

Diference a diferenciál

Způsoby vyčíslování termodynamických dat

Závislosti proměnných

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

Lineární závislost (koeficient úměrnosti se nemění)

$$y = a + bx$$

Pro zjištění koeficientů je třeba dvou rovnic

$$y_0 = a + bx_0$$

$$y_1 = a + bx_1$$

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

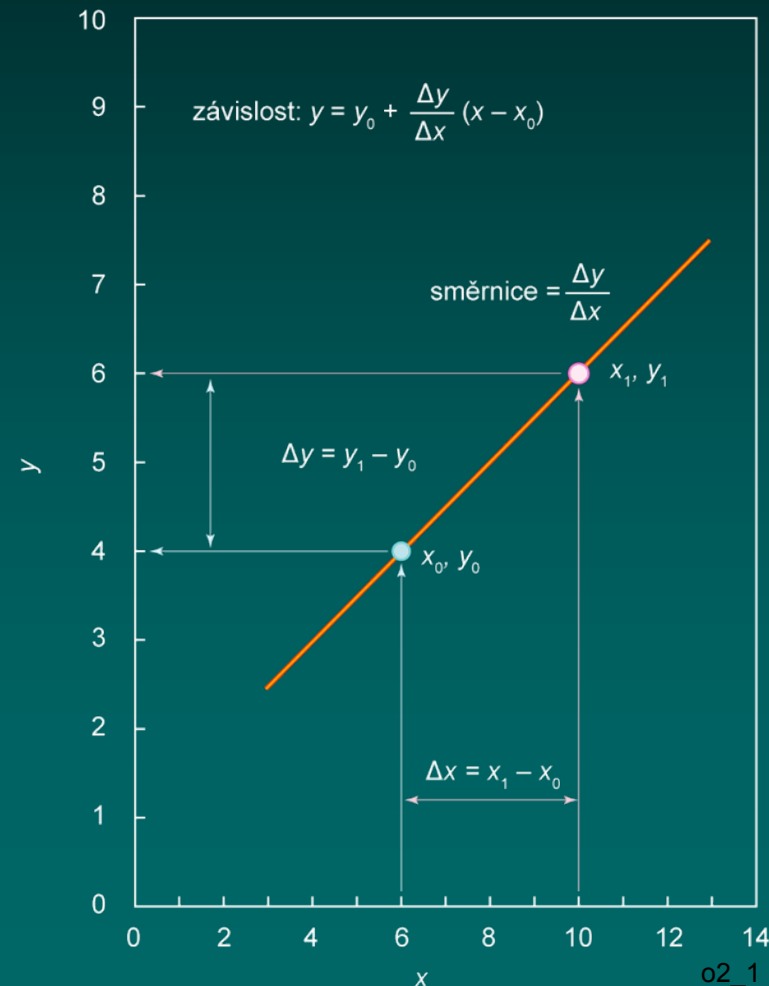
$$b = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

