

4 ZÁKLADY CHEMICKEJ TERMODYNAMIKY

4.1 Úvod

Chemická termodynamika sa zaoberá vzájomnými premenami jednotlivých foriem energie, smerom fyzikálnych a chemických dejov a ich rovnováhou. Termodynamickú sústavu možno opísať dvoma metódami.

Prvá metóda je založená na tom, že na opis celku treba poznať vlastnosti jednotlivých častíc (atómov, molekúl), z ktorých sa skladá sústava. V tomto prípade treba poznať mikroštruktúru sústavy a opis robiť štatistickými metódami. Zaoberá sa s procesmi, ktoré sa odohrávajú vo vnútri molekúl a atómov (napr. opis správania ideálneho plynu pomocou kinetickej teórie, ktorá je založená na atómovej teórii). Stav sústavy sa charakterizuje na základe štruktúrnych vlastností látky (treba poznať formy pohybu atómov, molekúl). Mikroskopické pohyby častíc sú veľmi rozmanité. Pri opise treba poznať – určiť v určitom súradnicovom systéme: polohu každej častice, ich rýchlosť, hybnosť, formy energie, atď.). Je veľmi veľa mikroskopických vlastností, pretože v sústave je veľa rozmanitých častíc. Z tohto dôvodu opísať stav sústavy je veľmi obtiažny. Uvedený prístup opisu je vlastný **štatistickej termodynamike**.

Druhá metóda vychádza z priemerných vlastností častíc, ktoré sa prejavujú ako vnímateľné vlastnosti: ako tlak, teplota, objem, zloženie, veľkosť povrchu, hmotnosť, látkové množstvo a pod. Pri tomto opise sa nezaobráme rozborom mikročastíc, ale celým súborom častíc, ktoré sa navonok prejavujú ako vlastnosti makroskopickej sústavy. Pri tejto metóde sa nezaujíname o procesy, ktoré sa odohrávajú vo vnútri častíc (atómov, molekúl alebo medzi molekulami). Táto metóda opisu nezávisí od atómovej teórie látky. Získané vzťahy, ktoré sa odvodujú touto metódou majú len všeobecný charakter, t. j. vyjadrujú to čo je pre všetky sústavy spoločné, zatiaľ čo konkrétna aplikácia toho ktorého vzťahu na určitý systém vyžaduje zavedenie koeficientov a konštánt, buď empirických alebo vypočítaných zo štruktúrnych údajov. Uvedený prístup k problému je typicky **fenomenologický**.

V nasledujúcich kapitolách sa budeme zaoberať klasickou termodynamikou s fenomenologickým prístupom. Pôjde najmä o aplikáciu termodynamických zákonov na procesy fyzikálne a chemické, ktoré sa uskutočňujú v mnohozložkových a viacfázových sústavách.

4.2 Ďalšie dôležité základné pojmy termodynamiky

Sila a energia. Mechanické vzájomné pôsobenie – mechanický dej – charakterizuje sila F [N]. Čo je to sila? To čo spôsobuje pohyb telesa nazývame **silou**. Sila teda spôsobí zmenu stavu mechanickej sústavy, napr. zmenu stavu sústavy zo stavu pokoja do pohybu. Možno povedať, že vonkajšie pôsobenie sily na teleso (sústavu) vyvolá pohyb telesa. Dej (pohyb – translačný, kruhový) bude prebiehať dovtedy, kým sa teleso (sústava) nedostane do novej rovnovážnej polohy. Zmena rovnovážnej polohy telies však nezávisí iba od veľkosti sily, ale aj od toho ako dlho vieme zabezpečiť silový účinok na sústavu t. j. silové pôsobenie. Hovoríme o veľkosti kapacity vyvinutia sily t. j. o zotrvačnej schopnosti hmoty. Tejto kapacite hovoríme, že je **energia**.

Charakteristika energie. Energia vyjadruje schopnosť hmoty konať prácu, je mierou pohybu hmoty a predstavuje určitú zásobu pohybu. Je všeobecná schopnosť meniť rovnovážny stav sústavy. Poznáme veľa foriem pohybu hmoty a preto poznáme aj veľa foriem energie (napr. mechanickej, elektrickej, chemickej a pod.).

Energie rozdeľujeme: vonkajšiu a vnútornú

Vonkajšia energia je: potenciálna – polohová E_p a kinetická – pohybová E_k (kinetická energia translačného a rotačného pohybu). Potenciálna energia je daná polohou sústavy v silovom poli voči zvolenému referenčnému stavu. Nepoznáme absolútnu hodnotu potenciálnej energie. Vieme určiť iba jej zmenu t. j.

$$\Delta E_p = mg(z_2 - z_1) \quad (4.2-1)$$

Kinetická energia je daná pohybom sústavy ako celku

$$\Delta E_k = \frac{1}{2}m(w_2^2 - w_1^2) \quad (4.2-2)$$

V pokojovom stave rýchlosť sústavy je rovná nule a preto aj hodnota kinetickej energie sa rovná nule $E_k = 0$.

Stav mechanickej sústavy je jednoznačne určený: súradnicami miesta v priestore a rýchlosťou v určitom časovom okamžiku. Ak poznáme stav mechanickej sústavy vieme určiť potenciálnu a kinetickú energiu.

Údaje o polohe (miesta), rýchlosti, potenciálnej a kinetickej energie sú vonkajšími stavovými veličinami. Pričom poloha a rýchlosť sú intenzitné, potenciálna a kinetická energia sú extenzitné stavové veličiny.

Vnútoraná energia U (vysvetlenie na základe vnútornej stavby látky) je daná kinetickou a potenciálnou energiou častíc látky t. j. energiou molekúl, atómov, väzbovými energiami medzi molekulami, atómami, väzbovými energiami medzi základnými časticami atómov tzv. jadrovými väzbami, a pod. Vzhľadom nato, že nepoznáme úplne stavbu látky, nepoznáme ani absolútnu hodnotu vnútornej energie t. j. celkovú vnútornú energiu sústavy nepoznáme. Rovnako ako pri potenciálnej energii vieme určiť iba hodnotu jej zmeny. Ak v sústave prebehne určitý dej vieme určiť zmenu vnútornej energie ΔU medzi stavom konečným a východiskovým. Je extenzitnou stavovou veličinou. V jednoduchej termodynamickej sústave je aditívnou veličinou. Hodnotu vnútornej energie nevieme priamo merať.

Iné vysvetlenie pojmu vnútornej energie bez vnútornej stavby látky.

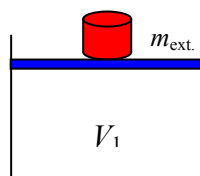
Uskutočníme myšlienkový pokus.

