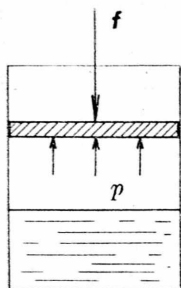


čokoľvek menilo. K objaveniu zákona o zachovaní energie, prvého a veľmi významného princípu nielen termodynamiky, ale celej fyziky, ba možno povedať aj všetkých ostatných exaktných prírodných vied, podstatne prispeli práve tieto stále bezúspešne opakované pokusy o zostrojenie perpetuum mobile (prvého druhu). Prvá veta termodynamická sa preto dakedy nazýva aj princípom nemožnosti zostrojenia takéhoto stroja.

Pre riešenie konkrétnych fyzikálnych úloh prvú vetu termodynamickú treba vyjadriť pomocou vhodného matematického vzťahu alebo rovnice. Na tento účel sa výborne hodí pojem vnútornej energie telesa alebo sústavy telies.

12.5. Vnútna energia telesa a sústavy látok. Hovoríme, že od svojho okolia izolované teleso alebo sústava látok je v *termodynamickej rovnováhe*, keď teplota a tlak sú v sústave všade rovnaké a neprebiehajú už v nej nijaké makroskopicky pozorovateľné zmeny, najmä keď sa nemenia množstvá v sústave prítomných fáz.



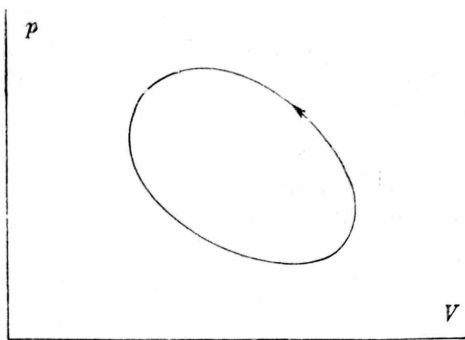
Obr. 12.1

Každé teleso alebo sústava látok môže energiu zo seba vydávať aj energiu od svojho okolia prijímať, a to v rozličnej forme. Majme na mysli napríklad plyn vo valci s pohyblivým piestom, alebo kvapalinu v rovnováhe s jej nasýtenou parou v podobnom valci (obr. 12.1). Vnútny prierez valca nech je q . Keď chceme, aby piest nemenil svoju polohu, a vo vnútri sústavy je tlak p , na piest s prierezom q musí z vonkajšej strany pôsobiť sila $f = pq$. Keď však túto silu napríklad zmenšíme, v ideálnom prípade o ľubovoľne malú hodnotu — df , pôsobením tlaku p vyvíjaného sústavou piest sa začne pohybovať proti smeru tejto sily. Pri posunutí piesta o dĺžku dx vykoná sústava vo valci proti vonkajšej sile prácu (*objemovú*) $dL = qp \, dx = p \, dV$, o ktorú bude energia sústavy menšia a súčasne energia jej okolia (napríklad stláčanej ocelevej pružiny) väčšia. V práve opísanom prípade energia odchádza zo sústavy do jej okolia, a to vo forme mechanickej. Keby sme však boli silu f o niečo zväčšili, pri rovnako veľkej zmene objemu rovnako veľká mechanická energia by bola prešla v smere opačnom, teda do sústavy z jej okolia. Ešte jednoduchšie ako výmenu mechanickej energie môžeme uskutočniť výmenu energie vo forme tepelnej. Za tým účelom stačí dať teleso alebo sústavu látok do priameho alebo aj nepriameho styku s ľubovoľným iným telesom, ktorého teplota je o niečo menšia alebo väčšia.