Výslednou závislost pak můžeme vyjádřit v diferenciální podobě

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

nebo můžeme vypočítat koeficient $a = y_0 - bx_0$

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



Příklad

Entalpie

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

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

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

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

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

$$H - H^\circ = c_p (T - T^\circ)$$

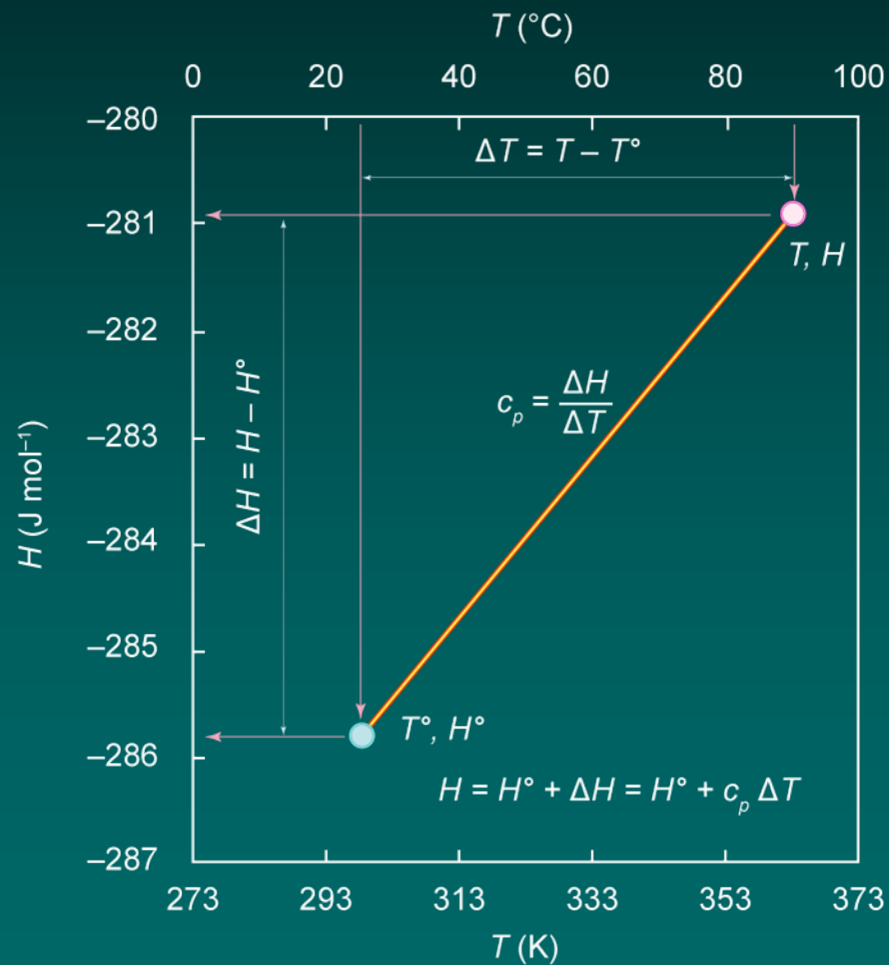
$$H = H^\circ + c_p (T - T^\circ)$$

Příklad

Entalpie vody při teplotě 90 °C

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

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



Závislosti proměnných

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

Původní lineární závislost

$$y = a + bx$$

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

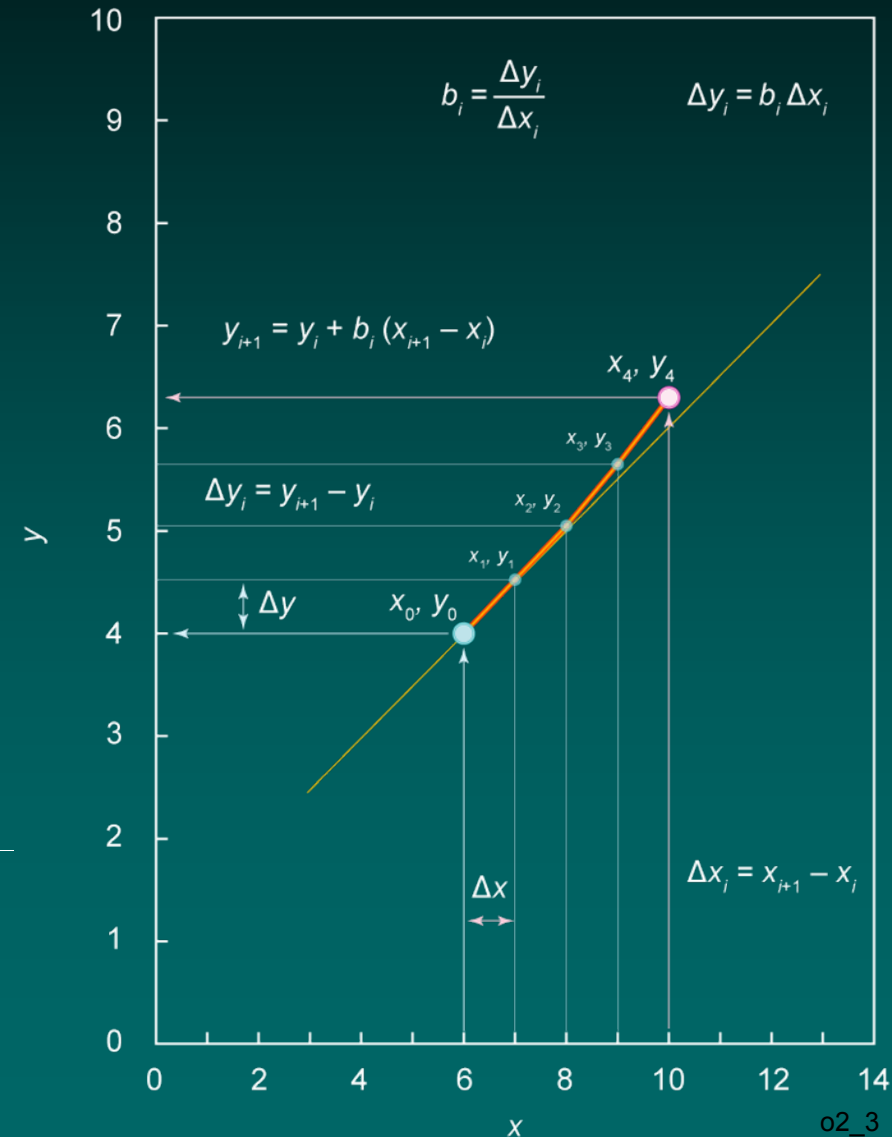
$$b = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \Delta y = b \Delta x$$

