

9 Termodynamika

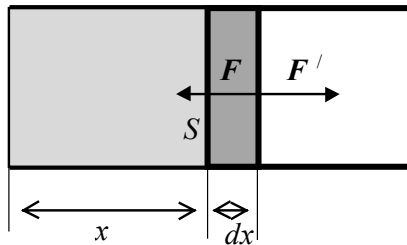
9.1 Práca plynu, teplo, prvý termodynamický zákon

Mnohé súvislosti medzi vlastnosťami látky možno vysvetliť i bez podrobného poznania vnútornej štruktúry látky, bez konkrétnej mikrofyzikálnej predstavy. Oblasť fyziky, ktorá takto postupuje, sa nazýva termodynamika a v ďalšom sa pokúsime na základe termodynamiky plynov objasniť aspoň základné princípy, na ktorých je tento prístup založený.

Majme plyn uzavretý vo valci s pohyblivým piestom s plochou S (Obr. 9.1). Nech tlak plynu je p , potom silu, ktorou pôsobí plyn na piest môžeme vyjadriť vzťahom:

$$F' = pS$$

Je zrejmé, že pre zabezpečenie rovnováhy musí okolie pôsobiť na piest silou F ktorá je rovnako veľká, ale opačne orientovaná. Pre prácu, ktorú vykoná plyn pri vratnom posunutí piesta o elementárnu dĺžku dx platí:



Obr. 9.1

$$dW' = F'dx = pSdx = pdV,$$

kde $dV = Sdx$ je elementárna zmena objemu plynu.

Ak sa piest posunie tak, že sa objem zmení z hodnoty V_1 na V_2 , platí:

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Ak označíme symbolom W prácu vonkajších síl, je zrejmé, že pre ten istý dej platí: $W = -W'$. Keďže vyššie zavedená práca plynu súvisí s objemovými zmenami plynu, hovoríme o **objemovej práci** plynu. O práci W , ktorú koná vonkajšia sila, hovoríme, že je to vonkajšia práca.

Ak plyn koná prácu, mení sa jeho energia. Takto sa dostávame k pojmu **vnútornej energie** plynu U v termodynamike, pre ktorú zrejme musí platiť:

$$dW' = -dW = -dU$$

$$W' = -W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = U_1 - U_2 = -\Delta U.$$

Prirodzene, že táto rovnica platí len v prípade ak súčasne nedochádza k inému spôsobu výmeny energie medzi plynom a okolím.

Z kinetickej teórie plynu vyplynulo, že jeho vnútorná energia závisí len od teploty. Ak sa mení vnútorná energia, mení sa i teplota a naopak. Ak je objemová práca plynu kladná, zmena vnútornej energie je záporná a teda musí klesať i teplota plynu. Plyn v takomto prípade odovzdáva energiu okoliu. Naopak pri stláčaní plynu bude objemová práca záporná, zmena vnútornej energie kladná, teplota rastie a hovoríme, že plyn dostáva od okolia energiu prostredníctvom vonkajšej práce. Takýto spôsob interakcie plynu s okolím označíme ako **mechanická interakcia**.

Teplota plynu a teda i vnútorná energia plynu sa môže meniť i tak, že dáme plyn do tepelného kontaktu s telesom inej teploty. Zo skúsenosti vieme, že po určitom čase sa teploty telesa a plynu vyrovnajú, teda dôjde k zmene vnútornej energie plynu. Ak budeme predpokladať, že nedochádza k mechanickej interakcii (konštantný objem plynu), analogicky ako pre prácu môžeme písať:

$$dQ' = -dQ = -dU$$

$$Q' = -Q = U_1 - U_2 = -\Delta U.$$

Veličina Q charakterizuje výmenu energie medzi sústavou a okolím pri takejto interakcii a nazývame ju **teplom**. Interakciu, medzi dvoma telesami rôznej teploty, počas ktorej cez nespočetné množstvo interakcií medzi stavebnými časticami telies dochádza k dynamickej rovnováhe (k rovnosti strednej kinetickej energie molekulárneho pohybu v oboch interagujúcich telesách) budeme nazývať **tepelnou interakciou**.