1) Vo valci je plyn, ktorý je uzavretý pohyblivý piestom. Vonkajšiu stranu piestu zaťažíme závažím o hmotnosti m_{ext} . Tiaž závažia na plochu piestu vyvolá vonkajší tlak

$$P_{\text{ext}} = \frac{4m_{\text{ext}}g}{\pi d^2} \quad (4.2-3)$$

Po určitom čase v opísanej sústave sa nastaví mechanická rovnováha t. j. piest so závažím bude pokojovom stave – tlak plynu vo valci je rovnaký ako je tlak na vonkajšej strane piestu $P_1 = P_{\text{ext}}$. Teplota plynu je T_1 Objem plynu je V_1 obr. 4.1.

$$\begin{aligned} m_{\text{ext.}} &= 1 \text{ kg, } F_{\text{ext.}} = m_{\text{ext.}} \cdot g = 9,81 \text{ N} \\ S &= \pi d^2/4 \\ P_{\text{ext.}} &= F_{\text{ext.}}/S \end{aligned}$$

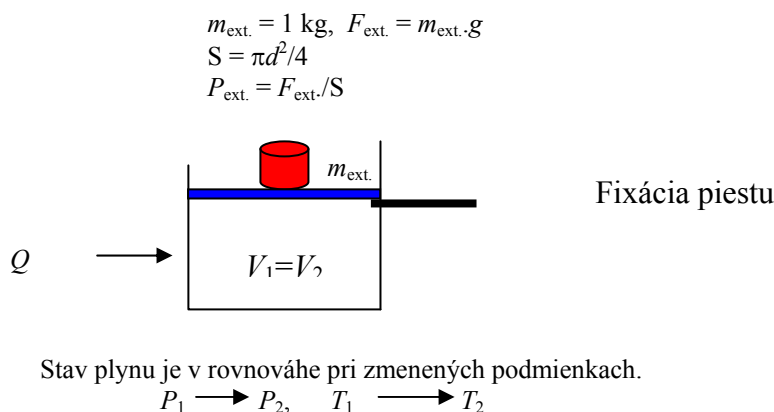


Plyn vo valci. Stav rovnovážny, piest je v pokoji.
 $P_1, T_1,$

Obr. 4.1

2) Upevníme (zafixujeme) polohu piesta vo valci. Z okolia (z vonkajšej strany) vymeníme – transportujeme teplo cez stenu valca do sústavy, čím sa zmení teplota a tlak plynu vo valci. Teplota z

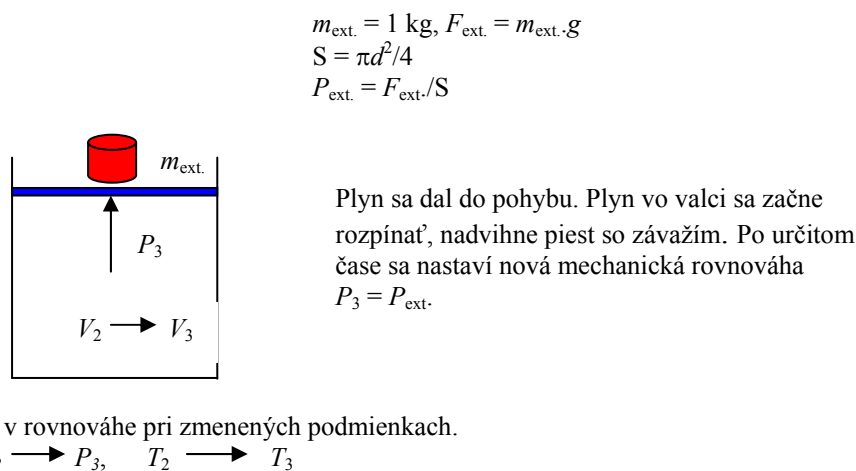
T_1 sa zvýši na teplotu T_2 a tlak plynu P_1 sa zvýši na tlak P_2 pričom objem plynu sa nezmení $V_2 = V_3$ (obr. 4.2).



Obr. 4.2

3) Odstránime upevnenie piestu. Čo sa stane? Plyn vo valci sa začne rozpínať, nadvihne piest so závažím. Súčasne sa zníži tlak na P_3 a teplota na T_3 . Objem plynu sa zvýši na V_3 . Tento dej – **mechanická interakcia** sa nazýva – **expanzia plynu**.

Expanzia plynu bude prebiehať dovtedy, kým sa nedosiahne nová rovnováha t. j. piest so závažím sa dostane do inej polohy a bude v pokoji.



Obr. 4.3

Opis uvedeného pokusu rečou termodynamiky.

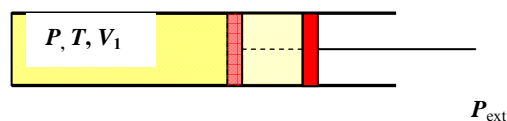
Medzi sústavou a okolím sústavy sme vytvorili tepelnú interakciu t. j. sme uskutočnili dej výmeny tepla. Pokiaľ piest bol fixovaný, prijatá energia z okolia sa nahromadila v plyne t. j. zvýšila sa vnútorná energia sústavy, čo sa prejavilo so zvýšením intenzitných stavových veličín – teploty a tlaku. Po odstránení upevnenia piestu sa piest dal do pohybu, čím sme vytvorili mechanickú interakciu (pohyb piestu – expanziu plynu) medzi sústavou a okolím sústavy. Tento dej bol spôsobený rozdielom tlaku plynu vo valci P_2 a tlakom na okolí t. j. tlaku od závažia na piest $P_{\text{ext.}}$. V danom prípade nastal transport mechanickej energie, čo sa nazýva **objemová práca**. Pod vplyvom transportu mechanickej energie časť nahromadenej energie (vnútornej energie) v plyne prešlo do okolia a súčasne sa zmenili stavové veličiny $P_2 \rightarrow P_3, T_2 \rightarrow T_3, V_2 \rightarrow V_3$.

K akým poznatkom sme dospeli?

Vo vnútornej stavbe látky možno uskladňovať – absorbovať energiu. Medzi touto energiou a stavovými veličinami je funkčná závislosť. Vnútrná stavba látky umožňuje vzájomnú premenu energie. Uvedené poznatky sú všeobecné a platia pre všetky látky. Uskladnenú energiu v mikroskopických častiach látky nazývame **vnútrná energia**. Vnútrná energia sústavy je jednoznačnou funkciou vnútorného termodynamického stavu látky. Je extenzitnou stavovou veličinou. Jednotkou v systéme SI je [J].

4.3 Hnacia sila deja, tok vlastností

Ak sústava je neizolovaná od okolia môže dôjsť k výmene látky a energie. Dôsledku týchto dejov sa menia stavové veličiny sústavy. Skúmajme bližšie uvedený dej expanzie plynu z predchádzajúceho príkladu.



Obr. 4.4

V prípade, že tlak plynu vo valci P je väčší ako tlak na okolí P_{ext} piest vo valci sa začne pohybovať t. j. sa posunie (obr. 4.4). Čo nastane?

- tlak plynu vo valci sa zníži,
- objem plynu (sústavy) sa zväčší.

V priebehu expanzie energia sústavy sa znižuje a energia okolia sa zväčšuje t. j. dôjde k **transportu energie** – dôjde k **výmene energie** medzi sústavou a okolím sústavy. Tento transport energie sa nazýva **práca**. Piest koná prácu na okolí.

