

I. Termodynamika homogenních procesů

V této kapitole se budeme zabývat jednoduchým příkladem racionální termodynamiky tělesa složeného z tekutiny, jehož vlastnosti se mění pouze s časem (probíhá v něm *homogenní proces*). Těleso je tedy *uniformní*, tj. gradienty vlastností v něm jsou nulové. Výsledky této kapitoly slouží spíše k demonstraci základních představ racionální termodynamiky; realističtější modely budeme diskutovat později. To neplatí o prvním zde diskutovaném modelu A, který dává typické výsledky klasické rovnovážné termodynamiky a umožňuje tak přímé srovnání nového a klasického pojetí. Takové srovnání provedeme ve čl. 4, kde budeme též diskutovat fyzikální interpretaci výsledků.

2. PRIMITIVNÍ POJMY,

OBECNÉ A KONSTITUTIVNÍ PRINCIPY^{21,177,140,19,22}

Cílem v této kapitole je popis homogenních procesů v uniformním tělese složeném z tekutiny (tj. plynu nebo kapaliny), který vyměňuje s okolím teplo a objemovou práci. Neuvažujeme však výměnu hmoty, radiaci a vnější (např. gravitační) nebo inerciální síly. Výsledky této kapitoly vyplynou též jako speciální případ obecnějších materiálů (čl. 24, 42, 47); např. bude zřejmé, proč v tekutinách v homogenních procesech postačuje k popisu napětí pouze tlak.

Motivováni uvedenou fyzikální představou, zavedeme následující primitivní pojmy: čas t a šest funkcí času

$$V(t), U(t), S(t), P(t), T(t), \dot{Q}(t) \quad (2.1)$$

poskytující hodnoty objemu V , vnitřní energie U , entropie S , tlaku P , teploty T a výměny tepla s okolím za časovou jednotku \dot{Q} ; přitom stále $T > 0$, $V > 0$. Fyzikální význam těchto a priori na tělese zavedených veličin je dán jejich názvy; v racionální termodynamice definujeme takové primitivní pojmy jen co do matematických vlastností (skaláry, funkce, pozitivnost V , T). K výběru primitivních veličin (zvláště teploty a entropie) se vrátíme ve čl. 4.

Obecné postuláty, které v termodynamice této kapitoly použijeme, budou

– *I. věta termodynamiky* ve formě následující *balance energie*

$$\dot{U} = \dot{Q} - P\dot{V}, \quad (2.2)$$

kde tečka představuje časovou derivaci (u \dot{Q} je součástí označení). Volbou vhodné vztahované soustavy nemusíme v této bilanci uvažovat kinetickou energii, a také ostatní bilance (hmoty, hybnosti a jejího momentu) jsou triviálně splněny (srv. obecnější bilance v kap. II).

– II. věta termodynamiky ve formě následující *entropické nerovnosti*^(2.1)

$$\dot{S} \geq \frac{\dot{Q}}{T} \quad (2.3)$$

Konečným cílem aplikace termodynamiky je nalezení některých funkcí (1) v konkrétním případě tělesa a materiálu v něm (např. $P(t)$, $\dot{Q}(t)$, atp.). K tomu však obecné postuláty (2), (3) zřejmě nepostačují, což je způsobeno tím, že platí pro libovolné materiály (ovšem v rámci teorie homogenních procesů v této kapitole). Musíme mít proto další vztahy mezi veličinami (1) charakterizující rozdíly mezi jednotlivými materiály – *konstitutivní rovnice*. Ty představují matematický model reálného materiálu, který zdůrazňuje ty jeho rysy, které nás v aplikacích zajímají (v této kapitole opět v rámci teorie homogenních procesů). Místo „matematický model“, říkáme též „materiálový model“, „ideální materiál“, nebo prostě „materiál“, na rozdíl od „reálného materiálu“. Mnohé speciální případy konstitutivních rovnic jsou už dávno známy (stavové rovnice, Fickův a Fourierův zákon atp.), avšak racionální termodynamika navrhuje obecný postup konstrukce takových matematických modelů pomocí *konstitutivních principů*. Ty zobecňují četné zkušenosti při navrhování zmíněných speciálních konstitutivních rovnic (a obráceně nové, např. na základě empirie navržené konstitutivní vztahy by měly být s konstitutivními principy v souladu). Předvedeme nyní tento postup na případě termodynamiky homogenních procesů.

Proces či *děj* v tělese lze ztotožnit s funkcemi (1) (obvykle pro všechna reálná t , nebo aspoň pro časový interval jeho existence), a stav tělesa v okamžiku t pak představuje hodnoty těchto funkcí (1) v tento okamžik. *Termodynamický proces* definujeme jako proces vyhovující (2). Splnění bilance (2) zajistíme tím, že \dot{Q} dopočítáme na základě ostatních funkcí

$$V(t), \quad T(t) \quad (2.4)$$

$$P(t), \quad U(t), \quad S(t) \quad (2.5)$$

Výměna tepla \dot{Q} totiž závisí i na okolí tělesa, takže je principiálně nastavitelná. Konstitutivní rovnice budou potom představovat relace mezi veličinami (4) a (5). První dvě funkce (4) nazveme *termokinetický proces* a hodnoty zbylých funkcí (5) nazveme *odezva*.

^(2.1) Pro tento případ Truesdell^{21,177,19,22} entropii (pro kterou razi název „calory“) definuje pomocí horní meze rychlosti, se kterou může těleso měnit teplo ve vnitřní energii, aniž by se konala práce. II. větu termodynamiky formuluje jako existenci této meze a odtud dostane nerovnost (3).

Konstitutivní *princip determinismu homogenních procesů* tvrdí, že odezva v přítomný okamžik je určena termokinetickým procesem v minulosti a přítomnosti (tj. minulými a přítomnými hodnotami T, V ; odezva je tedy určena jen vlastnostmi tělesa). Jak uvidíme později (čl. 16), je tato formulace důsledkem obecnějšího principu determinismu (tvrďícího, že odezva čistých látek je určena poli deformace a teploty v minulosti a přítomnosti) a předpokládané symetrie materiálu (na jejím základě se dá definovat tekutina, u které lze deformaci vyjádřit pouze hustotou, tj. pro uniformní těleso s konstantní hmotou – jeho objemem; viz čl. 24).

