru příčinou není, že by racionální termodynamika nepřinášela hlubší a obecnější pohled na termodynamické vlastnosti látek, ale jejímu rozšíření vadí spíše netradiční přístup a silná závislost na poměrně složitém matematickém aparátu. Rovněž její aplikace na obory, které jsou poněkud bližší k současným hlavním zájmům fysiků, pocházejí až ze zcela nedávné doby.

## 5. Závěr

Teplota, entropie a ostatní pozorovatelné veličiny vystupují v racionální termodynamice jako primitivní, tj. blíže nedefinované pojmy. Definice těchto pojmů se stávají důležitějšími až při aplikaci teorie a při srovnání jejich výsledků s experimenty. Matematická teorie, za kterou je racionální termodynamika považována, se však bez těchto definic obejde. Důležité pro ni je jen matematický charakter veličin (tj. zda běží o skaláry, vektory, tenzory) a jejich omezení dalšími předpoklady.

Povšimněme si proto poněkud blíže pojmu teplota. V termostaticce se obvykle považuje za primitivní (tj. přímo získaný ze zkušenosti) pojem rovnováhy. Na jeho základě je pak definována teplota. Tato teplota má ovšem smysl jen tehdy je-li systém v rovnováze. Postup zvolený v racionální termodynamice je pozměněn. Za primitivní je pokládán pojem teploty vyjadřující naši zkušenost, že tělesa mohou být různě teplá (podobně jako mohou být např. různě dlouhá) a pojem rovnovážných hodnot veličin nebo význam slov „blízký rovnováze“ jsou pojmy definované (viz definice rovnovážných hodnot následující za rovnicemi (16) až (18) a (23) až (25) a poznámku k případu c) čtvrtého Colemanova výsledku). *Ovšem není to nutný postup. Jak ukázali GURTIN a WILLIAMS [24], v racionální termodynamice lze definovat teplotu na základě jiných primitivních pojmů, jako je výměna tepla a entropie a jistých požadavků regularity. (Alternativní způsob definice teploty a důkaz její existence i mimo rovnováhu podal MÜLLER [52].) Navíc GURTIN a WILLIAMS ukázali [24], vedení požadavkem symetrie, že může mít smysl zavést v tělese dvě teploty; kontaktní teplotu a těle-*

<sup>6)</sup> Uvedené literární odkazy zdaleka nepředstavují úplný přehled prací o racionální termodynamice; mají sloužit zájemcům jen jako hlavní záchytné body.

sovou teplotu. Zhruba řečeno, kontaktní teplota odpovídá přenosu tepla vedením a tělesová teplota souvisí se zářením. Obecně tyto dvě teploty nemusí být stejné.

Pokud se týče smyslu pojmu teplota i mimo termodynamickou rovnováhu, poznamenejme ještě toto. Teplota je měřena za různých extrémních podmínek, např. její průběh v rázové vlně vyvolané výbuchem, v pracovním cyklu výbušného motoru aj. V těchto případech nejde o situace, které by bylo možné nazvat rovnovážné nebo blízké rovnováze, tak jak by to vyžadovala termostatická definice teploty. Teplotní funkce  $T(t)$  nebo  $T(\mathbf{X}, t)$  vystupující v racionální termodynamice jsou považovány za veličiny, které by měly reprezentovat číselné údaje označované názvem teplota, jež byly získány i za těchto extrémních situací.

Rovněž pojmu entropie lze přisoudit smysl mimo rovnováhu (viz kapitolu 1 v [10]). Z energetické bilance (6) lze usoudit, k jakému výkonu  $P\dot{V}$  a jaké změně vnitřní energie  $\dot{U}$  vede výměna tepla s okolím  $\dot{Q}$ . Zkušenost však ukázala, že nemůžeme měnit teplo v práci a vnitřní energii libovolně rychle. Existuje pro každý systém při dané teplotě  $T$  charakteristická limitní hodnota  $L$ , kterou nelze překročit, tj.

$$(45) \quad \dot{U} + P\dot{V} \leq L.$$

Entropii je pak možno definovat (až na aditivní konstantu) bez zřetele na rovnováhu vztahem  $\dot{S} = L/T$ , tj.

$$(46) \quad S(t, t_0) \equiv \int_{t_0}^t \frac{L}{T} dt.$$

Existují však pochybnosti, zda přepis principu entropie (45) na tvar nerovnosti (10) (u nehomogenních systémů jde o nerovnost (38)) vede k dostatečně obecnému popisu nevratných dějů. K obecnému principu entropie (45) je totiž v nerovnosti (10) [a podobně i v (38)] přidán předpoklad, že tok entropie je roven výměně tepla s okolím za jednotku času, dělené absolutní teplotou, tedy poznatek převzatý z termostatik<sup>7)</sup>.