Ak súčasne dochádza k mechanickej i tepelnej interakcii plynu s okolím, pre

zmenu vnútornej energie platí:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

alebo

$$dU = dW + dQ = dQ - dW', \quad dQ = dU + dW'.$$

, . Tieto vzťahy predstavujú matematickú formuláciu tzv. **prvého termodynamického zákona**. Táto veta hovorí, že teplo, ktoré dodáme plynu, sa spotrebuje na zvýšenie vnútornej energie plynu a na plynom vykonanú prácu. Je potrebné na tomto mieste uviesť, že vnútorná energia je jednoznačnou funkciou stavu plynu a je teda jednou zo stavových veličín plynu. Naopak práca a teplo nie sú stavovými veličinami. Majú svoj zmysel len v súvislosti s interakciou plynu a okolia, pri ktorej dochádza k energetickým výmenám.

9.2 Molárna a hmotnostná tepelná kapacita plynov

Pod molárnou tepelnou kapacitou budeme rozumieť množstvo tepla, ktoré musíme dodať jednému mólu plynu, aby sme ho ohriali o jeden stupeň (K alebo °C). Hmotnostná tepelná kapacita je definovaná rovnako, ale sa vzťahuje na hmotnostnú jednotku (1 kg). Venujme sa najskôr molárnej tepelnej kapacite, prechod k hmotnostnej tepelnej kapacite je potom jednoduchý.

Predovšetkým pri plynoch je potrebné rozlíšiť molárnu tepelnú kapacitu za stáleho objemu C_V a molárnu tepelnú kapacitu za stáleho tlaku C_p . Matematicky ich vyjadríme vzťahmi:

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p.$$

Ak dodávame teplo plynu za stáleho objemu, nedochádza k mechanickej interakcii s okolím, alebo inými slovami, plyn nekoná prácu a dodané teplo sa prejaví len zmenou vnútornej energie plynu. Teda platí:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}.$$

Ak využijeme výsledky kinetickej teórie plynov, dostávame:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} (nU_0) = \frac{d}{dT} \left(\frac{i}{2} RT \right) = \frac{i}{2} R.$$

Najlepšia zhoda s experimentom sa dosahuje v prípade jednoatómových plynov. S rastúcim počtom atómov v molekule sa objavuje čoraz väčší odklon od

hodnôt vyššie uvedeného modelu, pričom predovšetkým pre nízke teploty je pre uspokojivý výklad nevyhnutné použiť kvantovo-mechanický model.

Ak dodávame teplo plynu tak, že udržiavame konštantný tlak, môže tento plyn súčasne i mechanicky interagovať so svojim okolím. Pomocou 1. termodynamického zákona a vyššie uvedených výsledkov dostávame:

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \frac{dU + dW'}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} + \frac{1}{n} \frac{pdV}{dT}$$

$$pV = nRT \Rightarrow \frac{1}{n}pdV = RdT, \quad \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2}R = C_V.$$

Po dosadení a úprave

$$C_p = C_V + R.$$

Posledný vzťah udáva súvis medzi molárnymi tepelnými kapacitami a nazýva sa **Mayerovým vzťahom** (pre molárne tepelné kapacity).

Analogické vzťahy teraz napíšeme pre hmotnostné molárne kapacity, ak použijeme súvis medzi molárnou tepelnou kapacitou C a hmotnostnou tepelnou kapacitou c :

$$c = \frac{C}{M},$$

kde M je molárna hmotnosť.

Platí:

$$c_V = \frac{C_V}{M} = \frac{i}{2} \frac{R}{M}$$

$$c_p = \frac{C_p}{M} = \frac{C_V + R}{M} = c_V + \frac{R}{M}.$$

Posledný vzťah je Mayerovým vzťahom pre hmotnostné tepelné kapacity.