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

$$y_{i+1} = y_i + b_i (x_{i+1} - x_i)$$

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

x	$b = \Delta y / \Delta x$	$\Delta y = b \times \Delta x$	y
6	0,50	0,50	4,00
7	0,55	0,55	4,50
8	0,60	0,60	5,05
9	0,65	0,65	5,65
10			6,30



Závislosti proměnných

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

Původní lineární závislost se stává nelineární

Závislost koeficientu b na x

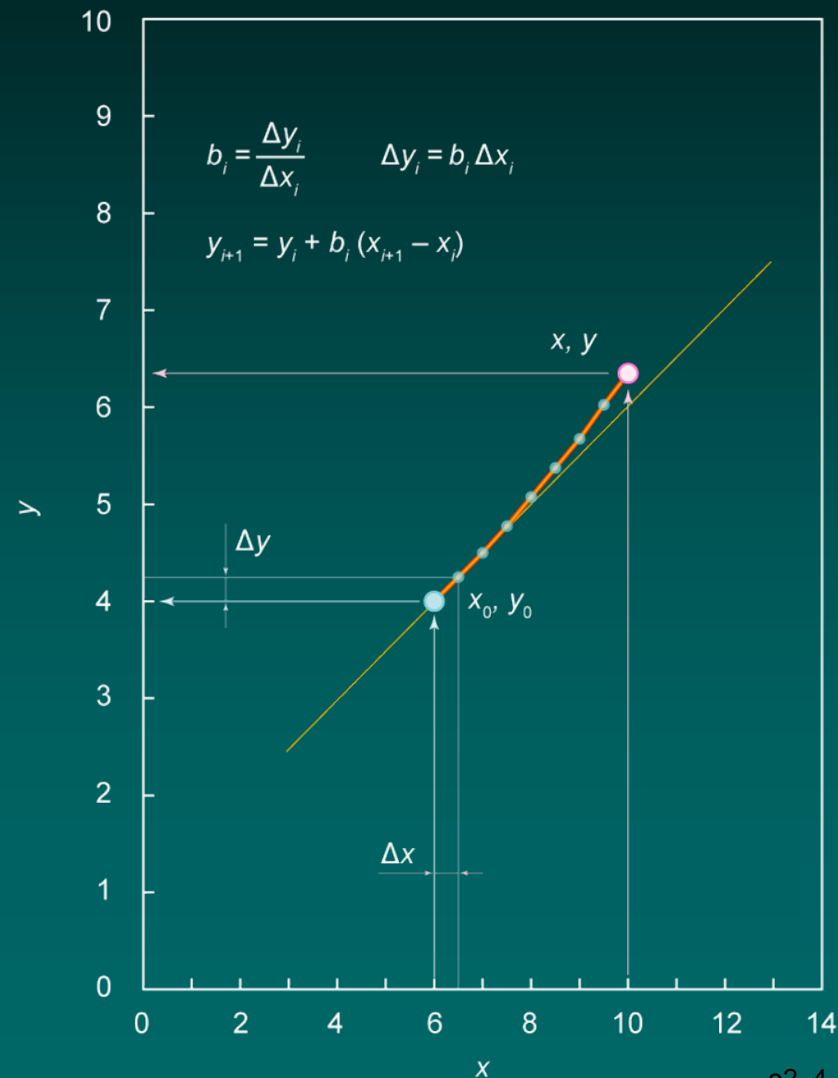
$$b = 0,2 + 0,05x$$

$$b = c + dx$$

použijeme pro výpočet koeficientu b v určité hodnotě x .

