

Základy termodynamiky: popis systému, termodynamické zákony, Gibsova rovnice, chemický potenciál

S termodynamikou se v základech potřebujeme seznámit proto, že je to věda popisující systémy z hlediska toku látek a energie.

Termodynamika je věda, která hledá vztahy mezi jednotlivými veličinami popisujícími stav svatému, tzv. stavovými veličinami a popisuje vývoj těchto stavových veličin v čase.

Termodynamika se zabývá popisem systémů a její popisný rámec, přesněji řečeno popisný rámec nerovnovážné termodynamiky můžeme aplikovat i na živé systémy:

Můžeme například zhodnotit energetickou bilanci daného ekosystému v čase, vypočítat účinnost využití sluneční radiace daným ekosystémem při převodu do biomasy, můžeme sledovat vývoj entropie v čase u daného ekosystému, byl sestaven termodynamický model srdce, pomocí termodynamických nástrojů lze popsat membránový transport.

Stabilitu lze rovněž považovat za termodynamickou veličinu popisující stav systému a časový vývoj některých termodynamických parametrů (entropie, Gibsova funkce) je s některými druhy stability těsně spjat.

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

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

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

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

Vzájemný vztah mezi systémem a jeho okolím je velmi důležitý, zvláště u otevřených systémů. Tento vztah bude pro nás později klíčový pro pochopení některých vlastností živých systémů.

Prostředí obklopující systém, například jeden živý organismus oklopen svým biotopem, je většinou mnohem větší, než samotný systém. Každá změna prostředí se jistým způsobem projeví na sledovaném systému. Ovšem změna v rámci systému může mít pouze zanedbatelné důsledky pro prostředí právě díky velikosti disporci systém-prostředí.

Systém a tedy i ekosystém můžeme dělit na dílčí subsystemy: například někdy se hovoří o globálním ekosystému – Gaii, v celém globálním ekosystému je ovšem přítomno velké množství subsystemů, lze například hovořit o ekosystému korálového útesu, o ekosystému deštného pralesa, z ekosystému může například vyčlenit jeho živou složku nebo za subsystemy můžeme označit jednotlivé populace

Vždy by však měly existovat jisté hranice, které daný subsystem vyčleňují.

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

Při popisu živých systémů však vycházíme z poznatků nerovnovážné termodynamiky,

V termodynamice rozlišujeme tři druhy systémů, na základě jejich interakce s okolím:

Systém izolovaný nemůže vyměňovat se svým okolím ani energii, ani částice ani informaci.

Izolovaný systém tedy připomíná jakousi dokonale izolovanou krabici, která přes své stěny nepropustí žádnou hmotu, ovšem ani žádný druh záření.

Systém uzavřený může se svým okolím vyměňovat energii a informaci, ne však částice.

Například dokonale uzavřené akvárium je příkladem takového systému: přes stěny neprojdou částice, ovšem energie a tedy i informace ano.

Systém otevřený může docházet k výměně energie, informace i částic s okolím.

Otevřeným systémem je každý živý organismus i ekosystém, a proto jsou otevřené systémy pro naše účely nejdůležitější.

Veličiny popisující systém dělíme na extenzivní a intenzivní. Toto rozdělení není pouze formální a je stěžejní pro pochopení řady termodynamických modelů a přístupů.

Extenzivní veličiny nazývané také globální se vztahují k systému jako celku. Pokud uvažujeme systém rozdělený na několik subsystémů, pak určitý extenzivní parametr celého systému je roven součtu dílčích extenzivních parametrů pro jednotlivé subsystémy.

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

Pokud tedy máme systém rozdělený na řekněme 15 podsystémů, potom pro celkovou hmotnost systému platí:

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

kde $m_1 \dots m_{15}$ jsou hmotnosti příslušných subsystémů,

této vlastnosti, kdy hodnotu veličiny popisující jistou charakteristiku systému, můžeme získat prostým součtem vlastností dílčích subsystémů, říkáme ADITIVITA

extenzivní parametry jsou tedy aditivní

potom ovšem můžeme systém popsat i pomocí veličin, které nejsou aditivní, například celkovou teplotu daného systému nezískáme součtem teplot jeho subsystémů,

takové veličiny nazýváme lokálními – intenzivními parametry

všichni víme, že hustota daného tělesa úzce souvisí s jeho hmotností, hustota totiž popisuje kolik „hmoty“ je v daném objemu