Pomocou molárnej a hmotnostnej tepelnej kapacity môžeme vyjadriť zmenu vnútornej energie nasledovnými spôsobmi:

$$dU_0 = C_v dT$$

$$dU = ndU_0 = nC_v dT = \frac{m}{M} C_v dT = \frac{m}{M} c_v M dT = mc_v dT.$$

9.3 Niektoré stavové zmeny ideálneho plynu

9.3.1 Izochorický dej

$$V = \text{konšt.}$$

$$W' = 0$$

$$Q = \Delta U = mc_V (T_2 - T_1).$$

V tomto prípade sa teda celé dodané teplo spotrebuje na zvýšenie vnútornej energie plynu, ak naopak plyn teplo odovzdáva, deje sa tak na úkor jeho vnútornej energie.

9.3.2 Izobarický dej

$$p = \text{konšt.}$$

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

$$\begin{aligned} Q &= \int dU + dW' = mc_V \int dT + \int p dV = mc_V \int dT + \int \frac{m}{M} R dT = \\ &= m \left(c_V + \frac{R}{M} \right) \int_{T_1}^{T_2} dT = mc_p (T_2 - T_1). \end{aligned}$$

9.3.3 Izotermický dej

$$T = \text{konšt.}$$

$$W' = \int p dV = \int \frac{p_1 V_1}{V} dV = p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$dU = mc_V dT = 0$$

$$Q = \int dU + dW' = \int dW' = W'.$$

Pri tejto stavovej zmene sa celé dodané teplo premení na prácu plynom vykonanú.

9.3.4 Adiabatická stavová zmena

Takáto stavová zmena sa realizuje v tepelne izolovanej sústave a teda môže dôjsť len k mechanickej interakcii medzi sústavou a okolím. Prirodzene, dokonale izolovaná sústava neexistuje. Za približne adiabatické možno považovať také deje, ktoré prebiehajú dostatočne rýchlo vzhľadom na rýchlosť tepelnej výmeny medzi sústavou a okolím. Platí:

$$dQ = 0$$

$$dU = dQ - dW' = -dW' \Rightarrow dW' = -dU.$$

Pri takomto deji teda plyn koná prácu na úkor vnútornej energie. Zrejme platí:

$$W' = - \int dU = - \int_{T_1}^{T_2} mc_V dT = -mc_V (T_2 - T_1).$$

Vzťah medzi elementárnou prácou a elementárnou zmenou vnútornej energie môžeme postupne upravovať tiež nasledovným spôsobom:

$$pdV = -mc_V dT \Rightarrow mc_V dT + pdV = 0.$$

Diferencovaním stavovej rovnice dostávame:

$$pdV + Vdp = nRdT \Rightarrow dT = \frac{pdV + Vdp}{nR}.$$

Potom po dosadení a úpravách:

$$mc_V \frac{pdV + Vdp}{\frac{m}{M}R} + pdV = 0$$

$$\left(c_V \frac{M}{R} + 1 \right) pdV + c_V \frac{M}{R} Vdp = 0 \quad / \cdot \frac{R}{M}$$

$$\left(c_V + \frac{R}{M} \right) pdV + c_V Vdp = 0$$

$$c_p pdV + c_V Vdp = 0. \quad / \cdot \frac{1}{c_V pV}$$

Ďalej nech

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v},$$

potom

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Integráciou poslednej rovnice dostávame:

$$\kappa \ln V + \ln p = \ln (\text{konšt.})$$

$$\ln (pV^\kappa) = \ln (\text{konšt.}) \Rightarrow pV^\kappa = \text{konšt.},$$

kde $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ je Poissonova konštanta. Posledná rovnica udáva súvis medzi tlakom a objemom pri adiabatycznej stavovej zmene. Obraz tejto závislosti v $p - V$ diagrame sa nazýva **adiabata**. Keďže Poissonova konštanta je vždy väčšia ako 1, adiabata je strmšou krivkou ako izoterma.

Pri adiabatycznej zmene sa mení aj teplota plynu. Platí:

$$pV^\kappa = \text{konšt.}, \quad \frac{pV}{T} = \text{konšt.}$$

Z pomeru týchto rovníc pre súvis objemu a teploty pri tomto deji dostaneme:

$$V^{\kappa-1}T = \text{konšt.}$$

Pri adiabatycznej kompresii teplota rastie, naopak pri expanzii klesá.