Konstitutivní *princip paměti* specifikuje vliv minulosti termokinetického procesu na odezvu, a tím blíže určuje matematickou povahu konstitutivních rovnic. Zde se budeme zabývat nejjednodušším případem krátkodobé paměti – *diferenciální paměti*: termokinetický proces omezíme derivovatelnými funkcemi (4) a rozvineme-li je v Taylorovy řady kolem přítomného okamžiku t do minulosti, vidíme, že vliv přítomnosti v konstitutivních rovnicích lze vyjádřit hodnotami T, V v okamžik t a vliv minulosti hodnotami derivací termokinetického procesu ($\dot{V}, \dot{T}, \ddot{V}$ atd.) v přítomný okamžik t . Konstitutivní rovnice těchto tzv. *materiálů diferenciálního typu* pak formulujeme jako derivovatelné funkce v takových proměnných. Poznamenejme, že existují i jiné druhy paměti, např. vyhasínající paměť (pozn. 16.2), a výsledky zde uvedené lze získat i za obecnějších předpokladů^{21,17}.

Konečně konstitutivní *princip* (či spíše pravidlo) *ekviprezence* zabraňuje, abychom v této obecně formulované úloze bezdůvodně nepreferovali tu či onu veličinu z odezvy (5): požaduje, aby nezávisle proměnné byly u všech odezev vybrány stejně.

Vedení těmito konstitutivními principy, navrhneme následující čtyři typické materiálové modely, lišící se rozsahem diferenciální paměti:

A. *tekutina bez paměti* má konstitutivní rovnice

$$U = \bar{U}(V, T), \quad P = \bar{P}(V, T), \quad S = \bar{S}(V, T) \quad (2.6)$$

B. *tekutina s pamětí vůči objemu* má konstitutivní rovnice

$$U = \bar{U}(V, \dot{V}, T), \quad P = \bar{P}(V, \dot{V}, T), \quad S = \bar{S}(V, \dot{V}, T) \quad (2.7)$$

C. *tekutina s pamětí vyššího řádu vůči objemu* má konstitutivní rovnice

$$U = \bar{U}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T), \quad P = \bar{P}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T), \quad S = \bar{S}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T) \quad (2.8)$$

D. *tekutina s pamětí vůči objemu i teplotě* má konstitutivní rovnice

$$U = \bar{U}(V, \dot{V}, T, \dot{T}), \quad P = \bar{P}(V, \dot{V}, T, \dot{T}), \quad S = \bar{S}(V, \dot{V}, T, \dot{T}) \quad (2.9)$$

Zde jsou T, V kladná a \dot{V}, \dot{T} libovolná reálná čísla.

Samozřejmě v aplikacích toho kterého modelu se může ukázat, že oblast nezávisle proměnných, kde model má praktický význam je mnohem užší, ale to už není předmětem teorie (sr. čl. 1).

Termodynamický proces (tj. funkce (1) vyhovující (2)) konzistentní s vybraným materiálovým modelem, budeme nazývat *přípustný termodynamický proces* (v případě,

že materiál je už zadán, budeme často říkat jen „proces“). Libovolná volba termokinetického procesu jednoznačně určuje nějaký přípustný termodynamický proces: (4) jsou zvoleny, (5) jsou dány konstitutivními rovnicemi a \dot{Q} se dopočítá z (2). V našem případě je libovolný termokinetický proces derivovatelný. Z Taylorových rozvojų funkcí (4) pak plyne, že postačuje volit libovolně a nezávisle na sobě hodnoty funkcí (4) a jejich derivací v daný okamžik, aby nějaký přípustný termodynamický proces existoval.

Nerovnost (3) by měla, jakožto obecný postulát, platit v přípustném termodynamickém procesu: buď omezíme tyto procesy jen na ty, které postulát (3) splňují (taková je v podstatě klasická interpretace II. věty termodynamiky, ve které hovoříme o procesech, které mohou či nemohou v daném materiálu probíhat), anebo, mnohem výhodněji, omezíme konstitutivní rovnice tak, aby postulát (3) platil v každém přípustném termodynamickém procesu. Tato druhá interpretace II. věty termodynamiky jako konstitutivního entropického principu byla navržena Colemanem a Nolle⁹³ a otevřela vlastně cestu k vybudování racionální termodynamiky. Taková interpretace je také přirozenější: nechceme a priori procesy nijak omezovat a požadujeme, aby konstitutivní rovnice byly v souladu s obecnými postuláty. Bilance jsou splněny (v našem případě vhodným \dot{Q}) a zbývá tedy omezení II. větou termodynamiky.

Můžeme tedy vyslovit konstitutivní *entropický princip*: entropická nerovnost (3) je splněna při všech přípustných termodynamických procesech.

Při libovolné volbě termokinetického procesu (výše popsáným způsobem), získáme vždy přípustný termodynamický proces. Z entropického principu potom vyplývá, že konstitutivní rovnice musí být takové, aby nerovnost (3) platila při libovolné volbě termokinetického procesu. Důsledky entropického principu na tvar konstitutivních rovnic, předvedeme na modelech A, B, C, D (6)–(9) v následujícím článku 3.

Další konstitutivní principy používané v obecnější teorii (lokální akce a objektivita, čl. 15), se zde neuplatní.

