

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 tepla potrebné 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 tepla 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 plynoch, ktorých objem sa pri ich ohrievaní za stáleho tlaku pomerne značne mení. Plyn pri svojom ohrievaní za stáleho tlaku koná preto súčasne aj dost veľkú objemovú prácu  $p dV$ , na ktorú sa spotrebuje časť dodávaného tepla. Pri plynoch 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 tepla 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  $(dQ)_p = (dU)_p +$

+  $p(dV)_r$ . Pomocou prvého z týchto vzťahov pre tepelnú kapacitu zvoleného množstva látky za stáleho objemu ako funkciu jej stavu dostávame výraz

$$C_r = \frac{(dQ)_r}{dT} = \frac{(dU)_r}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_r \quad (2)$$

lebo vnútorná energia určitého množstva látky jej teplotou a objemom je úplne určená.

Aby sme mohli odvodiť podobný vzorec pre tepelnú kapacitu za stáleho tlaku  $C_p$ , musíme najprv zaviesť do svojich úvah ďalšiu termodynamickú funkciu tiež len stavu látky. Touto funkciou je tzv. *entalpia*, definovaná vzorcom

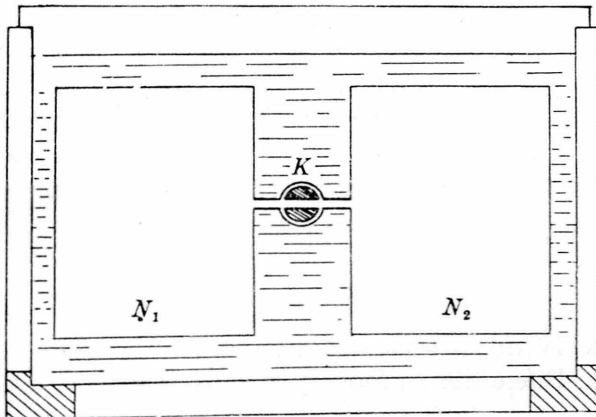
$$H = U + pV \quad (3)$$

v ktorom  $U$  je vnútorná energia,  $p$  tlak a  $V$  objem daného množstva látky alebo sústavy látok.

Diferencovaním rovnice (3) za stáleho tlaku dostávame  $(dH)_p = (dU)_p + p(dV)_p = (dQ)_p - p(dV)_p + p(dV)_p = (dQ)_p$ . Preto

$$C_p = \frac{(dQ)_p}{dT} = \frac{(dH)_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

lebo stav látky a teda aj jej entalpia v jej niektorom skupenstve je tlakom a teplotou tiež úplne určená.



Obr. 12.4

**12.7. Niekoľko vzťahov platných pre ideálny plyn.** Vnútorná energia každej látky, keďže je jej stavovou funkciou, závisí vo všeobecnosti od jej teploty aj od jej objemu. Že vnútorná energia plynu závisí od jeho teploty, vyplýva už zo vzorca (12.6.2), ktorý vyjadruje jeho tepelnú kapacitu za stáleho objemu.