Expanzia plynu vo valci bude prebiehať dovtedy kým existuje rozdiel tlaku t. j. $\Delta P = (P - P_{\text{ext}}) \neq 0$. V podstate ide o rozdiel síl, ktoré pôsobia na piest zo strany sústavy (plynu) a okolia. Rozdiel síl je teda príčinou pohybu piestu. V opísanom prípade existuje **nehomogénne silové pôsobenie medzi sústavou a okolím**. Možno predpokladať, že aj v iných sústavách sú také veličiny, ktorých nehomogénnosť spôsobí pohyb – dej. **Všeobecne nehomogénnosť – rozdiel intenzitných veličín (P, T, μ_i) je príčinou toho, že sa uskutočňujú termodynamické deje**. Tento rozdiel intenzitnej stavovej veličiny sa nazýva všeobecne – **hnacia sila deja** – hnacia sila procesu. Hnacou silou expanzie plynu vo valci je teda rozdiel tlakov. V prípade, že rozdiel tlakov sa rovná nule (hnacia sila sa rovná nule) t. j. tlaky budú rovnaké $P = P_{\text{ext}}$, vtedy sústava s okolím bude v mechanickej rovnováhe, piest vo valci bude v pokojovom stave.

V opísanom mechanickom procese sa zmenil aj objem sústavy. Dej možno opísať aj tak, že pod vplyvom hnacej sily došlo k objemovému toku plynu čo zapríčinilo zväčšenie objemu sústavy. **Objemový tok** je vyjadrený ako objem za čas $\mathcal{I}[m^3/s]$. Možno predpokladať, že aj k iným intenzitným stavovým veličinám (ktorých rozdiel spôsobuje termodynamický dej) prislúcha extenzitná stavová veličina. Teda rozdiel intenzitnej stavovej veličiny (hnacej sily) vyvolá tok príslušnej extenzitnej stavovej veličiny, napr.

- ΔP vyvolá objemový tok $\mathcal{I}[m^3/s]$,
- ΔT vyvolá tok tepla $\mathcal{Q}[J/s = W]$
- $\Delta \mu_i$ vyvolá tok látkového množstva zložky i $\mathcal{N}[mol/s]$ (prípadne tok hmotnosti zložky i [kg/s]),
- ΔU_{el} (rozdiel elektrického napätia) vyvolá tok elektrického náboja – elektrický prúd $I[C/s = A]$.

V termodynamike pod pojmom tok vlastnosti – prúd rozumieme tok extenzitnej stavovej veličiny. Zapríčinený je rozdielom intenzitnej stavovej veličiny t. j. hnacou silou.

Tok vlastností vzťahované na povrch sústavy sa nazýva – **hustota toku vlastnosti** (spravidla je vektorová veličina), napr.

$$\text{- hustota objemového toku} \quad j_V = \frac{\partial^2 V}{\partial A \partial \tau} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right],$$

$$\text{- hustota toku tepla} \quad j_Q = \frac{\partial^2 Q}{\partial A \partial \tau} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right],$$

$$\text{- hustota toku hmotnosti zložky i} \quad j_i = \frac{\partial^2 m_i}{\partial A \partial \tau} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

$$\text{- hustota toku objemovej práce} \quad j_W = \frac{\partial^2 W}{\partial A \partial \tau} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] \text{ a pod.}$$

4.4 Práca a teplo

Práca a teplo sú procesnými veličinami. Nemajú exaktný diferenciál. Udávajú energiu transportu medzi sústavou a okolím. **Transport energie** (výmena energie) sa **môže uskutočňovať** teda **iba dvoma spôsobmi: prácou a teplom**.

Práca vyjadruje energiu k transportu (pohybu), ktorej dochádza v dôsledku posunutia pôsobiska nejakej vonkajšej sily. Práca je dej výmeny energie. Pomocou práce nemožno charakterizovať stav sústavy. Je tzv. usporiadaná forma výmeny energie, ktorá podľa pôsobenia sily vedie k výmene celkom určitého druhu energie. Má rozmer energie ale nie je forma energie. Vyjadruje energiu transportu t. j. je (kvantum) množstvo transportovanej energie v čase. **O práci možno hovoriť len počas pôsobenia sily na sústavu. Prácu nemožno uskladňovať.**

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené príklady práce

Tabuľka 4.1

Dej		Intenzitná veličina		Extenzitná veličina		Element práce
Mechanický pohyb	-traslačný	sila	F [N]	posunutie	l [m]	$F \cdot dl$
	- rotačný	moment sily	M [N.m]	uhol otáčania	Θ [1]	$Md\Theta$
	- expanzia, kompresia plynu	tlak	P [Pa]	objem	V [m ³]	$-PdV$
Fyzikálno-chemický	- zmena povrchu	povrchové napätie	σ [N/m]	povrch	A [m ²]	σdA
	- tok látky	chemický potenciál	μ_i [J/mol]	látkové množstvo	n_i [mol]	$\mu_i dn_i$
Elektrický		el. napätie	U_e [V]	elektrický náboj	Q [C]	$U_e dQ$

Práca je súčinom dvoch stavových veličín (jednej intenzitnej a jednej extenzitnej), **pričom výsledná veličina – práca – je nie je stavovou veličinou.**

Teplo je druhým spôsobom výmeny energie medzi sústavou a okolím (nie je však formou energie). Udáva energiu transportovanú v molekulovej oblasti ako dôsledok rozdielnych energií molekúl. K transportu dochádza pri dotyku dvoch sústav (napr. telies) alebo žiarením jedného telesa na druhé. Táto energia transportu – **tok teplo** – je spôsobené iba rozdielom teploty (intenzitnej stavovej

veličiny). Čiže tok tepla existuje iba tepelne nehomogénnej sústave. Hnacou silou toku tepla vedením a prúdením (kondukciou a konvekciou) je rozdiel teplôt ΔT . (Hnacou silou toku tepla pri sálaní je $(T_1^4 - T_2^4)$).

Teplo predstavuje **neusporiadanú formu výmeny energie**, ktorá na rozdiel od práce **vedie len k zmene vnútornej energie sústavy**. Je dej výmeny energie t. j. prebieha v čase a preto pomocou neho nemožno vyjadriť stav sústavy. **Nie je stavovou veličinou**. Jednotka tepla je rovnaká ako práce a energie [J]. Obdobne ako u práce aj teplo je súčinom dvoch stavových veličín, jednej intenzitnej – teploty T a jednej extenzitnej stavovej veličiny – entropie S [J/K] t. j. $\delta Q = T dS$.