3. DŮSLEDKY ENTROPICKÉHO PRINCIPU^{19,21,22,140,177}

Dříve než odvodíme důsledky entropického principu na jednotlivé materiálové modely A, B, C, D, zavedeme tyto definice:

Produkcí entropie Σ definujeme

$$\Sigma = \dot{S} - \frac{\dot{Q}}{T} \quad (3.1)$$

a veličinu $T\Sigma$ nazýváme *disipací*. Pomocí těchto veličin, lze II. zákon termodynamiky (2.3) psát

$$\Sigma \geq 0, \quad T\Sigma \geq 0. \quad (3.2)$$

Přípustný termodynamický proces, ve kterém stále platí v (2.3) rovnost, nazveme *vratný proces*. Ostatní procesy označíme jako *nevratné*. Z (2) vidíme, že ve vratných procesech jsou produkce entropie a disipace stále nulové, zatímco v nevratných jsou tyto veličiny kladné aspoň pro některé okamžiky.

Volná energie tělesa je definována

$$F = U - TS \quad (3.3)$$

a je zřejmé, že lze pro ni vytvořit konstitutivní rovnici dosazením konstitutivních rovnic pro U a S (např. pro model B dostaneme $F = \bar{F}(V, \dot{V}, T)$). Je výhodnější používat konstitutivní rovnici pro volnou energii F místo konstitutivní rovnice pro U (vnitřní energii lze určit zpětně pomocí (3)).

Vyloučíme nyní výměnu tepla \dot{Q} z postulátů (2.2, 3) (připomeňme, že $T > 0$) a použitím definic (3), (2), získáme *redukovanou entropickou nerovnost*

$$-T\Sigma = \dot{F} + P\dot{V} + S\dot{T} \leq 0. \quad (3.4)$$

Podle entropického principu, musí tato nerovnost (4) platit při libovolném termodynamickém přípustném procesu a tedy i při libovolném termokinetickém procesu. Odvodíme nyní důsledky tohoto požadavku na jednotlivé materiálové modely A, B, C, D, tj. získáme omezení jejich konstitutivních rovnic entropickým principem.

A. Tekutina bez paměti má konstitutivní rovnice (2.6)_{2,3} a

$$F = \bar{F}(V, T). \quad (3.5)$$

Dosadíme-li je do redukované nerovnosti (4), dostaneme

$$-T\Sigma = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}(V, T) + \bar{P}(V, T) \right) \dot{V} + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}(V, T) + \bar{S}(V, T) \right) \dot{T} \leq 0. \quad (3.6)$$

Podle entropického principu musí tato nerovnost platit i pro termokinetický proces, ve kterém jsou hodnoty T , V , \dot{V} zvoleny pevně a \dot{T} je libovolné reálné číslo. Potom koeficient u \dot{T} v (6) musí být nulový, neboť jinak lze zřejmě vždy nalézt taková reálná \dot{T} , při kterých nerovnost (6) neplatí, a tedy

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} = -S. \quad (3.7)$$

To platí dokonce identicky pro všechna T , V (neboť ta byla zvolena sice pevně, ale libovolně). Zcela analogickou a v dalším často používanou argumentací (volíme pevně, ale libovolně T , V , \dot{T} a \dot{V} nechť je libovolné reálné číslo), dokážeme obecnou platnost vztahu

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} = -P. \quad (3.8)$$

Tyto vztahy (7), (8) jsou nejen nutné, aby nerovnost (6) a tudíž i entropické nerovnosti (2.3) či (2) platily, ale i dostatečné (jak plyne jejich dosazením do (6)). Navíc, ve vztazích (6), (4), (2) a tedy i v postulátu (2.3) platí jen rovnosti.

V materiálovém modelu A – tekutině bez paměti – je tedy volná energie potenciálem pro entropii a tlak, tj. platí Gibbsova rovnice

$$\dot{F} = -S\dot{T} - P\dot{V} \quad (3.9)$$

a všechny procesy jsou pouze vratné^(3.1).

Tyto závěry představují všechny podstatné výsledky klasické termodynamiky (v tomto jednoduchém případě); ostatní výsledky plynou jednoduchými výpočty, např. Gibbsovu rovnici lze též psát (pomocí (9) a (3))

$$\dot{U} = T\dot{S} - P\dot{V}. \quad (3.10)$$

Tyto výsledky jsou důsledkem speciální volby konstitutivních rovnic (2.6). Použijeme-li konstitutivních rovnic obecnějších materiálových modelů, potom, jak nyní ukážeme, tyto výsledky neplatí.

B. Tekutina s pamětí vůči objemu má konstitutivní rovnice (2.7)_{2,3} a

$$F = \bar{F}(V, \dot{V}, T). \quad (3.11)$$

Jejich dosazením do redukované nerovnosti (4) dostaneme

$$\begin{aligned} -T\Sigma = & \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}(V, \dot{V}, T) + \bar{S}(V, \dot{V}, T) \right) \dot{T} + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}(V, \dot{V}, T) + \bar{P}(V, \dot{V}, T) \right) \dot{V} + \\ & + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \dot{V}}(V, \dot{V}, T) \right) \ddot{V} \leq 0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Podle entropického principu musí tato nerovnost platit při všech $T > 0$, $V > 0$ a všech reálných \dot{V} , \ddot{V} , \dot{T} . Zvolíme-li pevně nějaké hodnoty T , V , \dot{V} , \dot{T} a necháme-li \ddot{V} (na kterém levá strana (12) závisí lineárně) libovolné, dostaneme nakonec identicky

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \dot{V}} = 0. \quad (3.13)$$

Volná energie v tomto materiálovém modelu B tudíž nezávisí na \dot{V} , tj. místo (11) máme

$$F = \bar{F}(V, T). \quad (3.14)$$

Použitím tohoto výsledku ve (12) dostaneme nerovnost, která se liší od (6) tím, že S a P jsou nyní funkcí T , V , \dot{V} , a která musí, podle entropického principu, platit při všech těchto nezávisle proměnných. Vybereme z T , V , \dot{V} libovolné konstanty, \dot{T} volíme libovolně a analogicky jako při odvození (7) máme

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} = -S. \quad (3.15)$$

^(3.1) Každý stav tohoto tělesa z tohoto materiálu A bychom mohli též nazývat rovnováhou, ve smyslu definic tohoto pojmu v dalších modelech a motivace tohoto pojmu v čl. 4.