Pro toto tvrzení není ovšem obecného důkazu. Spíše je zde sledována osvědčená cesta fyzikálních teorií: na základě omezeného souboru pozorovaných jevů je podán návrh na určitou zákonitost. Ptáme se, zda tato zákonitost, zbavena základny, z níž byla odvozena, má širší platnost, tj. zda vysvětlí další jevy a některé nové předpovědi. Navržený princip entropie skutečně vedl k uspokojivým výsledkům v řadě speciálních případů nevratnosti. Všeobecnou platnost však nemá. Jak ukazuje teorie difuze a chemických reakcí, je třeba v nerovnosti (38) předpoklad  $\dot{S}_e = \dot{Q}/T$  doplnit [37], popř. pozměnit [52]. Pozoruhodné je též, že entropická nerovnost, kterou lze získat z kinetické teorie plynů [10], není totožná s Clausiusovou-Duhemovou nerovností (38).

Z předcházejícího výkladu je patrné, že racionální termodynamiku není možné

<sup>7)</sup> Připomeňme, že  $\dot{S} = \dot{S}_e + \dot{S}_i$ , kde  $\dot{S}_e$  je výměna entropie s okolím za jednotku času a  $\dot{S}_i$  je produkce entropie za jednotku času. Předpokládáme-li  $\dot{S}_e = \dot{Q}/T$ , potom ze vztahů (6) a (45) plyne princip entropie ve tvaru  $\dot{S}_i \geq 0$ .

považovat za definitivně formulovanou teorii. Spíše se podobá matematické stavebnici, kde pravidla hry jsou stanovena, ale stavební prvky (tj. předpoklady) můžeme měnit. Tímto způsobem lze vytvářet alternativy, zkoumat jejich logické důsledky, porovnávat je s výsledky pozorování a tak v duchu hilbertovské tradice hledat nejvěrnější zobrazení přírodních dějů.

Děkuji dr. V. Dvořákovi, CSc., dr. V. Janovcovi, CSc. a dr. F. Kroupovi, DrSc., z *Fyzikálního ústavu ČSAV*, dr. K. Miškovi, CSc., dr. V. Roskovcovi, CSc., z *Ústavu fyziky pevných látek ČSAV* a doc. dr. J. Kvasnicovi, CSc., z *Matematicko-fyzikální fakulty University Karlovy* za cenné připomínky při přípravě tohoto článku.

#### Literatura

- [1] TRUESDELL C. *ve sborníku* Topics in nonlinear physics. (Vyd. N. J. Zabusky ) Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1968.
- [2] HILBERT A.: Grundlagen der Geometrie. (7. přepracované vydání) B. G. Teubner, Leipzig--Berlin 1930.
- [3] TRUESDELL C.: J. Rational Mech. Anal. **1** (1952), 125.
- [4] TRUESDELL C., NOLL W. *v* Handbuch der Physik III./3. (Vyd. S. Flügge.) Springer-Verlag, Berlin--Heidelberg--New York 1965.
- [5] HADAMARD J.: Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique. Hermann, Paris 1903.
- [6] DE GROOT S. R., MAZUR P.: Non-equilibrium thermodynamics. North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1962.
- [7] GYARMATI I.: Non-equilibrium thermodynamics. (Anglický překlad maďarského originálu z r. 1967.) Springer-Verlag, Berlin--Heidelberg--New York 1970.
- [8] PRIGOGINE I.: Thermodynamics of irreversible processes. Interscience Publishers, New York--London--Sydney 1967.
- [9] PRIGOGINE I.: Physica **15** (1949), 272.
- [10] TRUESDELL C.: Rational thermodynamics. Mc Graw-Hill Book Comp., New York 1969.
- [11] DAY W. A.: Arch. Rational Mech. Anal. **40** (1971), 155.
- [12] MÜLLER I.: Arch. Rational Mech. Anal. **41** (1971), 319.
- [13] COLEMAN B. D., NOLL W.: Arch. Rational Mech. Anal. **13** (1963), 167.
- [14] COLEMAN B. D.: Arch. Rational Mech. Anal. **17** (1964), 1.
- [15] COLEMAN B. D.: Arch. Rational Mech. Anal. **17** (1964), 230.
- [16] KVASNICA J.: Termodynamika. SNTL a SVTL, Praha 1965.
- [17] COLEMAN B. D., MIZEL V. J.: J. Chem. Phys. **40** (1964), 1116.
- [18] COLEMAN B. D., NOLL W.: Arch. Rational Mech. Anal. **6** (1960), 355.
- [19] COLEMAN B. D., NOLL W.: Rev. Modern Phys. **33** (1961), 239.
- [20] TRUESDELL C., TOUPIN R. A. *v* Handbuch der Physik III/1, 258. (Vyd. S. Flügge.) Springer-Verlag, Berlin--Göttingen--Heidelberg 1960.
- [21] COLEMAN B. D., MIZEL V. J.: Arch. Rational Mech. Anal. **27** (1967), 255.
- [22] COLEMAN B. D., MIZEL V. J.: Arch. Rational Mech. Anal. **29** (1968), 105.
- [23] GURTIN M. E.: Arch. Rational Mech. Anal. **28** (1968), 40.
- [24] GURTIN M. E., WILLIAMS W. O.: Arch. Rational Mech. Anal. **26** (1967), 83.
- [25] WILLIAMS W. O.: Arch. Rational Mech. Anal. **36** (1970), 270.
- [26] GURTIN M. E., WILLIAMS W. O.: Arch. Rational Mech. Anal. **42** (1971), 77.
- [27] WILLIAMS W. O.: Arch. Rational Mech. Anal. **42** (1971), 93.
- [28] COLEMAN B. D., OWEN D. R.: Arch. Rational Mech. Anal. **36** (1970), 245.
- [29] COLEMAN B. D., GURTIN M. E.: J. Chem. Phys. **47** (1967), 597.
- [30] GURTIN M. E., ERINGEN A. C.: Int. J. Eng. Sci. **4** (1966), 611.