V novém výpočtu použít krok $\Delta x = 0,5$ (v předchozí závislosti to bylo $\Delta x = 1$).

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



Závislosti proměnných

Je zřejmé, že dalšího zpřesnění lze dosáhnout tak, že se bude zmenšovat krok Δx . Ideální by bylo použít krok Δx nekonečně malý, pak by bylo možné dosáhnout na prostou přesnou proložení funkce.

Problémem zůstává, jak při nekonečně malém kroku Δx , který budeme označovat dx , sečíst nekonečný počet přírůstků Δy , v tomto případě nekonečně malých dy .

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

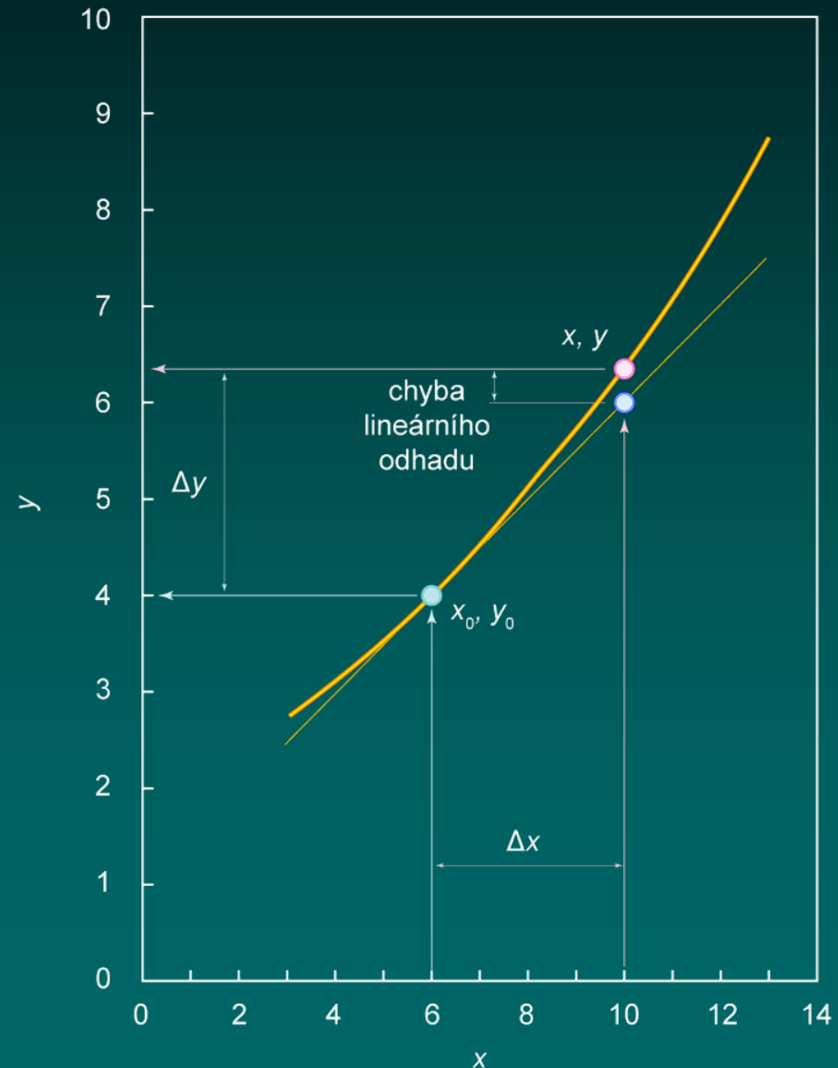
$$\frac{dy}{dx} = c + dx \quad dy = c dx + dx^2$$

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

$$\int_{y_0}^y dy = \int_{x_0}^x (c + dx) dx \quad [y]_{y_0}^y = \left[cx + \frac{1}{2} dx^2 \right]_{x_0}^x$$

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

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



Závislosti proměnných

Pro lineární funkci (konstantní směrnice)