Prácu pri adiabatickom deji môžeme počítať i nasledovným spôsobom:

$$\begin{aligned} W' &= \int p dV = p_1 V_1^\kappa \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\kappa} = p_1 V_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} [V^{1-\kappa}]_{V_1}^{V_2} = \\ &= p_1 V_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} (V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}) = \frac{p_1 V_1^\kappa}{1-\kappa} V_1^{1-\kappa} \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} - 1 \right) = \\ &= \frac{p_1 V_1}{1-\kappa} \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right) = \frac{nRT_1}{1-\kappa} \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{nR}{1-\kappa} (T_2 - T_1) = \\ &= \frac{\frac{m}{M} R}{\frac{c_v - c_p}{c_v}} (T_2 - T_1) = \frac{mc_v \frac{R}{M}}{-\frac{R}{M}} (T_2 - T_1) = -mc_v (T_2 - T_1). \end{aligned}$$

Postupne sme teda dospeli k rovnakému výsledku ako sme to už urobili vyššie na základe 1. termodynamického zákona.

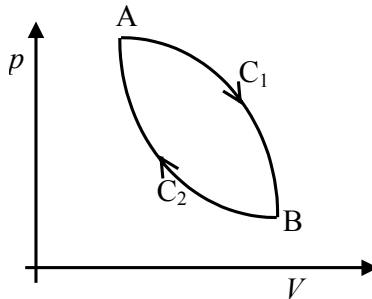
9.4 Carnotov ideálny kruhový dej

Pod **kruhovým dejom** budeme rozumieť dej, pri ktorom sa plyn, alebo všeobecne skúmaná sústava, dostane cez rad stavových zmien späť do pôvodného stavu. V $p - V$ diagrame bude takýto dej zobrazený uzavretou krivkou. Pretože plyn po kruhovom deji bude mať rovnaké hodnoty všetkých stavových veličín, teda aj rovnakú teplotu, celková zmena jeho vnútornej energie je nulová. V opačnom prípade by sme sa dostali do rozporu so zákonom zachovania energie. Matematicky možno túto skutočnosť vyjadriť vzťahom:

$$\oint dU = 0.$$

Táto rovnica je tiež jednou z matematických formulácií 1. termodynamického zákona.

Pomocou tohto vzťahu možno ukázať nasledovnú vlastnosť vnútornej energie. Majme dva stavy plynu, ktorých obrazmi v $p - V$ diagrame nech sú body A a B (Obr. 9.2). Prevedme plyn najskôr zo stavu A do stavu B po krivke AC_1B a potom späť z bodu B do A po krivke BC_2A . Celý tento proces predstavuje kruhový dej a teda platí:



Obr. 9.2

$$\oint dU = \int_{AC_1B} dU + \int_{BC_2A} dU = 0 \Rightarrow \int_{AC_1B} dU = - \int_{BC_2A} dU = \int_{AC_2B} dU.$$

Zrejme platí nasledovné tvrdenie:

Celková zmena vnútornej energie závisí len od počiatočného a koncového stavu

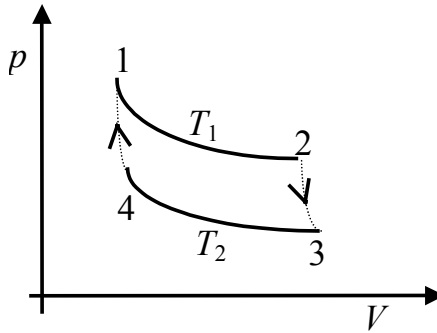
plynu a nezávisí od spôsobu akým sa prechod medzi uvedenými stavmi realizoval. Ďalej platí:

$$\oint dU = \oint (dQ + dW) = \oint dQ + \oint dW = Q + W = 0,$$

kde W a Q je práca a teplo, ktoré plyn prijal od okolia počas kruhového deja. Je zrejmé, že ak Q je kladné, W musí byť záporné alebo inými slovami, ak plyn prijíma teplo, musí okoliu odovzdávať prácu a naopak. Objavuje sa tu teda možnosť premeny tepla na prácu. Tomuto problému bude venovaná ďalšia časť tejto kapitoly.

