

Konštanta úmernosti  $k$  v predchádzajúcej rovnici je závislá od voľby  $\tau_1$ . Vhodnou voľbou  $\tau_1$ , vyplývajúcou napríklad z požiadavky, aby práve tak ako v plynovej stupnici Kelvinovej aj v stupnici termodynamickkej teplota varu vody za normálnych podmienok bola o 100 stupňov vyššia ako teplota mrazu vody, môžeme docieľiť, aby bolo  $k = 1$ . Medzi všetkými absolútnymi stupnicami teploty, zodpovedajúcimi rôznym hodnotám konštanty  $k$ , existuje teda jedna, pre ktorú je  $k = 1$ , takže je totožná s Kelvinovou stupnicou stanovenou zmenami objemu alebo tlaku ideálneho plynu. Označuje sa týmže symbolom  $T$  a volá sa *absolútnou teplotou Kelvinovou*.

**12.14. Entropia.** Účinnosť akéhokoľvek tepelného stroja, v ktorom prebieha vratný Carnotov kruhový dej medzi teplotami  $T_1$  a  $T_2$ , podľa Carnotovej vety je

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

kde teploty  $T_1$  a  $T_2$  podľa výsledkov predchádzajúceho článku môžeme pokladať už za absolútne.

Ak píšeme:  $Q_2' = -Q_2$ , bude tiež

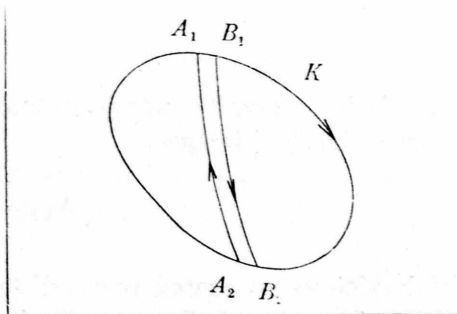
$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

čiže pre každý vratný Carnotov kruhový dej platí:

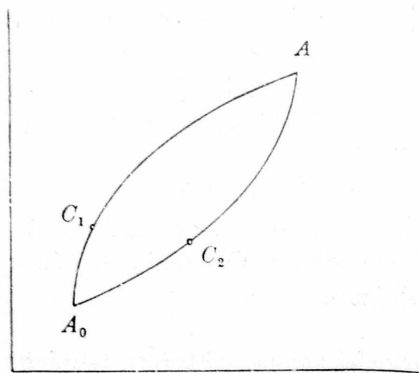
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1)$$

Stav látky alebo systému látok v termodynamickej rovnováhe je daný istým konečným počtom stavových, od seba nezávislých veličín (parametrov). Nech je ich  $n$ . Môžeme ich považovať za súradnice bodu v  $n$ -rozmernom priestore. Sled všetkých stavov pri ľubovoľnom vratnom kruhovom deji predstavuje potom v sebe uzavretú krivku v  $n$ -rozmernom priestore. Všetky stavy, do ktorých sa môžeme dostať zo stavu zvoleného adiabaticky, predstavujú adiabatickú plochu.

Schematicky je naznačený kruhový dej na obr. 12.13 v sebe uzavretou krivkou  $K$ . Zvoľme na nej dva blízke body  $A_1$  a  $B_1$ , predstavujúce dva sebe blízke stavy systému pri teplote  $T_1$ .



Obr. 12.13



Obr. 12.14

Prechádzajú nimi dve adiabatické plochy, ktoré krivku  $K$  vo všeobecnosti pretínajú aspoň ešte v dvoch bodoch  $A_2$  a  $B_2$ . Vratný prechod systému zo stavu  $A_1$  do stavu  $B_1$ , pri teplote  $T_1$ , nech je spojený s absorpciou tepla  $(dQ)_1$ , prechod zo stavu  $B_2$  do stavu  $A_2$ , pri teplote  $T_2$ , s absorpciou tepla  $(dQ)_2$ . Pre elementárny Carnotov cyklus daný bodmi  $A_1 - B_1 - B_2 - A_2 - A_1$  podľa vzorca (1) môžeme písať:

$$\frac{(dQ)_1}{T_1} + \frac{(dQ)_2}{T_2} = 0$$

Pretože celú plochu krivky  $K$  môžeme rozdeliť adiabatickými krivkami na ľubovoľne veľký počet pásov a pre každý z nich platí rovnica vyššie napísaného tvaru, máme veľmi dôležitý výsledok: *Pri akomkoľvek vratne uskutočnenom kruhovom deji je splnená rovnica*

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2)$$

kde  $dQ$  je pri teplote  $T$  vratne prijaté teplo a integrácia sa vzťahuje na celý kruhový dej.