Súhrnná charakteristika stavových a procesných veličín sú zapísané v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 4.2

STAVOVÉ VELIČINY n_i, V, U, H, F, G, S	PROCESNÉ VELIČINY $A, (W), Q$
Zmena stavovej veličiny – nezávisí od cesty po ktorú sústava prešla z východiskového stavu do stavu konečného. Táto zmena závisí iba od podmienok na konci deja a od podmienok na začiatku deja t. j. od konečného a východiskového stavu sústavy .	Hodnota procesnej veličiny závisí od cesty po ktorú sústava prešla z východiskového stavu do stavu konečného.
Vyjadruje okamžitú vlastnosť sústavy v určitom mieste	Vyjadruje transportovanú energiu
Má exaktný diferenciál (nekonečne malá zmena stavovej veličiny, napr. $dH(T, P, n_i)$)	Nemá exaktný diferenciál (konečne malé množstvo procesnej veličiny)
Konečná zmena stavovej veličiny je integrál zo stavovej funkcie , napr. $\Delta U = \int_1^2 dU \quad \text{a} \quad \Delta U = \oint dU = 0$	Konečná hodnota (množstvo) procesnej veličiny je čiarový integrál funkcie , napr. $A = \int_{\text{čiarový}}^P \vec{F} \cdot d\vec{l}$

4.5 Rozdelenie termodynamických dejov

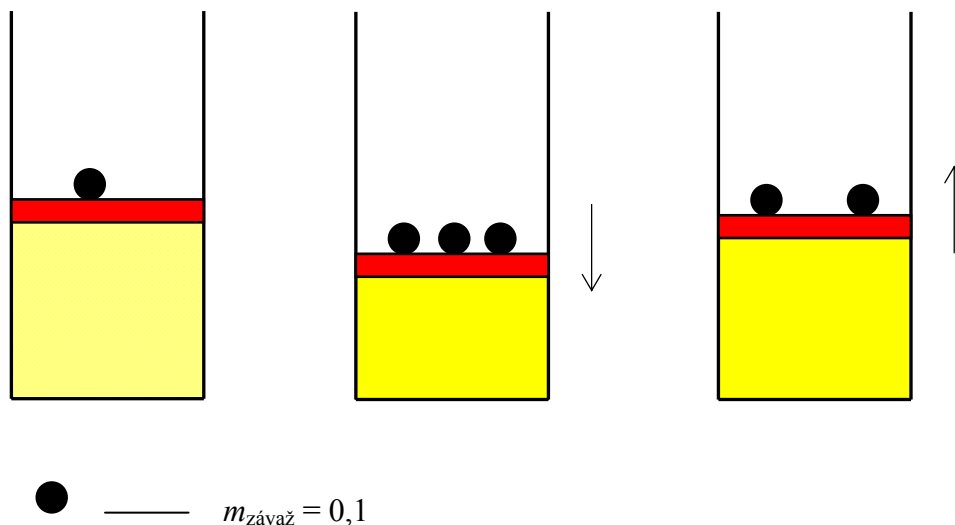
Termodynamické deje možno rozdeliť na: **vratné a nevratné**.

Vratný termodynamický dej je fyzikálnou abstrakciou skutočného nevratného deja. Je medzným spôsobom uskutočnenia nevratného deja. Vratný termodynamický dej vysvetlíme na príklade expanzie a kompresie plynu.

Na obr. 4.5 je znázornený valec, v ktorom je plyn (sústava). Plyn vo valci je uzavretý pomocou piestu, ktorý predstavuje okolie sústavy. Tiaž piestu na príslušnú plochu piestu predstavuje vonkajší tlak P_{ext} a tlak plynu vo valci je tlakom sústavy P . Predpokladajme, že v určitom časovom okamžiku piest vo valci je v pokojovom stave t. j. v rovnovážnom stave. V takomto prípade tlak sústavy P sa rovná vonkajšiemu tlaku P_{ext} . Ak priložíme na vonkajšiu stranu piestu závažie o veľmi malej hmotnosti (napr. $m_{\text{závaž}} = 0,1$ g) tým porušíme rovnováhu sústavy a okolia. Piest sa pohne o veľmi malú hodnotu a začne stlačovať plyn vo valci. Po určitom čase sa nastaví nová rovnováha. Nastane kompresia plynu. Kompresia plynu sa bude uskutočňovať veľmi pomaly. Postupne priložíme na vonkajšiu stranu piestu ďalšie závažie o veľmi malej hmotnosti ($m_{\text{závaž}} = 0,1$ g) čím opäť

Kompresia plynu

Expanzia plynu



Obr. 4.5

porušíme rovnováhu sústavy s okolím. Nastane znovu kompresia plynu, pričom tlak na vonkajšej strane piestu bude za každým pridaním závažia o ΔP väčšie ako tlak plynu vo valci. Sila, ktorá vyvolá kompresiu (sila deformácie) v každom časovom okamžiku je väčšia o diferenciu sily ΔF od sily, ktorá pôsobí na piest vo valci (sila odporu) t. j. $F_{\text{deformácie}} + \Delta F = F_{\text{odporu}}$. Ak odoberieme z vonkajšej strany piestu závažie o hmotnosti $m_{\text{závaž}} = 0,1$ g sa poruší znovu rovnováha a piest sa začne pohybovať opačne t. j. nastane expanzia plynu vo valci. Aj v tomto prípade sila deformácie bude o ΔF väčšia od sily odporu. Sila deformácie však pri expanzii pôsobí zo strany plynu a sila odporu z vonkajšej strany piestu. **Takto opísané deje (kompresia a expanzia) sú nevratné lebo sa uskutočňujú pôsobením konečne malej hnacej sily ΔF .** Ak hnacia sila (rozdiel medzi silou deformácie a silou odporu) sa zmení na nekonečne malú hodnotu t. j. dF , potom kompresia a expanzia sa bude uskutočňovať termodynamicky vratne. Fyzikálnu abstrakciu vratného deja možno vyjadriť nasledovne:

- 1) Vratný termodynamický dej sa vyznačuje tým, že **všetky stavy ktorými sústava danom procese prechádza sú rovnovážne.**
- 2) Vratný termodynamický dej sa uskutočňuje **pod vplyvom rovnovážnych síl t. j. sila deformácie sa líši iba diferenciálne** (o nekonečne malú hodnotu) **od sily odporu sústavy** (hnacia sila je diferenciálna zmena intenzitnej stavovej veličiny).
- 3) **Smer vratného termodynamického deja možno zmeniť nekonečne malou zmenou vonkajších podmienok.**

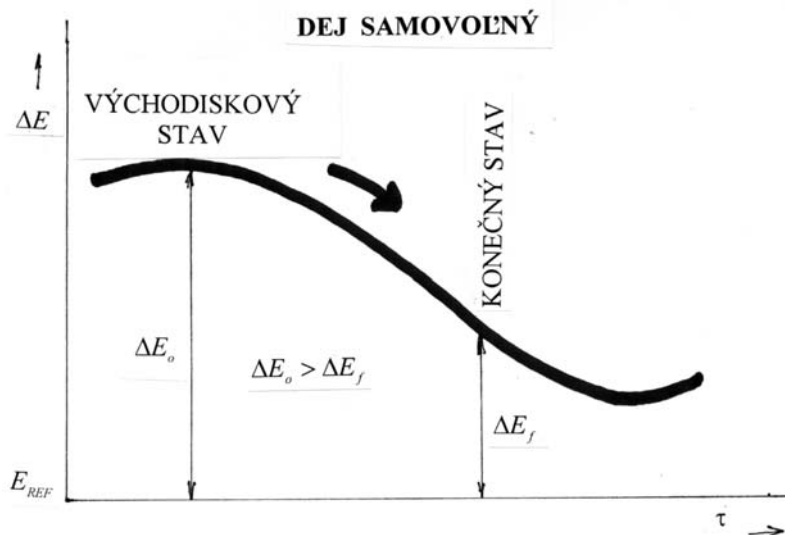
Vratný termodynamický dej nemožno uskutočniť, trval by nekonečne dlhý čas. No napriek tejto skutočnosti pomocou vratného deja možno opísať vlastnosti skutočného deja, ktorý je vždy nevratný (pozri nasledujúce prednášky).