- [31] MÜLLER I.: Arch. Rational Mech. Anal. **34** (1969), 259.
- [32] COLEMAN B. D., GURTIN M. E.: Arch. Rational Mech. Anal. **19** (1965), 226, 239, 266.
- [33] COLEMAN B. D., GURTIN M. E.: Arch. Rational Mech. Anal. **19** (1965), 317.
- [34] SERRIN J. v Handbuch der Physik VIII/1. (Vyd. S. Flügge.) Springer Verlag, Berlin--Göttingen--Heidelberg 1959.
- [35] BOWEN R. M., WANG C. C.: Arch. Rational Mech. Anal. **41** (1971), 287.
- [36] BOWEN R. M.: Arch. Rational Mech. Anal. **24** (1967), 370.
- [37] MÜLLER I.: Arch. Rational Mech. Anal. **28** (1968), 1.
- [38] DORIA M. L.: Arch. Rational Mech. Anal. **32** (1969), 343.
- [39] BOWEN R. M.: Arch. Rational Mech. Anal. **29** (1968), 114.
- [40] BOWEN R. M.: J. Chem. Phys. **49** (1968), 1625.
- [41] BOWEN R. M.: Arch. Rational Mech. Anal. **34** (1969), 97.
- [42] OWEN D. R.: Arch. Rational Mech. Anal. **31** (1968), 91.
- [43] PERZYNA D., WOJNO W.: Arch. Mechaniki Stosowanej **20** (1968), 499.
- [44] KRATOCHVÍL J., DILLON O. W.: J. Appl. Phys. **40** (1969), 3207.
- [45] KRATOCHVÍL J., DILLON O. W.: J. Appl. Phys. **41** (1970), 1470.
- [46] COLEMAN B. D., DILL E. H.: Z. angew. Meth. u. Phys. **22** (1971), 691.
- [47] COLEMAN B. D., DILL E. H.: Arch. Rational Mech. Anal. **41** (1971), 132.
- [48] Mc CARTHY M. F.: Arch. Rational Mech. Anal. **41** (1971), 333.
- [49] TRUESDELL C. *ve sborníku* Non-equilibrium thermodynamics-variational technique and stability. (Vyd. R. J. Donnelly, R. Herman, I. Prigogine.) The University of Chicago Press, Chicago 1965.
- [50] TRUESDELL C. *ve sborníku* Irreversible aspects of continuum mechanics and transfer of physical characteristics in moving fluids. (Vyd. H. Perkus, L. I. Sedov.) Springer-Verlag Wien--New York 1968.
- [51] TRUESDELL C.: Six lectures on modern natural philosophy. Springer-Verlag, Berlin--Heidelberg--New York 1966.
- [52] MÜLLER I.: Arch. Rational Mech. Anal. **40** (1971), 1.

Došlo 8. 11. 1971; upravené znění 22. 2. 1972.