V kruhovom deji naznačenom na obr. 12.14 písmená  $A_0$  a  $A$  nech predstavujú dva rozličné stavy sústavy látok. Podľa rovnice (2) pre vratný kruhový dej  $A_0 C_1 A C_2 A_0$  môžeme písať:

$$\oint_{A_0 C_1 A C_2 A_0} \frac{dQ}{T} = \int_{A_0 C_1 A} \frac{dQ}{T} + \int_{A C_2 A_0} \frac{dQ}{T} = 0$$

alebo

$$\int_{A_0 C_1 A} \frac{dQ}{T} = - \int_{A C_2 A_0} \frac{dQ}{T} = \int_{A_0 C_2 A} \frac{dQ}{T}$$

Podľa tejto rovnice práve tak ako integrál diferenciálu vnútornej energie (vzorec 12.5.2) aj integrál

$$S_A = \int_{A_0}^A \frac{dQ}{T} \quad (3)$$

vzťahujúci sa na *vratný* prechod sústavy látok z jej ľubovoľne zvoleného základného stavu  $A_0$  do stavu daného  $A$ , závisí len od týchto stavov. Týmto integrálom definovaná veličina  $S$  je preto ďalšou termodynamickou funkciou

tiež len stavu sústavy látok a podľa Clausia nazýva sa jej *entropiou*. Diferenciál entropie je teda

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4)$$

kde  $dQ$  je elementárne tepelné množstvo, ktoré bolo sústavou látok pri teplote  $T$  vratným spôsobom prijaté.

Rovnicu (2) po zavedení entropie môžeme písať aj v tvare

$$\oint dS = 0 \quad (5)$$

ktorý predstavuje pre všeobecné úvahy najvhodnejšiu matematickú formuláciu *druhej vety termodynamickej*.

Práve tak ako prvá veta termodynamická viedla k definícii vnútornej energie  $U$  ako funkcie stavu, veta druhá umožnila definovať entropiu  $S$  tiež ako funkciu len stavu sústavy látok a obidve funkcie majú ešte jednu spoločnú vlastnosť: Vnútorná energia sústavy látok úplne izolovanej od okolia sa s časom nemení. Podobne entropia sústavy od jej okolia tepelne izolovanej ( $dQ = 0$ ) pri všetkých reverzibilných zmenách jej stavu ostáva tiež konštantná. Inými slovami: *Pri reverzibilných adiabatických dejoch entropia sa nemení*. Podľa Gibbsa vratné adiabatické deje sa preto nazývajú aj dejmi *izentropickými*. Je dôležité pripomenúť vratnosť uvažovaných adiabatických dejov, lebo — ako sa v nasledujúcom článku presvedčíme — pri nevratných adiabatických dejoch sa entropia sústavy zväčšuje.

Podľa jej definície jednotkou entropie v sústave SI je 1 joule/°K, používa sa však aj vyjadrenie v cal/°K.

**Príklad 1.** Vypočítame entropiu  $s_1$  1 g vody teploty 100 °C a entropiu  $s_2$  1 g nasýtenej vodnej pary rovnakej teploty za tlaku 1 at. Za základný stav zvolíme stav v kvapalnom skupenstve pri teplote 0 °C. Dostávame, keďže merné teplo vody je  $c = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{K}$  a latentné teplo varu vody za tlaku 1 at  $l = 539 \text{ cal/g}$ ,

$$s_1 = \int_{273^\circ}^{373^\circ} \frac{dQ}{T} = \int_{273^\circ}^{373^\circ} \frac{c dT}{T} = c \ln \frac{373}{273} = 0,313 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{K}}$$

$$s_2 = s_1 + \frac{l}{373^\circ\text{K}} = \left( 0,313 + \frac{539}{373} \right) \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{K}} = 1,757 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{K}}$$

**12.15. Entropia pri nevratných dejoch.** Už v čl. 12.10 sme si uvedomili, že reverzibilne prebiehajúce deje sa vyznačujú najväčšou pracovnou úspor-  
nosťou. Podľa toho účinnosť  $\eta'$  tepelných, na kruhových dejoch založených