Z tohoto vztahu a ze (14) vyplývá, že entropie S a podle (3) i vnitřní energie U jsou v tomto materiálu B funkcí pouze T a V :

$$S = \bar{S}(V, T), \quad U = \bar{U}(V, T). \quad (3.16)$$

Z nerovnosti (12) tedy nakonec zbývá

$$-T\Sigma = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}(V, T) + \bar{P}(V, \dot{V}, T) \right) \dot{V} \leq 0. \quad (3.17)$$

Nyní nelze použít argumentace vedoucí k (8), neboť P závisí na \dot{V} (a to obecně nelineárně); lze ale získat další výsledky pro speciální stav – rovnováhu.

Budeme říkat, že těleso z materiálu B je v daném okamžiku v *rovnováze*, jestliže v něm

$$\dot{V} = 0. \quad (3.18)$$

Zbylé nezávisle proměnné V , T mohou být libovolná kladná čísla^(3.2). V takovém okamžiku je, podle (17), produkce entropie nulová a dokonce minimální (ve srovnání se stavem, ve kterém $\dot{V} \neq 0$ při stejných T a V). Je-li těleso v rovnováze v každém okamžiku nějakého procesu, je takový proces vratný. Produkce entropie má, podle (17), tvar

$$\Sigma = \bar{\Sigma}(V, \dot{V}, T) = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}(V, T) + \bar{P}(V, \dot{V}, T) \right) \dot{V}. \quad (3.19)$$

Z existence minima této funkce v rovnováze vyplývá, že pro libovolně a pevně zvolené T , V , \dot{V} platí

$$\left. \frac{d}{d\lambda} \bar{\Sigma}(V, \lambda \dot{V}, T) \right|_{\lambda=0} = 0, \quad (3.20)$$

$$\left. \frac{d^2}{d\lambda^2} \bar{\Sigma}(V, \lambda \dot{V}, T) \right|_{\lambda=0} \geq 0, \quad (3.21)$$

kde λ je reálný parametr. Dosadíme-li (19) do (20), upravíme (přitom $T > 0$) a položíme $\lambda = 0$, dostaneme

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}(V, T) + \bar{P}(V, 0, T) \right) \dot{V} = 0. \quad (3.22)$$

Veličinu \dot{V} (na které levá strana závisí lineárně) lze přitom volit libovolně, a proto dostaneme

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} = -P^+ \quad (3.23)$$

^(3.2) Kryjí se tedy s oborem těchto nezávisle proměnných v konstitutivních rovnicích. V obecnějších modelech (např. v chemicky reagujících směsích) tato shoda neplatí (srov. čl. 41).

a to dokonce pro libovolné T a V (argumentace důkazu je podobná jako u (7)).
Zde jsme definovali *rovnovážný tlak* P^+

$$P^+ = \bar{P}^+(V, T) \equiv \bar{P}(V, 0, T) \quad (3.24)$$

a zbylou část tlaku nazveme *nerovnovážný tlak* P_N

$$P_N = \bar{P}_N(V, \dot{V}, T) \equiv \bar{P}(V, \dot{V}, T) - \bar{P}^+(V, T). \quad (3.25)$$

Tento tlak v rovnováze vymizí

$$\bar{P}_N(V, 0, T) = 0 \quad (3.26)$$

a pomocí (23)–(25) dostaneme ze (17) pro produkci entropie

$$-T\Sigma = (\bar{P}_N(V, \dot{V}, T)) \dot{V} \leq 0. \quad (3.27)$$

Opět vidíme, že vztahy (13), (15), (23), (27) jsou nejen nutné, ale i postačující pro splnění (12) a tudíž i (2) a postulátu (2.3).

Z druhé podmínky (21) dosazením (19), provedením derivací, položením $\lambda = 0$, použitím (15), (29), (25) a toho, že derivace \bar{P}_N podle T a V v rovnováze jsou nulové (podle (26)), dostaneme nakonec

$$\frac{\partial \bar{P}_N}{\partial \dot{V}}(V, 0, T) \leq 0. \quad (3.28)$$

Shrňme výsledky pro tento materiálový model B – tekutinu s pamětí vůči objemu: Termodynamické proměnné U , S , F závisí v něm pouze na T a V a nikoliv na \dot{V} . Volná energie F je potenciálem pro entropii S a pro rovnovážný tlak P^+ ; neurčuje tedy celý tlak P . Platí Gibbsovy rovnice ve tvaru

$$\dot{F} = -S\dot{T} - P^+\dot{V}, \quad (3.29)$$

$$\dot{U} = T\dot{S} - P^+\dot{V}, \quad (3.30)$$

ve všech procesech a to i nevratných. Tento poslední výsledek je analogem tzv. principu lokální rovnováhy v realističtějších modelech (čl. 42), který se používá jako postulát v termodynamice nevratných procesů^{58,55,32,43,37}. Nerovnost (28) je příkladem omezení nevratných procesů II. větou termodynamiky, které v daném případě charakterizuje nerovnovážný tlak P_N způsobený tzv. objemovou viskozitou. Např. je-li závislost P_N na \dot{V} lineární, kde koeficient úměrnosti obsahuje koeficient objemové viskozity, představuje (28) omezení na znaménko tohoto koeficientu (sr. (42.14)).

Tyto výsledky opět nebudou platit, zobecníme-li dále materiálový model.