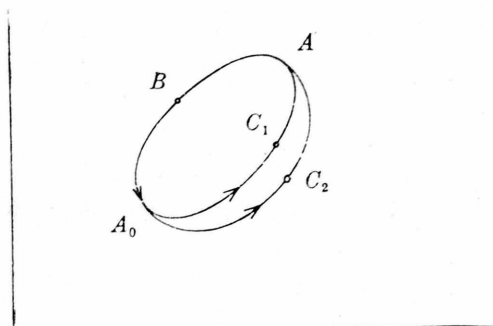
Ako už vieme, stav každej sústavy, v ktorej je rovnováha, je úplne určený potrebným počtom stavových veličín, stav sústavy s daným zložením, ktorá sa nachodí v jedinom ohraničenom objeme, dvoma od seba nezávislými

stavovými veličinami, napríklad *objemom a tlakom*. Keď ich číselné hodnoty zvolíme za súradnice bodu, v tomto prípade v rovine osí objemu a tlaku, bude okamžitý stav takejto sústavy úplne určený polohou bodu v tejto rovine. Pravda, vo všeobecnom prípade, keď sa sústava nenachodí v jedinom objeme, jej okamžitý stav je úplne určený až polohou bodu v troj- alebo i viacrozmernom priestore.

Keď sa stav sústavy mení, hovoríme tiež, že sa v nej niečo deje, alebo, že v nej prebieha určitý dej. Symbolicky nazývame takýto dej *kruhovým (cyklickým)*,



Obr. 12.2



Obr. 12.3

kým), keď konečný stav sústavy je totožný so začiatočným stavom. Z toho, čo sme vyššie povedali, je zrejmé, že grafickým obrazom kruhového deja v jednoduchom prípade je v sebe uzavretá čiara v rovine (obr. 12.2), v zložitejšom prípade vo viacrozmernom priestore.

Majme na mysli ľubovoľný kruhový dej, ktorý prebieha v ľubovoľnej sústave látok. Pri elementárnej zmene svojho stavu nech pritom sústava prijme od svojho okolia energiu dU . Podľa prvej vety termodynamickej (zákonu o zachovaní energie) pri akomkoľvek kruhovom deji sa prijatá energia rovná nule,

$$\oint dU = 0 \quad (1)$$

Ak by sa totiž tento súčet nerovnal nule, ale bol napríklad väčší alebo menší ako nula, bolo by možné opakovaním kruhového deja množstvo energie v okolí sústavy ľubovoľne zmenšiť alebo zväčšiť, čo je v rozpore so zákonom o zachovaní energie.

Rovnica (1) je pre rôzne kvantitatívne úvahy najvhodnejším vyjadrením prvej vety termodynamickej.

Predstavme si, že nejaká sústava látok prešla zo svojho stavu A (obr. 12.3)

cez stav B do stavu A_0 a potom v prvom prípade cez stav C_1 , avšak pri opakovaní kruhového deja cez stav C_2 vrátila sa späť do stavu A . Pretože podľa rovnice (1) pri obidvoch kruhových dejoch celková sústavou prijatá energia sa rovná nule, je správna rovnica

$$\int_{A \rightarrow B \rightarrow A_0} dU + \int_{A_0 \rightarrow C_1 \rightarrow A} dU = \int_{A \rightarrow B \rightarrow A_0} dU + \int_{A_0 \rightarrow C_2 \rightarrow A} dU$$

teda aj rovnica

$$\int_{A_0 \rightarrow C_1 \rightarrow A} dU = \int_{A_0 \rightarrow C_2 \rightarrow A} dU$$

podľa ktorej pri prechode sústavy z jej ľubovoľne zvoleného stavu A_0 do akéhokoľvek iného stavu A celková sústavou od jej okolia prijatá energia závisí len od týchto stavov, nie však aj od dráhy tieto dva stavy spájajúcej, t. j. od spôsobu prechodu sústavy z jej začiatočného stavu A_0 do stavu A .