Najprv stručne popíšeme tzv. **vratný** (reverzibilný) **dej**. Vratným nazývame dej, ktorý prebieha za neustálej rovnováhy s okolím. Táto rovnováha zabezpečuje, že ľubovoľne malou zmenou stavovej veličiny možno beh deja kedykoľvek zmeniť na opačný. Vratné deje sa vyznačujú maximálnou pracovnou úspornosťou. Sú limitným prípadom skutočných dejov, ktoré sú prakticky vždy nevratné. Uvažujme teraz kruhový dej ideálneho plynu pozostávajúci z nasledovných postupných vratných stavových zmien:

1. izotermická expanzia pri teplote T_1 ,



Obr. 9.3

2. adiabatická expanzia,
3. izotermická kompresia pri teplote T_2
4. adiabatická kompresia.

Takýto dej nazývame **Carnotovým ideálnym kruhovým dejom**.

Urobme energetickú bilanciu týchto dejov:

1. $Q_1 = W'_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
2. $W'_2 = -mc_v (T_2 - T_1), \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\kappa-1}$
3. $Q_2 = W'_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$
4. $W'_4 = -mc_v (T_1 - T_2), \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\kappa-1}$

Z rovníc 2. a 4. sa dá ukázať, že platí:

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

$$W'_2 = -W'_4.$$

Pri celom kruhovom deji teda plyn získal od okolia prostredníctvom tepla energiu:

$$Q = Q_1 + Q_2 = W' = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2).$$

Vidíme, že rovnaké množstvo energie bolo odovzdané okoliu prostredníctvom mechanickej práce.

Z celkového množstva energie, ktorú plyn odobral zo zásobníka tepla prostredníctvom tepla Q_1 pri teplote T_1 , sa len časť odovzdá okoliu prostredníctvom práce. **Účinnosť** Carnotovho kruhového deja potom definujeme ako podiel celkovej práce a tepla prijatého od zásobníka tepla, t.j. vzťahom:

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = \frac{nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Zariadenie, ktoré prostredníctvom opakujúceho sa kruhového deja umožňuje premenu tepla na mechanickej prácu, sa nazýva tepelný stroj. Jeho účinnosť je vždy menšia ako 1, pretože pre teploty, medzi ktorými stroj pracuje, platí $T_2 < T_1$.

Nakoľko deje v Carnotovom cykle sú vratné, je zrejmé, že môžu prebiehať v oboch smeroch. Ak tento cyklus prebieha v opačnom smere, ako sme to vyššie popísali, hovoríme o chladiacom stroji. Skutočné deje nie sú vratné, preto je význam ideálneho cyklu dôležitý v tom, že jeho účinnosť je maximálna aká sa vôbec dá dosiahnuť za daných podmienok.

9.5 Druhý termodynamický zákon

Priekopníkom v oblasti skúmania tepelných strojov bol francúzsky inžinier S. Carnot. Medzi významné závery jeho práce patrí tzv. Carnotova veta: Všetky

vratné stroje pracujúce medzi tými istými teplotami majú rovnakú účinnosť. Účinnosť pritom nezávisí od pracovnej látky ani od charakteru vratného kruhového deja. Podľa tejto vety je vzťah pre účinnosť, odvodený pre Carnotov kruhový dej, platný pre akékoľvek stroje pracujúce vratne medzi teplotami T_1 a T_2 . Hoci vo všeobecnosti tepelné stroje premieňajú teplo na mechanickú prácu, ani ideálny stroj nie je schopný premeniť všetko teplo získané z vonkajších zdrojov úplne na prácu. Hypotetický stroj, ktorý by dokázal úplne meniť teplo na prácu, sa nazýva perpetuum mobile druhého druhu. Všetky doterajšie skúsenosti potvrdzujú, že takýto stroj zásadne nemožno zostrojiť. Tento empirický poznatok vyjadruje **2. termodynamický zákon**. Existuje niekoľko jeho formulácií:

Planck: Nie je možné zostrojiť periodicky pracujúci stroj, ktorý by nič iné nespôsobil, len odoberal teplo zo zásobníka a konal rovnocennú prácu.