s tím koresponduje i jednoduchý vzorec pro vyjádření hustoty:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

pokud vztáhneme hustotu k celkovému počtu částic N_1 o jisté hmotnosti v daném systému o objemu V_1 můžeme tento vztah přepsat jako:

$$\rho_1 = \frac{N_1}{V_1}$$

pokud máme systém o objemu $V=V_1 + V_2$ a počtu částic $N = N_1 + N_2$

platí pro jeho celkovou hustotu:

$$\rho = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2}$$

Pokud bychom místo údajů o počtu částic N_1, N_2 měli k dispozici hustotu ρ_1 subsystému o objemu V_1 a hustotu ρ_2 subsystému o objemu V_2 , potom bychom celkovou hustotu systému o objemu $V_1 + V_2$ vyjádřili jako:

$$\rho = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

vidíme tedy, že celkovou hustotu získáme jako průměr dílčích hustot (hustot subsystémů) vztahený k objemovým frakcím příslušných subsystémů vzhledem k celkovému objemu systému $V_1 + V_2$

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

další intenzivní parametr, teplota T , vyjadřuje kolik tepla je v daném místě systému obsaženo, s přihlédnutím k hmotnosti daného objemového elementu, čím větší je totiž „hustota tepla“ v daném místě, tím je i vyšší jeho teplota: teplota T je tedy hmotnostní hustotou tepla, tedy hustotou tepla vztahenou ke hmotnosti

Mimo hustoty a teploty jsou dalšími intenzivními parametry systému například chemický potenciál μ , tlak p , elektrické napětí U atd

Intenzivní parametry nezávisí na velikosti systému a obecně nejsou aditivními funkcemi objemu

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

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

pochopení tohoto vztahu mezi extenzivními a intenzivními veličinami je velmi důležité: intenzivní parametry bývají zpravidla snáze experimentálně měřitelné, zvláště pro větší systémy, například teplota namísto entropie, hustota místo hmotnosti, napětí místo náboje

rovněž při popisu energetických změn v systémech je pochopení vztahu mezi extenzivními a intenzivními veličinami klíčové

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

pro popis energetických změn v systému zavádí termodynamika různé veličiny

pro nás jsou důležité především celková energie systému E , vnitřní energie systému U , práce, kterou systém vykoná na svém okolí A , práce, kterou vykoná okolí na systému A' , teplo obdržené systémem od jeho okolí Q , entropie systému S , enthalpie systému H , Gibsova energie systému G

celková energie systému E zahrnuje skutečně všechny formy energie, které u daného systému nalézáme, systém jako celek může mít jistou kinetickou energii, pokud se pohybuje a rovněž potenciální energii, pokud se nachází v určitém silovém poli, například gravitačním poli Země, tyto formy energie má systém jako celek

do celkové energie, ale pochopitelně zahrnujeme i energie všech částic tvořících příslušný systém tj. energii chemických vazeb molekul obsažených v systému, energii jader atomů, tvořících příslušné molekuly, kinetickou energii všech atomů a molekul, energii Van der Waalsových sil, kterými na sebe příslušné molekuly působí, energii vyčísloující uspořádání jednotlivých částic atd., tyto formy energie, náležející tedy jednotlivým částicím tvořícím systém označujeme jako *vnitřní energii* U

pokud bychom měli vnitřní energii charakterizovat, můžeme říct, že:

vnitřní energie je energie, kterou potřebujeme k vytvoření daného systému

vnitřní energie je extenzivní stavovou veličinou, tedy veličinou popisující stav systému

pokud vnitřní energii vztáhneme k jednotce hmoty, získáme *specifickou vnitřní energii*, která je intenzivní veličinou

mezi celkovou energií systému a jeho vnitřní energií tedy platí vztah:

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

kde E_{kin} je kinetická energie systému jako celku a E_{pot} je potenciální energie systému jako celku, tyto členy tedy do vnitřní energie nezahrnujeme

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

slovo bilanční se zde vztahuje k faktu, že důležitější než absolutní hodnota vnitřní energie, která může být ostatně vzhledem k předešle uvedenému těžko vyčíslitelná, je pro nás změna této vnitřní energie, která se odehrává právě na základě interakce mezi systémem a jeho okolím

bilanční popisy ekosystému, například stanovení čisté primární produkce ekosystému nebo modely popisující zadržování znečišťujících látek v ekosystému se vždy opírají o první zákon termodynamiky, nazývaný také první princip termodynamicky, a o zákon zachování hmoty, oba zákony jsou zákony bilančními

slovních formulací prvního zákona termodynamiky je několik, například:

vnitřní energie izolovaného systému je konstantní

energie se tedy zachovává, nemůže v systému vznikat jen tak, z ničeho nebo zanikat, v izolovaném systému můžeme tedy pozorovat pouze přeměnu jednotlivých forem energie na formy jiné, např. elektrické energie na mechanickou, mechanické na tepelnou, energie vazby na tepelnou či mechanickou atd.