Všetky termodynamické deje, ktoré sa uskutočňujú v prírode sú nevratné t. j. sa uskutočňujú pod vplyvom **konečne veľkých hnacích síl**. Čas trvanie týchto dejov sú konečné. Skutočné – nevratné termodynamické deje sa často porovnávajú k ideálnemu vratnému deju (účinnosť). Napr. práca, ktorá je potrebná na uskutočnenie kompresie plynu je najmenšia pri vratnej kompresii a preto

pri každej nevratnej kompresii treba do sústavy dodať vždy väčšiu prácu. Podobne najväčšiu objemovú prácu sústava vykoná pri vratnej expanzii, a pod.

Z hľadiska zmeny energie deja (procesu) rozlišujeme: **deje samovoľné a vynútené**.

Samovoľný dej prebieha v dôsledku toho, že sústava prechádza zo stavu nerovnovážneho s vyššou energiou do stavu rovnovážneho s nižšou energiou (pozri obr. 4.6). Samovoľný dej sa uskutočňuje bez obmedzenia. Samovoľný dej teda prebieha v smere poklesu energie a smeruje do rovnovážneho stavu. Spravidla hnacia sila samovoľného deja na začiatku je najväčšia a postupne prebiehajúcim dejom klesá, a v rovnováhe sa rovná nule.



Obr. 4.6

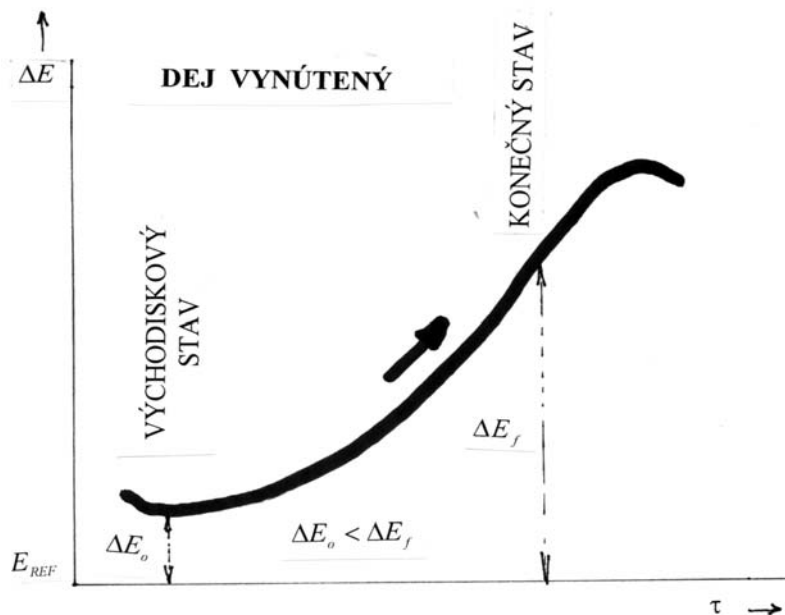
Poznáme veľa samovoľných dejov, napr.:

- pohyb telies v gravitačnom poli po naklonenej rovine (mechanický dej),
- tok tepla medzi sústavou (chemický reaktor) a okolím (chladiaca tekutina) cez stanú reaktora (teplota tekutiny v reaktore T_1 je vyššia ako teplota chladiacej tekutiny T_2),
- tok tekutiny z miesta vyššieho tlaku na miesto o nižšom tlaku,
- vytváranie roztoku z čistých zložiek, (zmiešanie roztokov a zriedovanie roztokov),
- oxidácia vodíka na vodu,
- transport mechanickej práce na zvýšenie vnútornej energie sústavy
- (tzv. ekvivalentná premena práce na teplo – ohrev kvapaliny pomocou ponorného el. variča), atď.

Vhodným usporiadaním samovoľného deja možno získať prácu. Príkladom je vodná elektrárň. Ak do samovoľného toku kvapaliny zaradíme vodnú turbínu, časť mechanickej energie toku možno premeniť na mechanicкую prácu a v pripojenom elektrickom generátore na elektrickú.

Spoločným znakom všetkých samovoľných dejov je, že ich nemožno v adiabetickej sústave uskutočniť v obrátenom smere v plnom rozsahu.

Vynútené deje sú vyvolané zvonka, t. j. na ich uskutočnenie treba do sústavy dodať energiu z okolia, čím sa sústava vyvedie zo stavu rovnovážneho do nerovnovážneho, ktorý má vyššiu energiu. Vynútené deje sa teda uskutočňujú v smere zvýšenia energie sústavy, obr. 4.7.



Obr. 4.7

Dej prebieha z miesta o nižšej energetickej hladiny na miesto o vyššej energetickej hladiny. Vynútený dej sa môže uskutočniť len vtedy, ak do sústavy dodáme prácu alebo teplo. Takéto deje napr. sú:

- doprava telies napr. z prízemí na poschodie pomocou výtahu (práca el. motora),
- tok tepla z telesa o nižšej teploty na teleso o vyššej teplote (činnosť chladiacich zariadení),
- tok (doprava) kvapaliny z údolia na kopec, vytváranie vákuu v nádobe (tok plynu z miesta o nižšom tlaku na atmosférický tlak),
- delenie kvapalných roztokov destiláciou, kryštalizáciou prípadne extrakciou, atď.
- elektrolytický rozklad vody na kyslík a vodík,
- premena tepla na prácu v cyklických tepelných strojoch, atď.

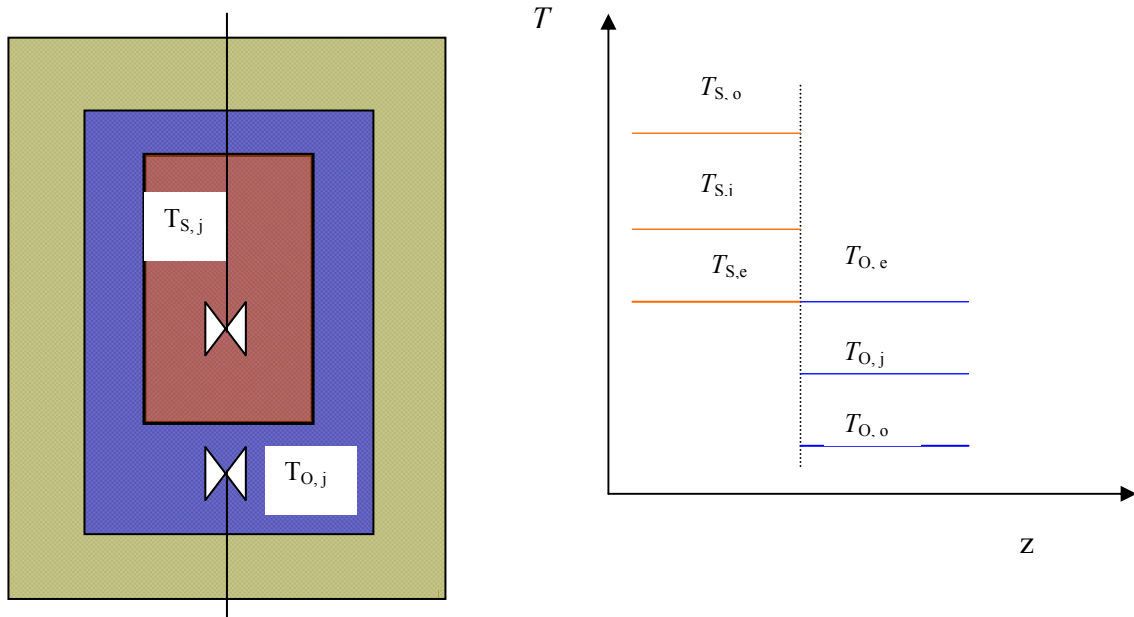
Spoločným znakom všetkých vynútených dejov je, že ich možno uskutočniť len s určitým obmedzením (tieto obmedzenia sú vyjadrené v druhom termodynamickom zákone).