Integrací

Z diferenciálu

e2_26

$$\frac{dy}{dx} = e$$

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

e2_31

e2_27

$$\int_{y_0}^y dy = \int_{x_0}^x e dx$$

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

e2_32

e2_28

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

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

e2_33

e2_29

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

e2_30

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

Pro funkci s lineární změnou směrnice

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

e2_34

Integrací nelineární závislosti

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

e2_35

Příklad

Entalpie vody při teplotě 90 °C

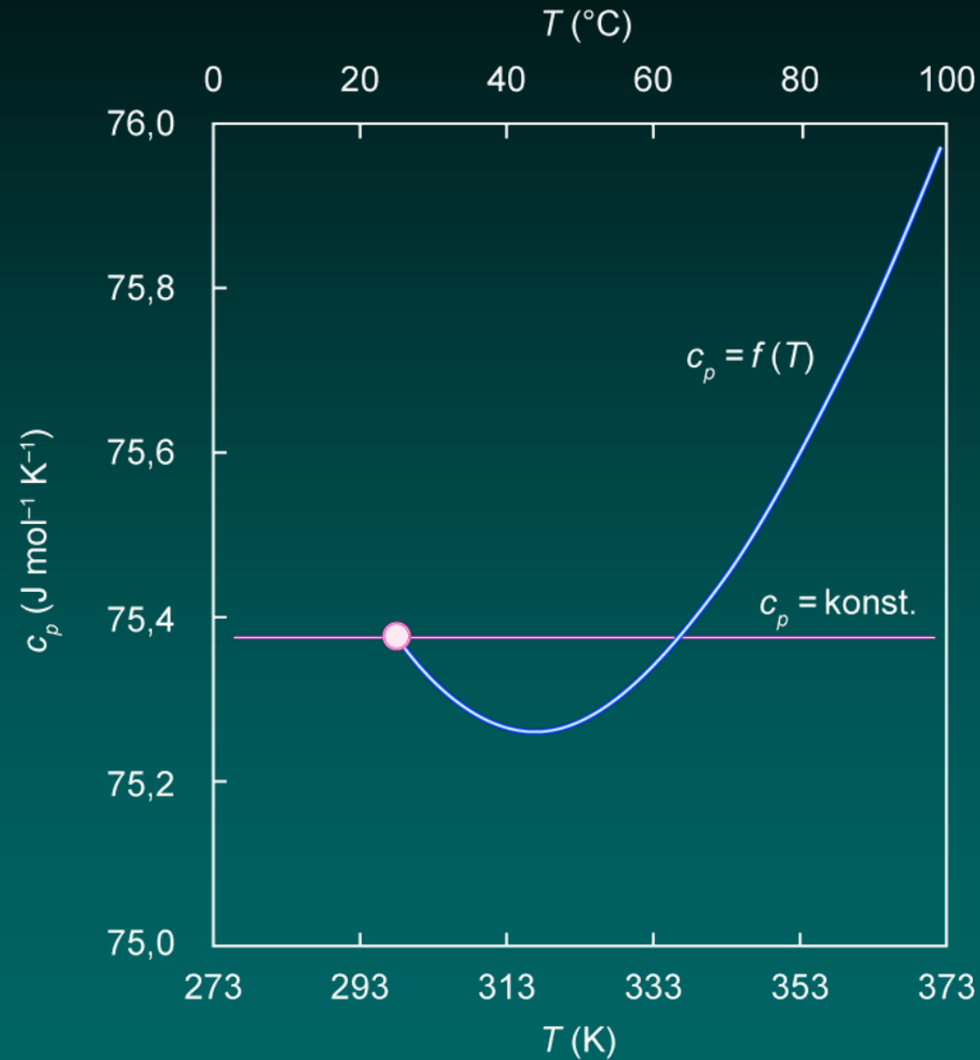
výpočet s teplotní závislostí tepelné kapacity $c_p = f(T)$