Clausius: Pri styku dvoch telies s rozličnou teplotou teplo prechádza vždy z telesa teplejšieho na chladnejšie a nikdy nie naopak.

Možno ukázať, že rôzne formulácie 2. termodynamického zákona sú rovnocenné, teda ich tvrdenia vyplývajú jedno z druhého a naopak.

Uvažujme ideálny Carnotov kruhový dej, pre ktorý ako už vieme platí:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Veličina Q/T sa nazýva redukované teplo, takže posledný vzťah môžeme slovne vyjadriť nasledovne: pri vratnom Carnotovom cykle sa súčet redukovaných tepiel rovná nule. Každý všeobecný vratný kruhový dej si môžeme rozdeliť na "elementárne" cykly, pre ktoré platí vyššie uvedené tvrdenie. Možno potom ukázať, že pri akomkoľvek vratne uskutočnenom kruhovom deji je splnená rovnica:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

kde dQ je teplo prijaté vratným procesom pri teplote T a integrácia sa vzťahuje na celý kruhový dej. Tento vzťah je zvykom označovať za **matematické vyjadrenie 2. termodynamického zákona**.

Rovnakým spôsobom, ako sme to urobili pri vnútornej energii, môžeme ukázať, že platí:

$$\int_{AC_1B} \frac{dQ}{T} = - \int_{BC_2A} \frac{dQ}{T} = \int_{AC_2B} \frac{dQ}{T}.$$

Táto rovnica hovorí, že výsledok integrálu $\int_A^B \frac{dQ}{T}$, vzťahujúci sa na vratný prechod zo stavu A do stavu B, závisí len od týchto stavov a nezávisí od spôsobu ako sa tento prechod uskutočnil. Tento integrál preto umožňuje definovať novú stavovú veličinu, ktorú nazývame **entrópiou** a je zvykom označovať ju symbolom S . Pre jej diferenciál platí:

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

Jej celková zmena pri prechode zo stavu A do B bude:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

Týmto vzťahom je určená zmena entrópie. Pre výpočet jej hodnoty potrebujeme preto poznať túto hodnotu aspoň v jednom bode. Táto hodnota plyní s tzv. Nernstovej vety, ktorá sa niekedy označuje tiež aj ako tretí termodynamický zákon a znie: Entrópia každej kryštalickej chemicky čistej látky pri nulovej absolútnej teplote je nulová (s približovaním sa k absolútnej nule konverguje k nule).

Uvažujme teraz tepelne izolovanú sústavu. Zrejme platí:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow S_B = S_A.$$

Pri vratných adiabatických dejoch sa entrópia sústavy nemení. Hovoríme, že adiabatický dej je izentropický.

Doteraz sme sa zaoberali vratnými dejmi. Teraz nás bude zaujímať, ako sa zmení entrópia pri samovoľne v prírode prebiehajúcich nevratných dejoch. Ako príklad uvedieme dva takéto deje - prenos tepla z telesa teplejšieho na chladnejšie a expanziu plynu do vákuu.

Prenos tepla.

Majme dve telesá, teleso A s teplotou T_1 a teleso B s teplotou T_2 , pričom $T_1 > T_2$. Ak ich spojíme, podľa druhej vety termodynamickej bude teplo prechádzať z teplejšieho na chladnejšie teleso, až kým sa teploty vyrovnajú. Bude nás zaujímať ako sa pritom zmení celková entrópia tejto izolovanej sústavy. Prvé teleso odovzdá teplo dQ' a druhé teleso prijme teplo dQ , pričom platí $dQ' = -dQ$. Zmena entrópie prvého telesa teda bude $dS_A = -\frac{dQ}{T_1}$ a zmena entrópie

druhého $dS_B = \frac{dQ}{T_2}$. Keďže entropia je aditívna veličina, celková zmena entropie skúmanej izolovanej sústavy bude:

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{-T_2 + T_1}{T_1 T_2} dQ = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ.$$

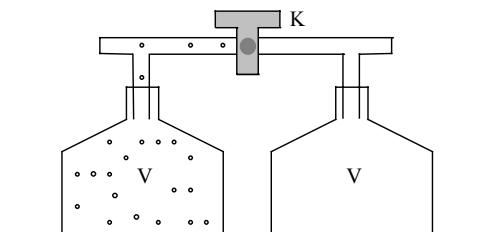
Keďže $T_1 > T_2$, celková zmena entropie je kladné číslo, to znamená, že pri tomto deji entropia narastá:

$$dS > 0.$$

Expanzia do vákua.