4.6 Termodynamické zákony

Fenomenologický prístup opisu termodynamiky sa zakladá na **piatich základných princípoch** – postulátoch, ktoré **majú axiomatický charakter** (nevieme ich dokázať matematicky, ich správnosť však zatiaľ experimenty nevyvrátili ale potvrdzujú).

4.6.1 Nultý zákon termodynamiky

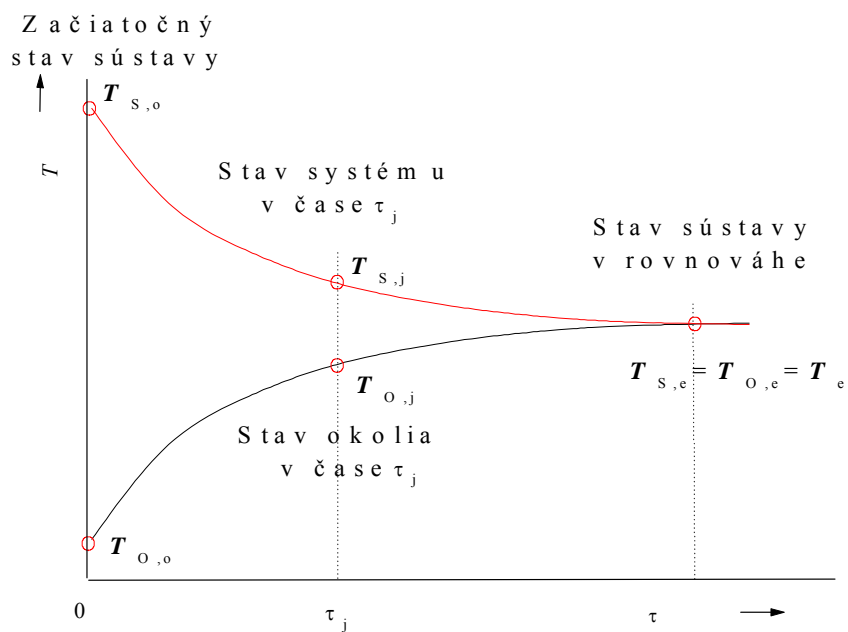
Nultý zákon termodynamiky pojednáva o tepelnej rovnováhe. Tepelnou rovnováhou rozumieme stav, v ktorom medzi tepelne neizolovanými sústavami (diatermickými stenami) nenastáva výmena tepla. Mierou zmeny tepelnej rovnováhy je rozdiel teplôt t. j. hnacou silou toku tepla vedením a prúdením je rozdiel teplôt. Samovoľný tok tepla je vždy z miesta o vyššej teplote na miesto o nižšej teplote. Na obr. 4.8 je znázornený príklad toku tepla zo systému do okolia. Na začiatku deja teplota sústavy je $T_{s,1}$ a teplota okolia $T_{o,1}$ ($T_{s,1} > T_{o,1}$). Postupom času teplota sústavy klesá a teplota okolia stúpa. V rovnováhe obe teploty sú rovnaké t. j. $T_{s,e} = T_{o,e} = T_e$. Priebeh hnacej sily vidno na obr. 4.9 a obr. 4.10. Hnacia sila na začiatku je najväčšia ($T_{s,0} - T_{o,0}$) v čase τ_j ($T_{s,j} - T_{o,j}$) a v rovnováhe sa rovná nule t. j. $T_{s,e} = T_{o,e} = T_e$.



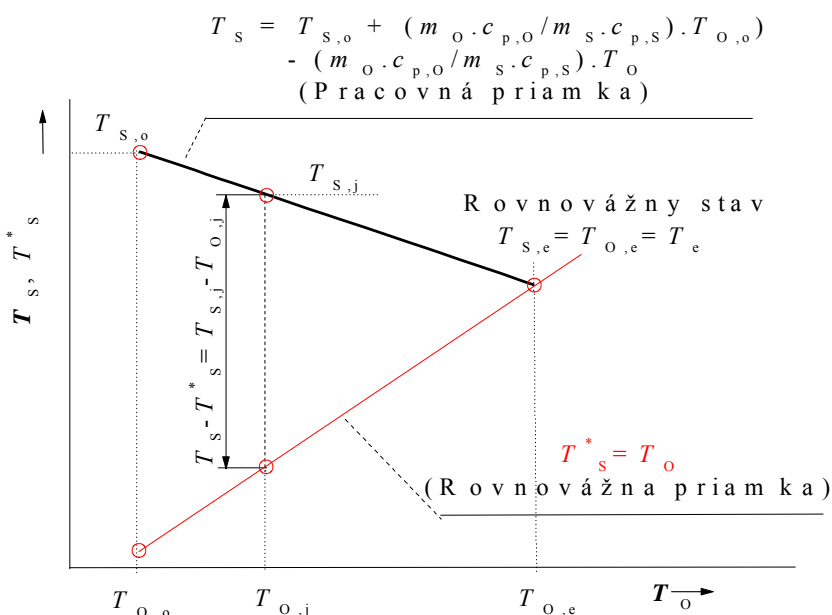
Legenda:

- Systém o teplote $T_{S,j}$
- Tepelný zásobník o teplote $T_{O,j}$
- Adiabatická izolácia sústavy

Obr. 4.8



Obr 4.9



Obr 4.10

Nultý zákon termodynamiky má základný význam pri kvantitatívnom meraní teploty. Ak 1. sústava je v tepelnej rovnováhe s 2. sústavou a táto sústava je v tepelnej rovnováhe s 3. sústavou, potom aj 1. sústava je v rovnováhe s 3. sústavou ($T_{1,e} = T_{2,e}$; $T_{2,e} = T_{3,e}$ potom $T_{1,e} = T_{3,e}$). Napr. pri meraní teploty vzduchu ortuťovým teplomerom 1. sústava je vzduch, 2. sústava je ortuťový stĺpec teplomera a 3. sústava je nakreslená stupnica teplôt na teplomere.

Sústava v tepelnej rovnováhe zostane dovedy, kým nejaké vonkajšie silové pôsobenie nevyvolá nejaký (určitý) makroskopický dej v sústave alebo na okolí sústavy. Ináč formulované:

Ak sústava je v rovnovážnom stave, bez vonkajších zásahu nedôjde k samovoľným – spontánnym makroskopickým zmenám.