C. Tekutina s pamětí vyššího řádu vůči objemu má konstitutivní rovnice (2.8)_{2,3} a

$$F = \bar{F}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T). \quad (3.31)$$

Dosažením těchto vztahů do redukované nerovnosti (4) dostaneme

$$-T\Sigma = \left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial T} + \bar{S}\right)\dot{T} + \left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial V} + \bar{P}\right)\dot{V} + \frac{\partial\bar{F}}{\partial\dot{V}}\ddot{V} + \frac{\partial\bar{F}}{\partial\ddot{V}}\dddot{V} \leq 0, \quad (3.32)$$

kteřá podle entropického principu platí v libovolném přípustném termodynamickém ději a tedy i v libovolném termokinetickém procesu (2.4). Volbou libovolných konstantních $V > 0$, $T > 0$, \dot{T} , \dot{V} , \ddot{V} a libovolných reálných \ddot{V} , dokážeme analogicky jako dříve identickou platnost

$$\frac{\partial\bar{F}}{\partial\ddot{V}} = 0, \quad (3.33)$$

tj. volná energie v tomto materiálu nezávisí na \ddot{V} :

$$F = \bar{F}(V, \dot{V}, T). \quad (3.34)$$

Zcela podobně jako v předchozím modelu B (volbou konstantních \dot{V} , \ddot{V} , T , V a libovolných \dot{T}) dostaneme identickou platnost

$$\frac{\partial\bar{F}}{\partial T} = -S, \quad (3.35)$$

a tudíž (s použitím (3))

$$S = \bar{S}(V, \dot{V}, T), \quad U = \bar{U}(V, \dot{V}, T). \quad (3.36), (3.37)$$

Nerovnost (32) se tedy redukuje na tvar

$$-T\Sigma = \left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial V}(\dot{V}, \dot{V}, T) + \bar{P}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T)\right)\dot{V} + \left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial\dot{V}}(V, \dot{V}, T)\right)\ddot{V} \leq 0. \quad (3.38)$$

Rovnováhu tělesa z materiálu C definujeme jako stav, ve kterém

$$\dot{V} = 0, \quad \ddot{V} = 0 \quad (3.39)$$

(přitom V a T jsou libovolná kladná čísla).

Produkce entropie je nyní funkcí (viz (38))

$$\Sigma = \bar{\Sigma}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T) \quad (3.40)$$

a podle (38) má v právě definované rovnováze minimum (při libovolně, ale pevně zvolených V , T). Z toho dostaneme

$$\left.\frac{d}{d\lambda}\bar{\Sigma}(V, \lambda\dot{V}, \lambda\ddot{V}, T)\right|_{\lambda=0} = 0, \quad (3.41)$$

kde λ je reálný parametr, což platí pro libovolně zvolené \dot{V} a \ddot{V} (nezávislých vzájemně a na V , T). Platí i výraz analogický (21), ale jeho důsledky nebudeme pro jednoduchost uvádět.

Dosadíme-li do (41) ze (40) a (38), provedeme příslušné derivace, upravíme a položíme $\lambda = 0$, dostaneme

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}(V, 0, T) + \bar{P}(V, 0, 0, T)\right) \dot{V} + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \dot{V}}(V, 0, T)\right) \ddot{V} = 0. \quad (3.42)$$

Tento vztah platí pro libovolné a vzájemně nezávislé \dot{V} a \ddot{V} , takže odtud dostaneme, že výrazy v závorkách musí být identicky nulové. Vypíšeme je s pomocí následujících definic:

Rovnovážený tlak P^+ a nerovnovážený tlak P_N definujeme

$$P^+ = \bar{P}^+(V, T) \equiv \bar{P}(V, 0, 0, T), \quad (3.43)$$

$$P_N = \bar{P}_N(V, \dot{V}, \ddot{V}, T) \equiv \bar{P}(V, \dot{V}, \ddot{V}, T) - \bar{P}^+(V, T), \quad (3.44)$$

a rovnovážnou F^+ a nerovnovážnou F_N volnou energii definujeme

$$F^+ = \bar{F}^+(V, T) \equiv \bar{F}(V, 0, T), \quad (3.45)$$

$$F_N = \bar{F}_N(V, \dot{V}, T) \equiv \bar{F}(V, \dot{V}, T) - \bar{F}^+(V, T). \quad (3.46)$$

Podle těchto definic platí pro všechny V, T

$$\bar{P}_N(V, 0, 0, T) = 0, \quad \bar{F}_N(V, 0, T) = 0. \quad (3.47), (3.48)$$

Výsledky plynoucí ze (42) lze zapsat takto

$$\frac{\partial \bar{F}^+}{\partial V} = -\bar{P}^+, \quad \frac{\partial \bar{F}_N}{\partial \dot{V}}(V, 0, T) = 0. \quad (3.49), (3.50)$$

Tím nerovnost (42), resp. (38), (32) se nakonec redukuje na tvar

$$-T\Sigma = \left(\frac{\partial \bar{F}_N}{\partial V}(V, \dot{V}, T)\right) \dot{V} + \left(\frac{\partial \bar{F}_N}{\partial \dot{V}}(V, \dot{V}, T)\right) \ddot{V} + (P_N(V, \dot{V}, \ddot{V}, T)) \dot{V} \leq 0. \quad (3.51)$$

Výsledky (33), (35), (49), (51) jsou zřejmě i postačující pro platnost (32) a tedy i pro platnost (2.3) či (2).

V tomto materiálu C – tekutině s pamětí vyššího řádu, termodynamické veličiny U, S, F závisejí kromě T, V i na \dot{V} a F je potenciálem pouze pro S (v rovnováze je potenciálem i pro tlak, podle (49)). Nyní máme, podle (35), (46), (49)

$$\dot{F} = -S\dot{T} - P^+\dot{V} + \frac{\partial \bar{F}_N}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial \bar{F}_N}{\partial \dot{V}} \ddot{V}. \quad (3.52)$$

Teprve v rovnováze (definované (39)), přejde tento vztah na klasickou Gibbsovu rovnici, takže analog „lokální rovnováhy“ v tomto materiálu C už neplatí. „Přebytečné“ dva členy se vyskytují též v (51) a přispívají k produkci entropie.

Konečně prodiskutujeme model D , který bere v úvahu paměť vůči teplotě (viz též^{150,15,149} a čl. 53).