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

$$c_p = -62,208 + 0,177 T + 6,09 \times 10^{-5} T^2 + 1557,6 T^{-1/2} + 33,173 T^{-2}$$

$$\int_{H_0}^H dH = \int_{T_0}^T c_p dT$$

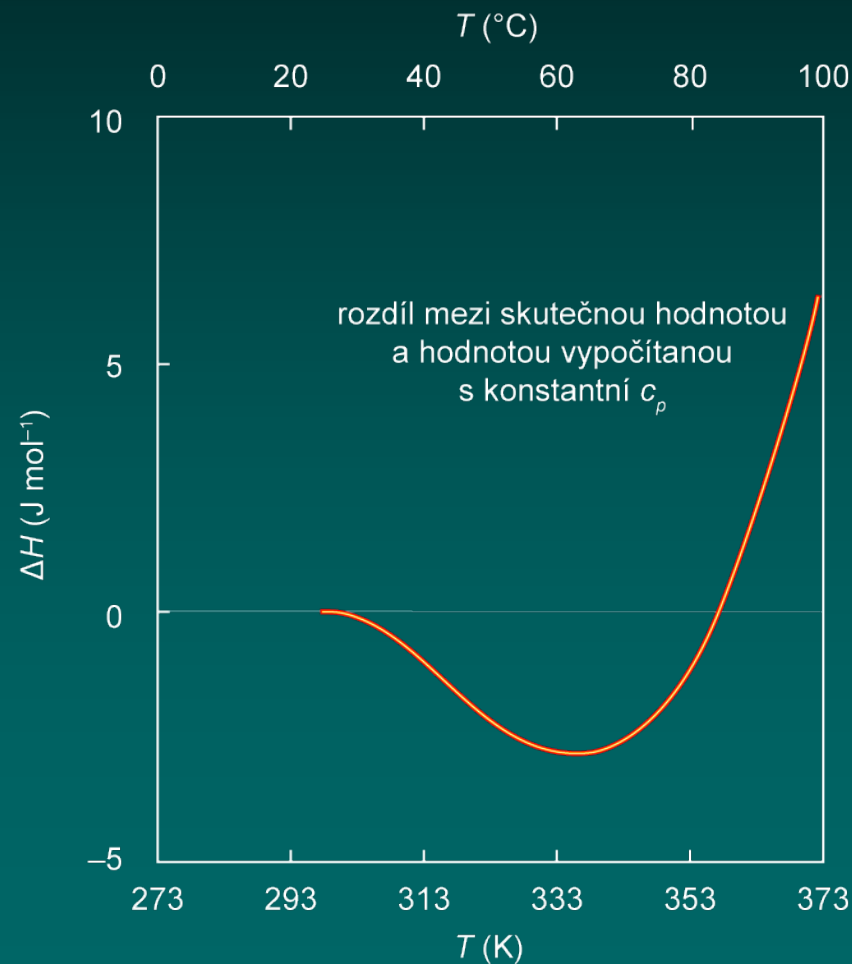
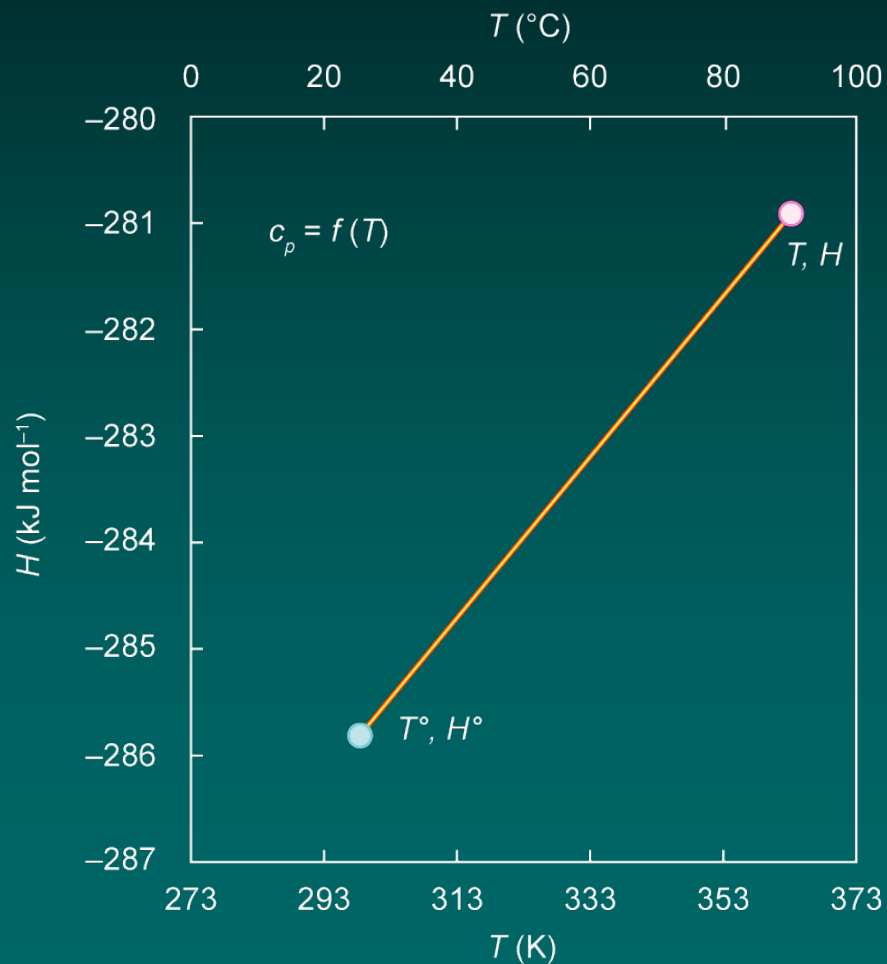
$$H = H_0 + a(T - T_0) + \frac{1}{2}b(T^2 - T_0^2) + \frac{1}{3}c(T^3 - T_0^3) + 2d(T^{1/2} - T_0^{1/2}) - e\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$