4.6.2 Zákon o zachovaní energie

Zákon o zachovaní energie – **I. zákon termodynamiky**. Tento zákon uvádza do vzájomného vzťahu dve rôzne formy výmeny energie, a to prácu a teplo. Predpokladajme, že v uzavretej neizolovanej sústave sa uskutočňuje fyzikálny, chemický alebo biologický dej, ktorého výsledkom je prechod sústavy zo začiatočného stavu A do nového – konečného stavu B. Ak jedinou formou interakcie sústavy s okolím je to, že sústava prijme z okolia (cez neizolovanú hranicu) teplo Q a prácu A , nastane v uzavretej sústave zmena vnútornej energie ΔU , pričom táto zmena je konštantná

$$\Delta U = \int_{\Delta U_A}^{\Delta U_B} dU = \Delta U_B - \Delta U_A = Q + A = \text{konst.} \quad (4.6-1)$$

Zmena vnútornej energie ΔU pritom nezávisí od cesty, po ktorej sa proces uskutočnil zo začiatočného stavu A do konečného stavu B. Táto zmena závisí len od vlastností sústavy v začiatočnom a v konečnom stave. Teplo Q a práca A môžu nadobudnúť rôzne hodnoty podľa toho akým spôsobom sa uskutoční proces, avšak ich algebraický súčet je vždy rovnaký a nezávisí od uskutočnenia.

Zmena vnútornej energie pritom sa prejaví zmenou stavu sústavy, napr. zmenou tlaku P , teploty T a objemu V . Keďže merania dokazujú, že rovnakému algebraickému súčtu práce A a tepla Q odpovedá rovnaká zmena stavu, má vnútorná energia charakter stavovej funkcie a jej diferenciál je úplný (exaktný)

$$dU = \delta Q + \delta A \quad (4.6-2)$$

kde, δQ , δA sú neúplné diferenciály tepla a práce (ide o nestavové procesov veličiny).

Rovnica (4.6-1) alebo (4.6-2) je matematickou formuláciou I. zákona termodynamiky pre uzavretú sústavu.

Poznáme niekoľko formulácií tohto zákona:

- energia v prírode nevzniká ani nezaniká, možné sú len premeny rôznych foriem energie,
- množstvo energie v uzavretej sústave je konštantné.

Objavenie I. zákona termodynamiky sa pripisuje nemeckému lekárovi. Pozri „Historie první v†ty termodynamiky“ (Prebraté z českého prekladu *Fyzikální chemie od W. J. MOORE*).

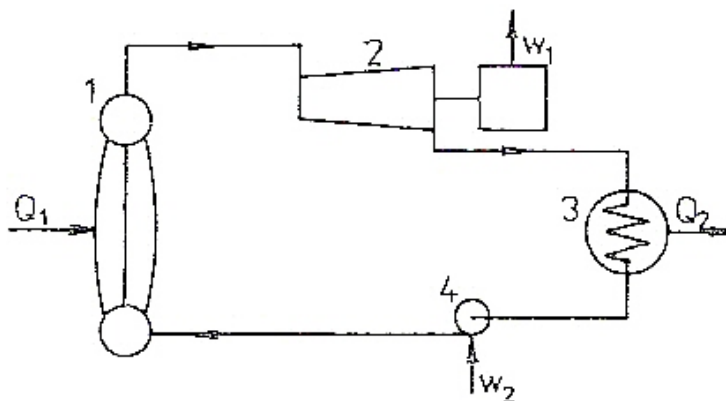
Vzťah medzi prácou a teplom (premena práce na teplo) – I. zákon termodynamiky bol formulovaný na základe experimentov, ktoré uskutočnili Rumford a Joule v devätnástom storočí. Výsledky týchto meraní dokázali ekvivalentnosť tepla a práce v tom zmysle, že prácu ekvivalentne možno premeniť na teplo, nie však naopak.

Zaujímavý poznatok, ktorý vyplýva z I. zákona termodynamiky je, že súčet dvoch procesných veličín je stavová veličina. Tento zákon platí pre všetky deje t. j. pre termodynamicky vratné aj nevratné. Tak ako zákon zachovania hmotnosti aj I. zákon termodynamiky, neposkytuje informáciu o možnosti uskutočnenia procesu. V zásade možno uskutočniť látkovú a energetickú bilanciu takých procesov, ktoré sú v prírode nepravdepodobné alebo dokonca nemožné. Na základe zákona o zachovaní hmotnosti a zákona o zachovaní energie nemožno rozhodnúť o miere samovoľnosti procesov ani o tom, či sústava je v termodynamickvej rovnováhe alebo nie. Súborom týchto otázok sa zaoberá II. zákon termodynamiky.

4.6.3 II. zákon termodynamiky

Premena práce na teplo - tzv. ekvivalentná premena- Napr. pri adiabatickom miešaní kvapaliny v nádobe elektrická energia cestou elektrickej práce na premení na mechanickú. Vykonaná práca spôsobí zvýšenie vnútornej energie kvapaliny v nádobe, čo sa prejaví zvýšením teploty kvapaliny (hovoríme, že dochádza k disipácii mechanickej energie). Tento dej je samovoľný prebieha neobmedzene. Mechanická práca pri miešaní kvapaliny sa ekvivalentne premení na teplo t.j. sa zvýši vnútorná energia kvapaliny. Dej opačný t. j. po skončení miešania nemožno očakávať, že by sa miešadlo rozkrútilo na účet úbytku vnútornej energie kvapaliny. Ak však zrušíme adiabatichnosť nádoby t. j. zrušíme tepelnú izoláciu a začneme stenu nádoby chladiť, možno vytvoriť termický pohyb kvapaliny v nádobe, čo môže rozkrútiť miešadlo. Účinnosť takéhoto procesu je nepatrná, pretože podstatná časť vnútornej energie odovzdáme vo forme tepla chladiacej tekutine (okoliu).

Typickým príkladom premeny tepla na prácu je v kondenzačnej parnej turbíne.

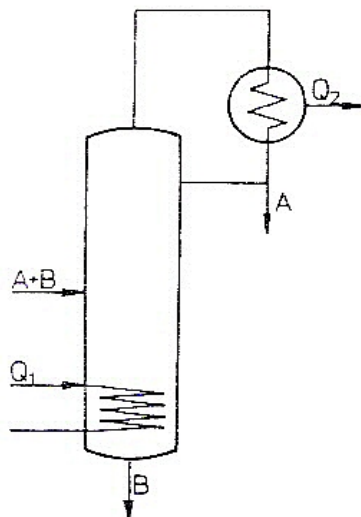


Obr. 4.11

Na obr. 4.11 je znázornená schéma kondenzačnej parnej turbíny. Sústava pozostáva z parného kotla, parnej turbíny, kondenzátora a napájacieho čerpadla. Pracovná látka v danom systéme je voda. Voda v kotly prijme teplo Q_1 , ktoré sa získa napr. zo spaľovania uhlia. Prijaté teplo zmení stav pracovnej látky t. j. premení kvapalinu vodu na paru, pričom sa podstatne zvýši jej teplota a tlak (získa sa para o vysokej entalpií). Vznikajúca para poháňa parnú turbínu, ktorá koná prácu A_1 . Nízkotlaková para z turbíny kondenzuje v kondenzátore, pričom odovzdá chladiacej kvapaline (chladiacej vode) teplo Q_2 . Kondenzát sa dopravuje čerpadlom späť do kotla, pričom sa dodá práca (spotrebuje) A_2 . Zo schémy vidieť, že časť dodaného tepla sa odovzdá bez úžitku chladiacej vode, takže aj v tomto prípade sa transformuje iba časť dodaného tepla na prácu (v danom prípade sa využije podstatná časť dodaného tepla).