Majme v kalorimetri uložené dve nádoby objemu V , ktoré sú spojené kohútikom K. V prvej nádobe je plyn a v druhej je vákuum (Obr. 9.4). Keď otvoríme kohútik K, plyn z prvej nádoby bude expandovať aj do druhej, až nakoniec bude objem plynu $2V$. Pri tomto deji plyn nekoná prácu (pretože sa rozpína do vákua) a keďže je uzavretý v nádobe s nevodivými stenami, je aj prenos tepla nulový.

Z prvého termodynamického zákona vyplýva, že aj zmena vnútornej energie



Obr. 9.4

je potom nulová, a keďže ide o ideálny plyn a vnútorná energia je iba funkciou teploty, pri tomto deji nedochádza ani k zmene teploty: $T_1 = T_2$. Tento dej je nevratný a určite existuje rozdiel entropií medzi konečným a počiatočným stavom, ale nie je možné ho vypočítať podľa definičného vzťahu pre rozdiel entropií, pretože ten platí iba pre vratný dej. Nájdeme preto ľubovoľnú vratnú cestu, ktorá spája počiatočný a koncový stav. Môže to byť izotermická expanzia z V na $2V$, a keďže entropia je stavová veličina, jej zmena nezávisí od cesty, ale iba od počiatočného a koncového stavu. Ak teda vypočítame zmenu entropie pre izotermickú zmenu z objemu V na objem $2V$, výsledná zmena entropie

bude rovnaká ako pre náš nevratný dej.:

$$\Delta S = \int_V^{2V} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} nRT \ln \frac{2V}{V} = nR \ln 2.$$

Opäť teda máme výsledok:

$$\Delta S > 0,$$

teda entrópia aj pri tomto samovoľne prebiehajúcom nevratnom deji narastá. Druhý termodynamický zákon sa dá formulovať aj takto: **prirodený proces**, ktorý začína v jednom a končí v druhom rovnovážnom stave, bude prebiehať tým smerom, ktorý spôsobí, že **entrópia systému a okolia vzrastie**.

Prirodzený proces je vždy nevratný. V prípade vratných dejov entrópia systému a okolia bude konštantná, a ak napr. sústava prijala teplo pri konštantnej teplote od okolia, jej entrópia vzrastie, ale entrópia okolia sa o tú istú hodnotu zmenší. Celková entrópia sústavy a okolia teda ostane nezmenená. Pomocou entrópie sa teda dá zistiť na základe druhého termodynamického zákona, či daný dej môže v prírode prebiehať samovoľne.

Ak sa v rovnovážnom systéme v dôsledku nejakého vonkajšieho podnetu poruší rovnováha, bude v ňom prebiehať samovoľne nevratný dej až po nejaký nový rovnovážny stav tak, že pritom narastie entrópia. To, že **narastie entrópia**, možno vyjadriť aj tvrdením, že **narastie neusporiadanosť systému** - tieto dve tvrdenia sú ekvivalentné. Pri prenose tepla by sme mohli počiatkový stav charakterizovať výrokom: častice prvého telesa majú teplotu T_1 a častice druhého teplotu T_2 , kým pre konečný stav platí: častice oboch telies majú konečnú teplotu T . Pri expanzii do vákua v počiatkovom stave boli všetky molekuly plynu v objeme V , kým v konečnom stave boli v dvojnásobnom objeme $2V$. Je vidieť, že v oboch prípadoch sú počiatkové tvrdenia "silnejšie" - vyjadrujú väčšiu usporiadanosť systému, ako konečné.