Příklad

Entalpie vody při teplotě 90 °C

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

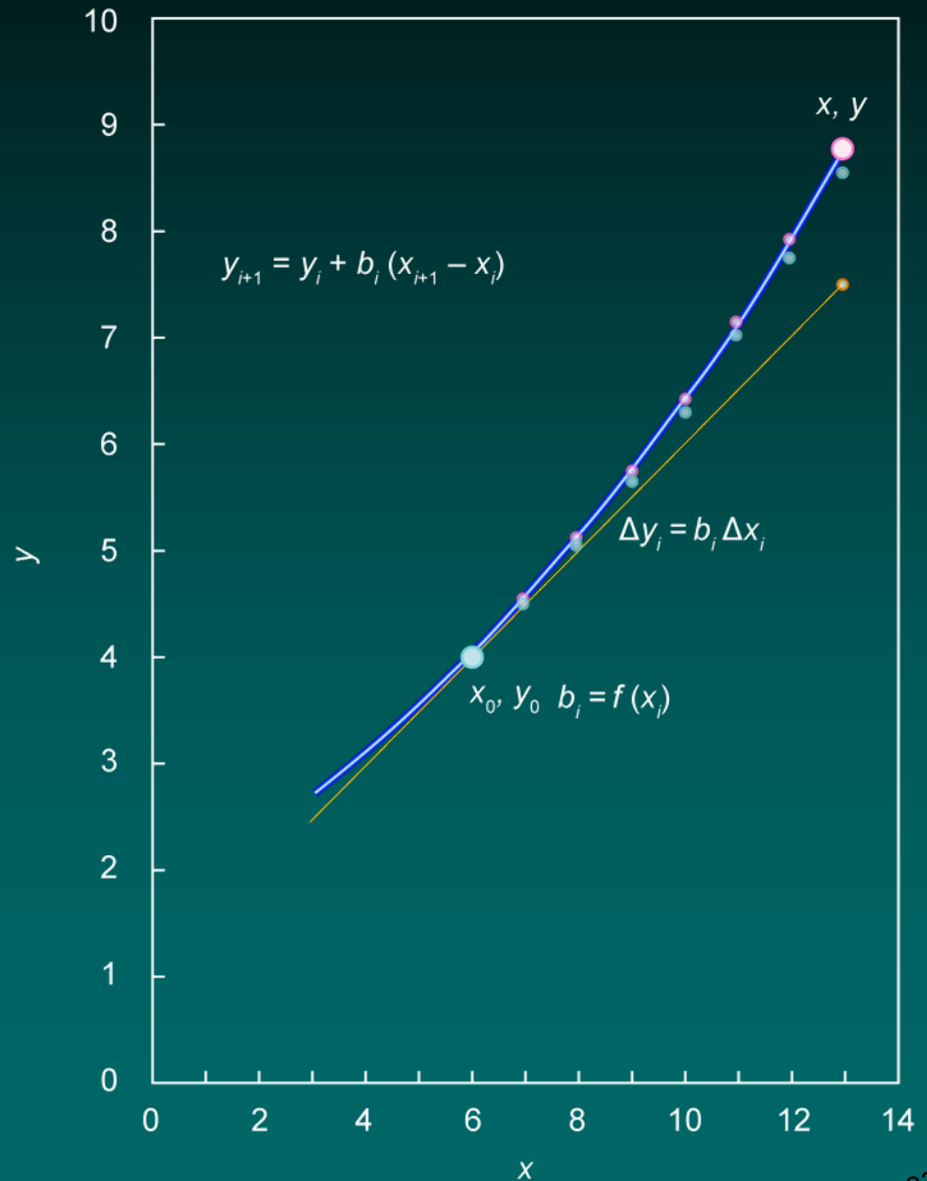


Numerická simulace

Neintegrovatelné a obtížně integrovatelné závislosti

Máme k dispozici výchozí hodnotu a funkční závislost změny závislé proměnné na nezávisle proměnné, nedokážeme ji však integrovat (buď příliš složité nebo nemožné).

Pak využijeme síly počítače k opakovaným výpočtům. Pro optimalizaci simulace se využívá nejen zkracování kroku x , ale také různého způsobu výpočtu směrnice v daném bodě (tečna k dané závislosti).



Numerická simulace

Neintegrovatelné a obtížně integrovatelné závislosti

Taylorův rozvoj

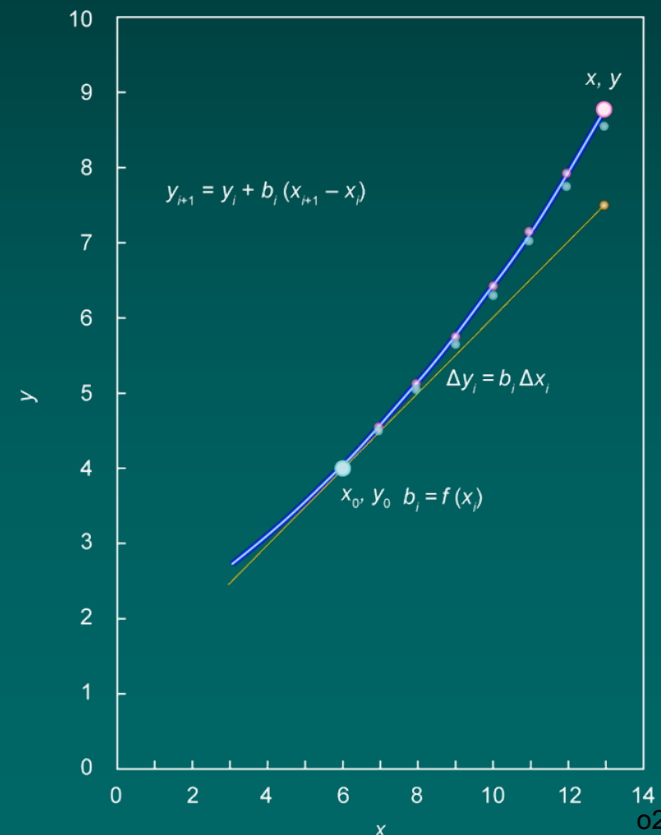
e2_37
$$f(x) = f(x_0) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right)_{x_0} (x - x_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_{x_0} (x - x_0)^n$$

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

e2_39
$$f(x_{i+1}) \approx f(x_i) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_i} (x_{i+1} - x_i)$$

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

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



Numerická simulace

Neintegrabilné a obtížně integrabilné závislosti

Numerická (číselná) simulace

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x_i} = fce(x_i) \quad [= a + bx_i]$$

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

x_0	y_0	$\Delta y_0 = fce(x_0)\Delta x$
$x_1 = x_0 + \Delta x$	$y_1 = y_0 + \Delta y_0$	$\Delta y_1 = fce(x_1)\Delta x$
$x_2 = x_1 + \Delta x$	$y_2 = y_1 + \Delta y_1$	$\Delta y_2 = fce(x_2)\Delta x$
...
$x_{n-1} = x_{n-2} + \Delta x$	$y_{n-1} = y_{n-2} + \Delta y_{n-2}$	$\Delta y_{n-1} = fce(x_{n-1})\Delta x$
$x_n = x_{n-1} + \Delta x$	$y_n = y_{n-1} + \Delta y_{n-1}$	