D. Tekutina s paměti vůči objemu i teplotě má konstitutivní rovnice (2.9)_{2,3} a

$$F = \bar{F}(V, \dot{V}, T, \dot{T}). \quad (3.53)$$

Dosazením do redukované nerovnosti (4) dostáváme

$$-T\Sigma = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} + \bar{P} \right) \dot{V} + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} + \bar{S} \right) \dot{T} + \frac{\partial \bar{F}}{\partial \dot{V}} \ddot{V} + \frac{\partial \bar{F}}{\partial \dot{T}} \ddot{T} \leq 0. \quad (3.54)$$

Podle entropického principu, musí tato nerovnost platit při libovolných termodynamických procesech; vzhledem k linearitě ve \dot{V} a \dot{T} dostaneme obvyklým postupem identickou platnost

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \dot{V}} = 0, \quad \frac{\partial \bar{F}}{\partial \dot{T}} = 0. \quad (3.55), (3.56)$$

Tím volná energie F závisí v tomto materiálu D pouze na T a V

$$F = \bar{F}(V, T) \quad (3.57)$$

a z nerovnosti (54) tím zbývá

$$-T\Sigma = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} + \bar{P} \right) \dot{V} + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} + \bar{S} \right) \dot{T} \leq 0. \quad (3.58)$$

Říkáme, že těleso z materiálu D je v daném okamžiku v rovnováze, když platí při libovolných T a V

$$\dot{T} = 0, \quad \dot{V} = 0. \quad (3.59)$$

Z (58) vidíme, že produkce entropie Σ (která je funkcí V, \dot{V}, T a \dot{T}) nabývá v rovnováze minima. Potom musí platit (pro libovolně zvolené T a V)

$$\left. \frac{d}{d\lambda} \bar{\Sigma}(V, \lambda \dot{V}, T, \lambda \dot{T}) \right|_{\lambda=0} = 0, \quad (3.60)$$

$$\left. \frac{d^2}{d\lambda^2} \bar{\Sigma}(V, \lambda \dot{V}, T, \lambda \dot{T}) \right|_{\lambda=0} = 0, \quad (3.61)$$

kde λ je reálný parametr a \dot{V} a \dot{T} jsou pevně, ale libovolně zvoleny. Dosazením (58) do (60) a úpravou

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V}(V, T) + \bar{P}(V, 0, T, 0) \right) \dot{V} + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}(V, T) + \bar{S}(V, 0, T, 0) \right) \dot{T} = 0. \quad (3.62)$$

Tento vztah je lineární ve \dot{V} a \dot{T} a platí při všech hodnotách těchto veličin. Z toho plyne, že výrazy v závorkách jsou identicky nulové. Použijeme-li definice tlaku rovnovážného P^+ a nerovnovážného P_N ,

$$P^+ = \bar{P}^+(V, T) \equiv \bar{P}(V, 0, T, 0), \quad (3.63)$$

$$P_N = \bar{P}_N(V, \dot{V}, T, \dot{T}) \equiv \bar{P}(V, \dot{V}, T, \dot{T}) - \bar{P}^+(V, T), \quad (3.64)$$

a rovnovážné S^+ a nerovnovážné S_N entropie,

$$S^+ = \bar{S}^+(V, T) \equiv \bar{S}(V, 0, T, 0), \quad (3.65)$$

$$S_N = \bar{S}_N(V, \dot{V}, T, \dot{T}) \equiv \bar{S}(V, \dot{V}, T, \dot{T}) - \bar{S}^+(V, T), \quad (3.66)$$

pro které ovšem v rovnováze platí

$$\bar{P}_N(V, 0, T, 0) = 0, \quad \bar{S}_N(V, 0, T, 0) = 0, \quad (3.67), (3.68)$$

lze výsledky plynoucí ze (62) zapsat

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} = -P^+, \quad \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} = -S^+. \quad (3.69), (3.70)$$

Platí tedy Gibbsova rovnice v tomto tvaru

$$\dot{F} = -S^+ \dot{T} - P^+ \dot{V}, \quad (3.71)$$

tj. volná energie je potenciálem jen pro rovnovážný tlak a entropii. Dosazením (63)–(66), (69), (70) do (58) dostaneme, že produkce entropie je způsobena jen nerovnovážnými tlakem a entropií

$$-T\Sigma = P_N \dot{V} + S_N \dot{T} \leq 0. \quad (3.72)$$

Vidíme opět, že výsledky (55), (56), (69), (70), (72) nejsou jen nutné, ale i dostatečné pro splnění (54) a tedy i (2) či postulátu (2.3) v tomto materiálovém modelu D.

Provedením příslušných operací se lze přesvědčit, že důsledkem (61) je negativní semidefinitnost kvadrantické formy

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \bar{P}_N}{\partial \dot{V}}(V, 0, T, 0) \right) (\dot{V})^2 + \left(\frac{\partial \bar{P}_N}{\partial \dot{T}}(V, 0, T, 0) \right) \dot{V} \dot{T} + \\ & + \left(\frac{\partial \bar{S}_N}{\partial \dot{V}}(V, 0, T, 0) \right) \dot{V} \dot{T} + \left(\frac{\partial \bar{S}_N}{\partial \dot{T}}(V, 0, T, 0) \right) (\dot{T})^2 \leq 0. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Podle Sylvestrový věty (čl. A dodatku) platí např.

$$\frac{\partial \bar{S}_N}{\partial \dot{T}}(V, 0, T, 0) \leq 0. \quad (3.74)$$

4. INTERPRETACE VÝSLEDKŮ A SROVNÁNÍ S OBVYKLÝMI POSTUPY^{21,20,177,140}

Prodiskutujeme nyní interpretaci primitivních pojmů a výsledků teorie v aplikacích a zároveň nám tento jednoduchý případ dovoluje srovnat základní představy racionální termodynamiky s klasickými teoriemi.