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

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

toto působení se může dít dvěma základními způsoby:

první způsob spočívá v dodání jistého množství tepla dQ příslušnému systému

druhý způsob spočívá v působení externích sil na systém, tento způsob si poněkud rozebereme

pokud má síla zvýšit vnitřní energii systému, musí působit v dynamickém módu, například uvažujme učebnicový příklad válce naplněného ideálním plynem a uzavřeného pístem: zvenčí působí na píst určitá tlaková síla

$$F = sp$$

kde s je plocha pístu a p je tlak vně pístu (obecně na hranici mezi systémem a jeho okolím)

uvnitř systému je plyn pod tlakem p'

pokud jsou oba tlaky p, p' v rovnováze, nepůsobí vnější síla v dynamickém módu, nýbrž v módu statickém

pokud ovšem platí $p > p'$, potom se píst začne posouvat a plyn uvnitř pístu stlačovat, což povede k nárůstu vnitřní energie U systému

vnější síla tedy působí na píst v dynamickém módu

ze základů mechaniky je známo, že síla působící v dynamickém módu po jisté trajektorii koná práci:

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

kde dx představuje v našem případě velikost posunutí pístu

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

výměna tepla, mezi systémem a jeho prostředím vede rovněž ke změně vnitřní energie, ovšem tato energetická výměna může probíhat i tehdy, není-li konána žádná práce, proto má teplo výsadní postavení

všechny ostatní energetické výměny mezi prostředím a okolím lze vyjádřit formou práce

spojíme-li oba členy přispívající ke změně vnitřní energie systému U , tedy teplo a práci, do jedné rovnice, získáme matematikou formulaci prvního termodynamického zákona:

$$dU = dQ + dA$$

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

energie je schopnost systému konat práci

pokud se vrátíme k příkladu s pístem, nastanou-li změny v systému, takové, že pro tlak uvnitř pístu bude platit

$$p' = (p'_0 + dp), \quad p' > p$$

započne se píst posunovat vlivem expanze plynu v systému a systém bude konat práci na prostředí, posun pístu může například pohánět jistý proces

vnitřní energie systému tedy poklesne

podíváme-li se znova na vztah pro systémem vykonanou práci:

$$dA = Fdx = p' \cdot s \cdot dx$$

kde p' je vnitřní tlak (obecněji tlak na hranici systému a jeho prostředí), sdx je součin plochy pístu a jeho posunutí v rámci válce dx ,

tento součin je roven změně objemu plynu ve válci dV , tedy

$$dA = p' dV$$

můžeme tedy říct, že systém koná objemovou práci, vztah pro dA dává pro konkrétní případ pístu s válcem do souvislosti změnu vnitřní energie systému (na základě vykonané práce) s jistým intenzivním parametrem systému, v tomto případě tlakem a změnou odpovídajícího extenzivního parametru (tlak-objem), tedy objemu

Toto tvrzení zobecnil Gibbs:

každý druh energie je možné vyjádřit jako součin **intenzivního** (např. μ_i – chem. potenciál) a odpovídajícího **extenzivního** (Δn_i – přírůstek molů dané složky i) parametru

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

platí pro všechny druhy práce konané na systému nebo konané systémem, platí ovšem i pro teplo Q dodané či odebrané systému,

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

$$dQ = TdS$$

uvažujeme-li, že změna vnitřní energie systému se děje formou „mechanické“ či „chemické“ práce, nebo změnou tepla, s čímž si při popisu velké části procesů v živé přírodě vystačíme, můžeme pro změnu vnitřní energie systému psát:

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

kde n_m je počet molekul m -té sloučeniny a μ_m je chemický potenciál m -té sloučeniny, změna počtu molekul n_m se v systému může dít, buď přenosem příslušných molekul mezi systémem a prostředím, nebo zanikáním či vznikáním příslušných molekul v průběhu chemické reakce

záporné znaménko u členu $-pdV$ vyplývá z toho, že systém energii přijímá vlivem práce prostředí, pokud dochází ke kompresi a naopak ztrácí, pokud dochází k expanzi plynu,

změna extenzivního parametru vždy vyvolá i změnu intenzivního parametru, například změna objemu vyvolá změnu tlaku, ovšem změna tlaku může být vyvolána i dodáním tepla nebo změnou molarity, čili změnou dalších extenzivních veličin

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

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

v některých případech se na změně vnitřní energie systému podílejí i další druhy práce, (než předešle uvedená „mechanická“ a „chemická“), odpovídající jiným formám energie a vyjádřené příslušnými „páry“ extenzivních a intenzivních veličin.

Příklady „sdužených“ intenzivních a extenzivních parametrů jsou uvedeny v následující tabulce

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

Pokud bychom uvažovali případ, při kterém v rámci interakce systému s jeho okolím mohlo docházet pouze k výměně tepla a objemové práci, pak by pro vnitřní energii platilo:

$$dU = TdS - pdV$$

Pokud by ovšem daný děj probíhal za konstantního objemu, platilo-by:

$$dU = TdS = dQ$$

v tomto případě je změna vnitřní energie za konstantního objemu rovna teplu vyměněnému s okolím

děj probíhající za konstantního objemu nazýváme izochorický

můžeme tedy konstatovat, že pro výše uvedený systém je změna vnitřní energie při izochorickém ději rovna vyměněnému teplu

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

jsou to například všechny chemické reakce a biochemické reakce, při kterých dochází ke vzniku plynných produktů uvolňovaných do prostředí, tyto procesy navíc probíhají za atmosférického, tj. aproximativně konstantního tlaku a také za aproximativně konstantní teploty

z hlediska teplotní výměny mezi systémem a okolím dělíme reakce na endotermické a exotermické pokud například daná reakce uvolňuje teplo a zároveň systém, ve kterém reakce probíhá, expanduje do prostředí (uvolňují se plynné produkty) je energie předaná prostředí rovna

$$dE = dQ + pdV$$

tento vztah tedy zachycuje změnu energie prostředí na základě jeho interakce se systémem

na straně systému je potom bilance rovna:

$$dU = dQ - pdV$$

systém totiž expanzí vnitřní energii ztrácí, kdežto prostředí získává,

pro energetickou bilanci metabolických procesů na úrovni organismů i ekosystémů, bychom potřebovali veličinu, která popíše výměnu energie mezi systémem a okolím pouze na základě výměny tepla,

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

potřebovali bychom tedy veličinu, která energetické změny v systému za konstantního tlaku (tak jako při většině dějů v přírodě) popíše pouze na základě vyměněného tepla, podobně jako vnitřní energie při konstantním objemu

na základě předchozích dvou rovnic je zřejmé, že platí:

$$dU + pdV = dQ$$

výraz

$$H = U + pV$$

definuje veličinu H , kterou nazýváme enthalpií

právě enthalpie je veličina, která splňuje požadavky uvedené výše

toto tvrzení můžeme dokázat na základě příkladu uvedeného předešle: výraz $-pdV$ vyjadřuje objemovou práci konanou na úkor vnitřní energie systému, výraz pdV vyjadřuje objemovou práci, kterou obdrželo prostředí od systému: je evidentní, že $pdV = |-pdV|$

$$dU = TdS - pdV$$

pro enthalpii potom platí:

$$dH = TdS - pdV + d(pV)$$

pokud je $p = \text{konst.}$, potom:

$$dH = TdS - pdV + pdV$$

tedy

$$dH = dQ$$

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

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

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

standardními podmínkami podle konvence rozumíme teplotu 25°C a tlak jedné atmosféry

Vraťme se na chvíli k příkladu s pístem a zkoumejme vztah mezi změnou vnitřní energie při ději, kdy prostředí koná práci na systému a při ději, kdy systém koná práci na prostředí, za systém v tomto případě budeme považovat plyn uvnitř pístu a za prostředí vše ostatní

Uvažujme tedy, že jsme součástí prostředí a stlačujeme píst a zároveň systému dodáme jisté množství tepla, tím, že plyn v pístu zahřejeme

Podle prvního zákona bude energetická bilance systému rovna:

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

systém tímto naším počínáním získal schopnost konat užitečnou práci, ovšem tento proces nenastane, dokud my (prostředí) nepustíme píst

jakmile tak učiníme, píst se začne posouvat zpět a systém vykoná jistou práci na prostředí dA' a odevzdá prostředí teplo dQ' , vnitřní energie systému se v tomto případě sníží:

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

pokud předpokládáme, že děj je cyklický, tzn., že systém odevzdá prostředí stejné množství energie, jaké prvně přijal, platí:

$$dU_{10} = dU_{01}$$

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

pokud plyn posouvá pístem, dochází ke tření, kdyby ke tření nedocházelo, mohl by systém celé množství práce, které od prostředí obdržel při ději 0 – 1 předat prostředí ve formě užitečné práce při procesu 1 – 0

takto je část práce spotřebována pro překonání tření, pro práci vykonanou systémem proto platí:

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

člen dA_{ir} nazýváme ireverzibilní práci, tedy práci, která je znehodnocena,

všechny děje v přírodě jsou nevratné, a proto například nemůžeme využívat se 100% účinností přijatou potravu

dA_{ir} odpovídá „odpadnímu“ teplu, které při nevratných (ireverzibilních) proces vždy vzniká, pokud je systém tepelně izolován, zvýší toto odpadní teplo vnitřní energii systému, v našem případě válce s pístem unikne do prostředí

náš systém tedy nejen, že předá určitou část tepla, kterou získal, zpět prostředí (toto teplo označíme $d_e Q'$), ale sám v důsledku nevratných procesů produkuje jisté teplo („odpadní“), které označíme $d_i Q$

toto teplo může zvýšit vnitřní energii systému nebo uniknout do prostředí

při nevratných procesech tedy platí:

$$dA_{ir} > 0$$

$$dA_{ir} = d_i Q$$

jelikož víme, že teplo lze vyjádřit jako $T\Delta S$

platí pro nevratné procesy

$$dQ = TdS > 0$$

$$dS = dQ/T > 0$$

tato rovnice je matematickou formulací druhého zákona termodynamiky

slovních formulací má tento zákon, jehož povaha je podobně jako povaha prvního zákona axiomatická mnoho, například:

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

všechny děje probíhající v přírodě jsou nevratné, v přírodě pozorujeme něco, co bývá označováno jako šipka času, tj. jednosměrnost mnoha procesů: převádění tepla z teplejšího tělesa na chladnější, vyrovnávání koncentrací, náboje, obecně mizející gradienty a heterogenitu

druhý zákon termodynamiky ruší symetrii některých dějů vůči změně směru času, při tom zákony kvantové mechaniky a obecné relativity jsou vůči této změně obecně symetrické a sdělení obsažené

v druhém zákonu termodynamiky vychází z praktického pozorování, ale nebylo nikdy odvozeno coby důsledek z jakékoliv známé teorie

bilanci entropie *systemu* můžeme zapsat jako:

$$dS = d_iS + d_eS$$

kde d_eS je množství entropie, které projde přes hranice systému (možný je přechod v obou směrech) a d_iS popisuje produkci entropie uvnitř systému,

dle toho co jsme si již řekli o nevratných dějích je zřejmé, že platí:

$$d_iS > 0$$

pokud je systém izolovaný platí:

$$dS = dS_i$$

a pokud uvažujeme i vratné, děje, tedy děje, při kterých nedochází ke změně entropie, což je spíše teoretický konstrukt důležitý z hlediska vývoje termodynamiky můžeme pro izolovaný systém psát:

$$dS \geq 0$$

další z formulací druhého termodynamického zákona tedy je, že entropie *izolovaných* systémů zůstává konstantní nebo roste

entropie izolovaného systému tedy roste, až dosáhne maxima v rovnovážném stavu, v tomto stavu všechny procesy v systému ustávají a systém již se dále nevyvíjí: tento stav je velmi důležitý pro izolované systémy a systémy, které nemají mechanismy k tomu, aby udržovali toky mezi sebou a svým prostředím a podléhají tedy samovolnosti určené 2. zákonem:

sůl se v kádince s vodou rozpustí a časem se v celém roztoku ustálí homogenní koncentrace,

podobně se má tendenci „rozpouštět“ polutant emitovaná do ovzduší nebo do vod,

mrtvé tělo vychladne, rozloží se a jeho materiál se přemění na chemicky stabilní sloučeniny,