Táto okolnosť umožňuje zaviesť do termodynamických úvah veličinu závislú len od stavu sústavy, prvú a najdôležitejšiu termodynamickú stavovú funkciu, tzv. *vnútornú energiu* sústavy U_A , integrálom

$$U_A = \int_{A_0}^A dU \quad (2)$$

podľa ktorého *vnútorná energia sústavy sa rovná celkovej energii, ktorá sa musí sústave dodať, keď chceme, aby sústava prešla zo svojho základného stavu (ktorý bol zvolený ľubovoľne) do stavu daného.*

Predstavme si, že sme diferenciál vnútornej energie telesa alebo sústavy látok podľa nejakých úvah vyjadrili v tvare $dU = f_1(p_1, p_2, \dots) dp_1 + f_2(p_1, p_2, \dots) dp_2 + \dots + f_k(p_1, p_2, \dots) dp_k$, kde p_i sú od seba nezávislé stavové veličiny a f_i ich nejaké funkcie. Pretože vnútorná energia sústavy látok je funkciou len jej stavu, značí to, že jej práve napísaný diferenciál je úplný. Funkcie f_i splňujú preto vzťahy tvaru

$$\frac{\partial f_i}{\partial p_k} = \frac{\partial f_k}{\partial p_i} \quad (3)$$

čo sa pri niektorých termodynamických výpočtoch s výhodou používa.

Sústavy látok pri zmenách svojich stavov prijímajú energiu od svojho okolia alebo energiu svojmu okoliu odovzdávajú najčastejšie vo forme *mechanickej* (stav sústavy meníme konaním práce, alebo zariadime vec tak, aby sústava konala prácu) a *tepelnej* (sústavu ohrievame alebo ochladzujeme). Keď príslušné elementárne množstvá sústavou prijatej energie označíme dA a dQ , pre elementárne zväčšenie vnútornej energie sústavy môžeme v takýchto prípadoch písať:

$$dU = dA + dQ \quad (4)$$

Elementárne množstvá dA a dQ môžu byť kladné aj záporné. Záporným je napríklad elementárne tepelné množstvo dQ , keď sústava teplo od svojho okolia v skutočnosti neprijíma, ale mu ho odovzdáva. Za účelom väčšej názornosti v ďalších úvahách elementárne množstvá sústavou jej okoliu odovzdávaných energií budeme značiť dA' a dQ' , takže bude $dA' = -dA$ a $dQ' = -dQ$. Veľmi dôležité je uvedomiť si, že zatiaľ čo je $\oint dU = 0$, vo všeobecnosti ani $\oint dQ \neq 0$, ani $\oint dA \neq 0$. Z rovnice (1), t. j. z rovnice $\oint (dA + dQ) = 0$ vyplýva len, že je napríklad

$$\oint dA' = - \oint dA = \oint dQ \quad (5)$$

alebo

$$\oint dQ' = - \oint dQ = \oint dA \quad (6)$$

Slovami: *Pri kruhovom deji sústavou vykonaná práca sa rovná sústavou súčasne od okolia prijatému teplu*, alebo *pri kruhovom deji sústavou uvoľnené teplo rovná sa súčasne sústavou od jej okolia prijatej mechanickej energii* (vonkajšími silami proti silám sústavy vykonanej práci). Keď však dej nie je kruhový, z rovnice (4) vyplýva, že v takomto všeobecnom prípade je napríklad

$$\Delta A' = -\Delta U + \Delta Q \quad (7)$$

t. j. *sústavou vykonaná práca sa rovná úbytku jej vnútornej energie zväčšenému o teplo, ktoré sústava od svojho okolia súčasne prijala*.