Prvním nápadným rozdílem je volba primitivních pojmů. Takové pojmy se vysvětlují nesnadno, neboť se jedná spíše o filozofickou otázku s kterými pojmy teorii

daného problému začít. Navíc je dáno historickými důvody, proč všední pojmy „vzdálenost“ a „síla“ (v našich příkladech objem a tlak) lze snadněji přijmout za primitivní, než pojmy „teplota“ či „entropie“ i když jejich vysvětlení nemusí být nijak obtížnější^{21,20,177,140}. V matematicky formulované teorii, jakou racionální termodynamika je, jsou definovány jen matematické vlastnosti primitivních pojmů a zbytek je otázkou koncepce, motivované zkušeností a cíly teorie. Použití typicky termodynamických pojmů – teploty a entropie – jako primitivních, vyvolává nejvíce diskusí (např. mají-li takové veličiny smysl mimo rovnováhu atp.)^{5,14,37,66,67,70,71,144–146,136,137,139}. Zbylé termodynamické pojmy – vnitřní energie a teplo (v našich příkladech \dot{Q}) – se většinou přijímají bez potíží jako primitivní, protože se vyskytují ve všeobecně přijímaném zákonu zachování energie a také jejich molekulární interpretace je celkem zřejmá (u tepla je situace komplikovanější u směsí, viz čl. 31, 32). Teplota a entropie se vyskytují v II. větě, jejíž formulace není často považována za definitivní a také jejich molekulární interpretace (zvláště v nerovnováze) není bez potíží.

V klasické termodynamice považujeme rovnováhu za primitivní pojem a pro zvolený materiálový model (typu A z čl. 3) se pojmy teplota a entropie odvodí (a tím dostáváme jejich „absolutní“ charakter⁶⁷). Takový postup v obecné teorii, jakou racionální termodynamika je, se zřejmě nehodí, neboť ta hodlá popisovat obecné materiály v obecných, tj. i nevratných procesech. Starší teorie nevratných procesů – nevratná termodynamika – obchází tento problém pomocí „principu lokální rovnováhy“ dovolujícího použít Gibbsových vztahů i v nevratných procesech (modely B a D této kapitoly), avšak ten neplatí obecně (model C; to plyne i z molekulárních představ¹⁶²). To je ovšem důsledkem závislosti termodynamických pojmů na úrovni popisu, tj. na použitém modelu (v aplikacích by patrně výběr modelů A, B, C, D byl určen velikostí časové škály (při stejné škále prostorové); lze očekávat, že jejím postupným zmenšováním bude nutno postupně použít modelů A, B, C, resp. D).

Teplota se používá a měří i v situacích, které jsou zřejmě daleké od rovnovážných stavů klasické termodynamiky (např. při rychlém proudění materiálu, chemických reakcích atp.). Těmito skutečnostmi je v racionální termodynamice motivováno zavedení teploty T jako primitivního pojmu^{21,177,19,22}. Teplota abstrahuje představu, jak je částice (v této kapitole těleso) teplá, podobně jako poloha abstrahuje představu, kde se částice vyskytuje. Právě tak jako vzdálenost odčítáme na pravítku jako reálné číslo, odečítáme teplotu na teploměru jako kladné číslo; zkušenost totiž ukazuje, že existuje dolní mez teploty^(4.1).

Další primitivní veličinu racionální termodynamiky představuje entropie. Tuto neměřitelnou veličinu zde pojmáme jako pomocnou veličinu sloužící k formulaci

(4.1) V praxi je takový teploměr kalibrován ve stupních Kelvina a má časovou konstantu a rozměr srovnatelné se zvolenou časovou a prostorovou škálou. Vylučujeme ovšem neběžné případy se zápornými teplotami⁵⁴

a využití II. věty termodynamiky (v praktických aplikacích nás nakonec zajímají jen měřitelné veličiny: teplota, tlak, složení, výměna tepla atp.). V některých materiálových modelech lze entropii (a totéž platí např. o volné energii) zjistit pomocí výsledných vztahů: např. v modelu A (tj. klasické termodynamice) obvyklým způsobem s přesností konstanty pomocí stavového chování a tepelných kapacit a v modelu B (v podstatě případu nevratné termodynamiky) analogicky z rovnovážných měření. V modelech s výraznější pamětí (modely C a D této kapitoly), nelze entropii (a tedy ani volnou energii) vůbec zjistit (kromě rovnovážných hodnot), ale přesto byla zřejmě koncepce entropie užitečná i v těchto případech. Jak už jsme uvedli ve čl. 1, tato vlastnost souvisí s tím, že termodynamická veličina entropie závisí na zvoleném modelu (proto také entropoměry neexistují). Podaří-li se najít vhodný vnitřní parametr, lze modely C, D převést na modely typu A, B (s tímto parametrem jako další proměnnou), a tudíž entropii určit^(4.2) (srov. ^{66,67,70,71,97,139}).

V této knize budeme používat právě motivované pojetí teploty a entropie jako primitivních pojmů. Existují sice pokusy formulovat II. větu termodynamiky jinak (nebo ji nahradit jiným postulátem) a entropii či teplotu eventuálně definovat na základě jiných primitivních pojmů, avšak tyto postupy jsou často komplikované, nebo vázané aspoň na třídu materiálových modelů^{144-146,136,137,139,145,173}. Některé takové formulace II. věty zahrnují zde přijatou jako speciální případ: obejdou se bez teploty^{143,151,152,15}, nebo naopak zavádějí více teplot¹²⁸ (též složky směsi mohou mít různou teplotu; viz čl. 31, 32). Sem patří i klasické konstrukce Carathéodoryho (pro modely typu A; pomocí vnitřních parametrů, které však často neznáme, lze postup zobecnit^{71,66,67}) a také Truesdellův návrh z pozn. 2.1. Takové postupy jsou ovšem potřebné k demonstraci existence těchto pojmů začátečníkům (tak se obvykle postupuje: např. začátečníkům v mechanice se demonstruje pojem síly či hmoty na jednoduchých příkladech a v pokročilé teorii se tyto pojmy používají jako primitivní^{20,177})(4.3).

