

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 úsporou. Podľa toho účinnosť η' tepelných, na kruhových dejoch založených

strojov, ktoré pracujú nereverzibilne, je vždy menšia ako účinnosť strojov vratných. Táto účinnosť je teda vždy

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

čo použitím rovnosti $Q_2' = -Q_2$ môžeme upraviť na tvar

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

kde Q_2 označuje teplo prijaté pri teplote T_2 . Túto nerovnosť platnú pre dva tepelné zásobníky možno zovšeobecniť pre ich ľubovoľný počet podobným spôsobom, ako sme to urobili pri zavádzaní entropie v predchádzajúcom článku. Pre spojitě prebiehajúci nevratný kruhový dej platí teda všeobecne

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (1)$$

Majme na mysli kruhový dej, pri ktorom sústava zo svojho začiatočného stavu 0 prechádza *nevratným* spôsobom do konečného stavu K , avšak z tohto vracia sa späť do stavu začiatočného spôsobom *vratným*. Pre tento ako celok nevratný kruhový dej podľa predchádzajúcej rovnice platí:

$$\int_{0(\text{nevr.})}^K \frac{dQ}{T} + \int_{K(\text{vr.})}^0 \frac{dQ}{T} < 0$$

alebo, ak v druhom integráli, ktorý sa vzťahuje na vratne vedený dej, vymeníme hranice aj znamienko,

$$\int_{0(\text{nevr.})}^K \frac{dQ}{T} < \int_{0(\text{vr.})}^K \frac{dQ}{T} = S_K - S_0$$

lebo integrál z diferenciálu $\frac{dQ}{T}$, keď sa vzťahuje na vratne vedený dej, značí zväčšenie entropie.

V sústave, ktorá je od svojho okolia tepelne izolovaná, $dQ = 0$. Podľa predošlej nerovnosti pri všetkých nevratných dejoch v takýchto sústavách je preto $0 < S_K - S_0$, alebo $S_K > S_0$. Slovami: *Pri všetkých nevratných dejoch, ktoré prebiehajú v sústavách od ich okolia tepelne izolovaných, sa ich entropia zväčšuje.* Pretože všetky samovoľne prebiehajúce deje sú nevratné, platí toto tvrdenie aj pre ne.

Hovoríme, že sústava látok je v termodynamickvej rovnováhe, keď sa v nej nemenia ani množstvá, ani vlastnosti jednotlivých fáz. Každá mysliteľná (virtuálna) zmena v sústave, ktorá je v rovnováhe, je však zmenou reverzibilnou. Keď takáto zmena je uskutočnená za tepelnej izolácie, entropia sa pri nej nemení. Podmienkou rovnováhy je teda, aby sa pri každej virtuálnej a za tepelnej izolácie vykonanej zmene stavu sústavy zmena jej entropie rovnala nule,

$$(\delta S)_{dQ=0} = 0 \quad (2)$$

Ak sústava od svojho okolia tepelne izolovaná nie je v rovnováhe, napríklad v rôznych jej miestach je nerovnaká teplota alebo tlak, ktoré sa samovoľne vyrovnávajú, v sústave samovoľne prebiehajú nevratné deje, ktorými sa sústava dostáva bližšie k rovnováhe. To sa deje tak dlho, až entropia nadobudne svoju za daných podmienok najväčšiu hodnotu; potom ďalšie nevratné deje už nie sú možné a sústava je v rovnováhe. Rovnováha tepelne izolovanej sústavy sa teda vyznačuje tým, že jej entropia má pri daných podmienkach maximálnu hodnotu.

Príklad 1. Odvodíme vzorce pre entropiu 1 grammolekuly ideálneho plynu. Zväčšenie entropie S pri nekonečne malej zmene stavu grammolekuly ideálneho plynu je:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dA' + dU}{T} = \frac{p dV + C_v dT}{T} = R \frac{dV}{V} + C_v \frac{dT}{T}$$

Preto

$$S = R \ln V + C_v \ln T + \text{const}$$

Ako príklad nevratného deja majme na mysli *Gay-Lussacov pokus*, pomocou ktorého sa študuje závislosť vnútornej energie plynu od jeho objemu (čl. 12.7). Pri tomto pokuse sa objem plynu zväčšuje nevratne na dvojnásobok a teplota ostáva prakticky nezmenená. Podľa práve odvodeného vzorca súčasná zmena entropie 1 grammolekuly plynu je skutočne

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} = 0 + R \ln 2 > 0$$

12.16. Voľná a potenciálna termodynamická energia. Za rovnováhy v sústave látok sú len od stavu sústavy závislé tieto veličiny: tlak p , objem V , abs. teplota T , a ako už vieme, aj vnútorná energia sústavy U a jej entropia S . Každá z týchto veličín utvorená funkcia (pravda, tak, aby sčítance mali rovnaké fyzikálne rozmery) je nepochybne závislá tiež len od stavu sústavy a nie aj od spôsobu, ako sa sústava dostala do svojho daného stavu. S jednou takto odvodenou funkciou stavu sústavy látok sme sa už oboznámili v čl. 12.6.