Podľa rovníc (5) a (6) a na rozdiel od celkovej sústavou prijatej alebo okoliu odovzdanej energie pri kruhovom deji sústavou vykonaná práca alebo sústavou prijaté teplo nerovnajú sa vo všeobecnosti nule, diferenciály týchto veličín nie sú úplné (nemožno preto napríklad povedať, koľko tepla je v nejakom telese). Táto okolnosť je veľmi významná, lebo podľa rovnice (6) pomocou vhodného kruhového deja umožňuje nielen zväčšovať teplotu telies vykonávaním práce (čo je možné aj bez kruhového deja, napr. trením), ale podľa rovnice (5) v tzv. *tepelných strojoch* umožňuje aj vykonávanie práce len tým, že sa teplota vhodne zvolených telies znižuje. Pravda, na to, aby sa pri nejakom kruhovom deji skutočne vykonávala práca, je potrebné, aby pri ňom vcelku prijaté teplo bolo kladné, takže potom aj sústavou vykonaná práca $A' = \oint dA'$ je kladná. Takýto kruhový dej sa nazýva *pracovným* alebo *pozitívnym*. Pozitívne kruhové deje, keďže na svoj priebeh nepotrebujú vynakladanie nijakej mechanickej energie, ba naopak ešte ju produkujú, prebiehajú samovoľne. Opakom pozitívnych kruhových dejov sú tzv. *deje negatívne*, pri ktorých je sústavou jej okoliu odovzdávané teplo $Q' = \oint dQ'$

kladné, takže sa sústave musí dodávať energia vo forme netepelnej, ktorá podľa rovnice (6) je $A = \oint dA = Q'$.

V čl. 12.12 sa presvedčíme, že pri všetkých pozitívnych, t. j. pracovných kruhových dejoch niečo tepla *musí* prechádzať z nejakého telesa teplejšieho na teleso chladnejšie a naopak pri dejoch negatívnych *môže* niečo tepla prejsť z telesa chladnejšieho na teleso teplejšie. Negatívne kruhové deje, ktoré, pravda, — ako už vieme — neprebiehajú samovoľne, ale musia byť uskutočňované s vynakladaním energie vhodnej formy, môžu sa teda používať na ochladzovanie telies, aj keď v ich okolí nie sú nijaké telesá s teplotou ešte nižšou (*princíp chladničiek*).

12.6. Tepelné kapacity za stáleho objemu a za stáleho tlaku. Entalpia. Už v čl. 11.1 sme nazvali tepelnou kapacitou telesa teplo potrebné na jeho ohriatie o jeden stupeň, pričom sme so samozrejmosťou predpokladali, že ohrievanie prebieha za konštantného tlaku. V skutočnosti možno teploty telies meniť aj za dodržiavania iných podmienok, napríklad tak, že sa pri ohrievaní telesa namiesto tlaku, pod ktorým sa teleso nachodí, nemení jeho objem. Pretože teplota potrebná na rovnaké zväčšenie teploty telies v oboch týchto prípadoch nemusia byť a ani nie sú rovnaké, v termodynamike rozlišujeme *tepelné kapacity za stáleho objemu a za stáleho tlaku*. Sú definované vzorcami

$$C_v = \frac{(dQ)_v}{dT} \text{ a } C_p = \frac{(dQ)_p}{dT} \quad (1)$$

podľa ktorých pri ohrievaní telies nimi prijímané teploty sú $(dQ)_v = C_v dT$ a $(dQ)_p = C_p dT$.

Rozlišovanie tepelných kapacít za stáleho objemu a za stáleho tlaku je dôležité najmä pri plynach, ktorých objem sa pri ich ohrievaní za stáleho tlaku pomerne značne mení. Plyn pri svojom ohrievaní za stáleho tlaku koná preto súčasne aj dosť veľkú objemovú prácu $p dV$, na ktorú sa spotrebuje časť dodávaného tepla. Pri plynach je preto tepelná kapacita C_p zreteľne väčšia ako C_v . Je samozrejmé, že všetko to, čo sme práve povedali o tepelných kapacitách, vzťahuje sa aj na teploty merné, atómové a molekulové.

Podľa rovnice (12.5.4) teplo prijímané ľubovoľným množstvom nejakej látky pri akejkoľvek zmene jej stavu je:

$$dQ = dU - dA = dU + dA' = dU + p dV$$

lebo mechanická práca dA' môže byť v takomto prípade konaná len ako práca objemová. Z tejto rovnice vyplýva, že $(dQ)_v = (dU)_v$ a $(dQ)_p = (dU)_p +$