(4.2) Příkladem vnitřního parametru může být stupeň přeměny chemické reakce z čl. 45. Např. lze ukázat, že materiál popsaný modelem D v krátké časové škále (a modelem A v delší časové škále) je ve skutečnosti reagující směsí dvou složek, jejichž vzájemný poměr charakterizuje stupeň přeměny. Zavedeme-li jej do nezávisle proměnných, lze popis provést analogem modelu B (ve stejné časové škále) a entropii určit použitím Gibbsových vztahů typu (3.29, 30); poznamenejme, že derivace volné energie podle stupně přeměny představují chemickou afinitu reakce – rozdíl chemických potenciálů obou složek, které lze měřit (fázovou rovnováhou s plynou fází, elektrochemicky atp.). V delší časové škále se stačí ustavit rovnováha, ve které je stupeň přeměny určen původními proměnnými (např. T, V), takže postačuje model A.

(4.3) (poznámka při korektuře) Podstatný pokrok v tomto směru dosáhl M. Šilhavý (Czech. J. Phys. B30, 841, 961 (1980)). Dokázal existenci absolutní teploty a entropie (a vnitřní energie) v libovolných, a tedy i v nevratných procesech v čistých látkách (např. v materiálech kapitol I a II této knihy), které splňují entropickou nerovnost (např. (2.3) a (14.1)). Konstrukce těchto veličin vychází z I. a II. věty termodynamiky postulovaných ve formě výroků o neexistenci perpetua prvního a druhého druhu. Tyto postuláty jsou přímo experimentálně ověřitelné, protože používají jen pojmy tepla, práce a empirické teploty, které jsou bezprostředně měřitelné. Např. se ukazuje, že entropie takto zkonstruovaná není v nerovno-

Primitivní pojmy zavedené v racionální termodynamice nám umožňují vyhnout se omezení na vratné procesy a rovnováhy a studovat jednotným způsobem libovolné děje. Rovnováha je definovaný pojem v této teorii, který závisí na konstitutivních rovnicích daného modelu. Pro modely čl. 3 jsme uvedli definice rovnováhy motivované tím, aby produkce entropie byla v uvažovaný okamžik nulová. Poznamenejme, že rovnováha v modelu C je zároveň rovnováhou v modelu B (ale ne obráceně) a odpovídajícím způsobem se mění oblast procesů, které považujeme za vratné; podobně i u ostatních modelů (srov. pozn. 3.1). Význam rovnováhy se také mění, přejdeme-li k podrobnějšímu popisu pomocí výše zmíněných vnitřních parametrů.

Uvedenou motivaci definice rovnováhy budeme používat i v dalších materiálových modelech této knihy i když tyto definice jsou obvykle širší než klasické pojetí: předně, podle uvedených definic není zřejmé, že každý vratný proces představuje sled rovnováh (ač obráceně to platí), tj. jen z požadavku nulové produkce entropie neplynou uvedené definice rovnováh bez dodatečných a často ne zcela jasných předpokladů. Dále, rovnováhu chápeme někdy v úzkém smyslu jako rovnováhu ve statickém procesu (v něm se vlastnosti nemění v čase). Takové pojetí lze docílit teprve za dodatečných předpokladů: v této kapitole probíhá statický proces, teprve je-li T a V konstantní v čase; potom jsou konstantní i P , U , S a $\dot{Q} = 0$ (např. k modelu B je nutno přidat nulitu \dot{V} , \dot{T} , ..., \dot{T} , \dot{T} , ... atp.). Konečně, často se omezujeme na stabilní rovnováhu – rovnováhu v úzkém smyslu – do které těleso za určitých podmínek samovolně dospěje a setrvá v ní. V klasické termodynamice se tato vlastnost používá jako dodatečná podmínka (či téměř samozřejmý postulát) k II. větě termodynamiky, ze které lze odvodit dodatečné tzv. podmínky stability na vlastnosti konstitutivních rovnic (typu A ze čl. 3). Toto odvození není bez problémů (konstitutivní rovnice musí připustit nevratné procesy, což model A nedovoluje), a proto se často tato vlastnost používá spíše jako motivace podmínek stability^{39,25,91,67} (obvykle v termostaticce). Studie dynamického významu podmínek stability^{12,85–87,90,103,121–123,129} ukazují na složitost tohoto problému (je nutná jasná formulace konstitutivních rovnic a okrajových a počátečních podmínek; pomocí stabilit je také možné zavést pojem entropie s její typickou vlastností neurčitosti^{90,129}) a v této knize jen ukážeme, jak takové podmínky stability vedou ke stabilní rovnováze (čl. 47, 48).

Některé z aspektů rovnováh lze blíže vyjasnit podrobnějšími materiálovými modely (např. materiály s vyhasínající pamětí v pozn. 16.2). Existují však i jiné problémy, které asi souvisí se stabilitami (např. pozitivita tlaku v tekutinách, nebo Onsagerovy relace reciprocity; viz čl. 47).

vážných stavech obecně měřitelná, protože je nejednoznačná (to odpovídá modelům C a D této kapitoly); tato nejednoznačnost se redukuje na konstantu pouze v rovnováze a její blízkosti, takže zde lze entropii s touto přesností stanovit (tomu odpovídají modely A a B této kapitoly). Těmito výsledky je tak podstatně podpořena oprávněnost formulace II. věty termodynamiky v racionální termodynamice. Hlavní představy Šilhavého práce jsou v přístupnější formě a s důrazem na fyzikální obsah uvedeny ve článku J. Kratochvíla a M. Šilhavého: Čs. čas. fyz. A31, 97 (1981).

Přes tyto potíže, které patrně souvisí s nedostatečnou znalostí všech aspektů II. věty termodynamiky, představuje racionální termodynamika moderní ucelenou teorii libovolných procesů v libovolných materiálech v nemolekulárních škálách.

Na závěr poznamenejme, že na úrovni homogenních procesů můžeme studovat i směsi jestliže nezávisle proměnné konstitutivních rovnic rozšíříme o veličiny vyjadřující složení a rozšíříme i bilance²¹. Další zobecnění na tělesa složená z více fází, bylo v racionální termodynamice studováno v souvislosti s exaktním odvozením Gibbsova fázového pravidla¹⁵⁹. O teorii tepelných strojů z hlediska racionální termodynamiky viz např.^{178,23}.