podobně ekosystém, který ztratí schopnost rezistence, se rozpadne,

entropie je důležitou veličinou právě proto, že určuje směr samovolných dějů a rovněž to, že každá užitečná práce se postupně „znehodnocuje“ je-li předávána mezi systémy

entropie je tedy veličina, pomocí které můžeme popsat evoluci systému,

maximem entropie je u daného systému určena jeho termodynamická rovnováha, tedy stav, při kterém již v systému neprobíhají žádné děje, zpravidla odpovídá stavu, kdy v systému nejsou přítomny žádné gradienty a sloučeniny tvořící systém jsou v maximálním oxidačním stavu,

termodynamická rovnováha bývá nazývána též rovnovážným stavem, což jsme již zmínili

entropie není jen jakýmisi vyčíslením nevratné práce při ireverzibilních dějích

má totiž vztah k uspořádání systému a informaci v systému obsažené,

slavná Boltzmanova rovnice entropie, vytesaná i na jeho náhrobku ve Vídni:

$$S = k \ln W$$

tvoří most mezi termodynamikou, teorií pravděpodobnosti, informační teorií, teorií dynamických systémů atd.

v této rovnici je W termodynamická pravděpodobnost stavu systému, která vyčísluje, jak je pravděpodobné, že se daný systém bude nacházet právě v daném stavu

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

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

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

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

Entropie může být kritérium pro vývoj systému jen tehdy, pokud je daný systém adiabaticky izolovaný (nevyměňuje s okolím teplo), což je patrné na základě dříve uvedeného příkladu s pístem na, kterém jsme ojasňovali pojem nevratné práce:

$$dS = dS_i = dQ/T$$

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

tak například pokud píst koná práci na prostředí, část vykonané práce, konkrétně ireverzibilní práce dA_{ir} se přemění v teplo, pokud je systém otevřený, nebo uzavřený (může docházet k přenosu energie, nikoliv hmoty), zvýší toto teplo entropii systému pouze dočasně, jelikož později unikne do prostředí, časem může systém od prostředí jisté teplo naopak získat, a proto vývoj změny entropie není pro systémy, které nejsou adiabaticky izolované vhodnou funkcí pro sledování vývoje systému.

Přírodní systémy nejsou adiabaticky izolované.

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

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

Za konstantního tlaku a teploty pak můžeme psát:

$$G = H - TS$$

Tato veličina se nazývá Gibbsova volná energie

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

Tato funkce musí dosahovat v termodynamické rovnováze minima, jelikož systém již nemá žádný potenciál konat práci.

Tato funkce dosahuje minima bez ohledu na občasnou výměnu tepla mezi systémem a prostředím, která může být pozorována u systémů v přírodě, které nejsou adiabaticky izolované.

Přísně vzato, pokud je daný systém schopen konat pouze objemovou práci a příslušné děje probíhají za konstantního tlaku a teploty a v systému neprobíhají chemické reakce, pak jakmile systém dospěje do termodynamické rovnováhy, platí:

$$(\delta G)_{T,p,n} \geq 0$$

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

Vzhledem k tomu, že úplný diferenciál pro Gibbsovu energii má tvar:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

platí za konstantní teploty a tlaku:

$$(dG)_{T,p} = \sum \mu_m dn_m$$

Tedy za konstantního tlaku a teploty je změna Gibbsovy energie určena probíhajícími chemickými reakcemi, respektive změnou chemického složení daného systému.

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

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

Podobně jako definujeme standardní změnu entalpie, definujeme i standardní změnu Gibbsovy energie ΔG_0 , definovanou pro teplotu 25 st. C a podmínky, kdy koncentrace (aktivity) reaktantů a produktů jsou rovny jedné.

S pomocí změny látkového množství a změny Gibbsovy energie i -té látky, můžeme na základě předchozího vztahu definovat (za konstantního tlaku a teploty) důležitou intenzivní veličinu, chemický potenciál μ_i :

$$\mu_i = \frac{\delta G}{\delta n_i}$$

Tento postup jsme si osvětlili již dříve a ilustruje obecně platný vztah mezi extenzivními (v našem případě Gibbsova energie) a intenzivními veličinami (v našem případě chemický potenciál) veličinami.

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

Čím je chemický potenciál vyšší, tím je daná reakce energeticky bohatší.

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

$$\mu = G_m$$

Podívejme se nyní na nejjednodušší projekci termodynamického myšlení do ekosystémového myšlení.