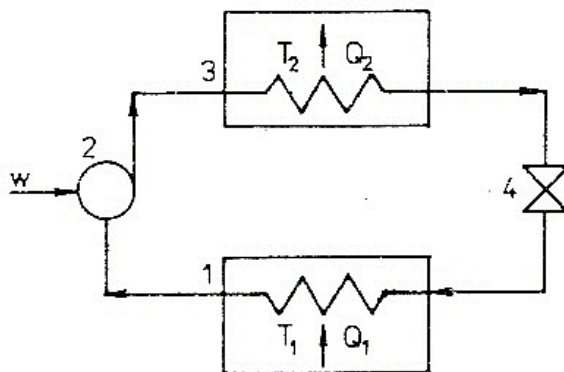
Ako sme už uviedli zmiešanie dvoch kvapalín, napr. etylalkoholu a vody je samovoľným procesom, ktorý sa uskutočňuje bez obmedzenia (bez vonkajšieho zásahu) v tepelne izolovanej nádobe t. j. adiabaticky).

Spätné rozdelenie roztoku (na pôvodné zložky) možno uskutočniť iba po zrušení adiabatickosti nádoby. Dodaním tepla do kvapaliny v destilačnom kotly (pozri obr. 4.12) vytvoríme selektívnu parnú fázu, ktorú následne skondenzujeme v kondenzátore. Kondenzát je bohatší na prchavejšiu zložku (etylalkohol) a destilačný zvyšok je bohatší na menej prchavú zložku (voda). Táto separácia sa teda môže uskutočniť iba dodaním tepla do sústavy z okolia.



Obr. 4.12

Tok tepla z telesa o nižšej teploty na teleso o vyššej teplota je vynúteným procesom. Typickým príkladom je činnosť chladiaceho zariadenia. Schéma chladiaceho kompresorového cyklu je nakreslená na obr. 4.13.



Obr. 4.13

Pracovná kvapalná chladiaca látka odoberá teplo Q_1 z chladnejšieho telesa 1 (z priestoru chladničky), odparí sa, v kompresore 2 sa adiabaticky stlačí, v kondenzátore 3 odovzdá teplejšiemu telesu Q_1 a kompresnú prácu vo forme tepla Q_2 . Kondenzát je po škrtení 4 pripravený na opakovanie chladiaceho cyklu. Tento proces sa môže uskutočniť iba dodaním práce t. j. cena za obrátenie samovoľného procesu je v tomto prípade transformácia mechanickej práce na teplo.

Z uvedených príkladov je zrejmé, že obrátenie samovoľných procesov nie je možné uskutočniť v plnom rozsahu. Aj keď samotnú sústavu privedieme späť do pôvodného stavu (v kruhovom deji), vyvoláme pritom trvalé zmeny v okolí sústavy. Vynútené procesy možno uskutočniť len s určitými obmedzeniami. Tieto obmedzenia sú formulované v II. zákone termodynamiky. Poznáme niekoľko formulácií II. zákona termodynamiky. Zo štúdia tepelných strojov sú nasledujúce:

a) Clausiova formulácia:

- teplo nemôže samovoľne prechádzať z telesa nižšej teploty na teleso vyššej teploty;
- nemožno zostrojiť cyklicky pracujúci stroj, ktorý by nekonal inú prácu, len prenášal tepla chladnejšieho telesa na teplejšie teleso (dej sa môže uskutočniť ak sústava z okolia prijme prácu).

b) Carnotova formulácia:

- účinnosť Carnotovho tepelného stroja nezávisí od charakteru pracovnej látky, ale iba od teplotného intervalu, v ktorom cyklus prebieha,
- zo všetkých cyklicky pracujúcich tepelných strojov, ktoré pracujú medzi tými istými teplotami, najvyššiu účinnosť má Carnotov pracovný cyklus

(Pozri na konci kapitoly opis Carnotovho tepelného stroja)

c) Planckova, Thomsonova (Kelvinova) formulácia:

- nie je možné zostrojiť cyklicky pracujúci tepelný stroj, ktorý by iba odoberal z okolia teplo a premieňal toto teplo ekvivalentne na prácu (len časť prijatého tepla možno premeniť na užitočnú prácu)

d) Najvšeobecnejšie II. zákon termodynamiky formuloval grécky matematik – Caratheodory:

- v blízkosti ľubovoľného termodynamického rovnovážneho stavu existuje ľubovoľný počet iných rovnovážnych stavov, ktoré sú z pôvodného stavu nedosažiteľné žiadnym adiabatickým procesom
- **Sústava, v ktorej sa uskutočnil prírodný samovoľný proces prechodu zo stavu A do stavu B, nemožno previesť späť do stavu A bez toho, aby nedošlo k trvalým zmenám v okolí sústavy.**

Predtým ako sa budeme zaoberať s matematickým vyjadrením II. zákona termodynamiky treba opísať veľmi dôležitú stavovú termodynamickú funkciu – entropiu.

4.6.3.1 Entropia

Entropia je stavová termodynamická funkcia, ktorá kvalifikuje skutočnosti formulované v II. zákone termodynamiky. Znalosť veľkosti zmeny tejto funkcie umožňuje určiť, do akej miery je daný proces nevratný (ireverzibilný) t. j. či môže samovoľne prebiehať, resp. či je sústava v rovnovážnom stave (prípadne prebieha v ňom rovnovážny dej).

Entropiu definoval CLAUSIUS na základe štúdia termodynamických cyklov, pri ktorých dochádza k transportu tepla a práce. Funkciu entropiu CLAUSIUS definujeme nasledovne

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.6-3)$$

pričom δQ_{rev} je teplo prijaté alebo odovzdané pri vratnom (reverzibilnom) procese, T je teplota sústavy.

Entropia je stavová funkcia, to znamená, že jej zmena nezávisí od cesty, iba od začiatočného a konečného stavu, takže v súlade s rovnicou (1.13) pri kruhovom deji zmena entropie sústavy rovná nule t. j.

$$\oint dS = 0 \quad (4.6-4)$$

Entropia je extenzitná termodynamická veličina, to znamená, že jej veľkosť závisí od množstva látky v sústave.

Na základe rovnice (4.6-3) môžeme tvrdiť, že ak v nejakej sústave prebehne termodynamický proces, ktorého dôsledky sú rovnaké ako pre vratnom prívode tepla δQ_{rev} , vždy dôjde k zvýšeniu entropie sústavy o $dS = \delta Q_{rev}/T$. Takýto proces môže byť napr.:

- dodávka tepla do sústavy prostredníctvom ohrevu,
- izotermická expanzia (kompresia) plynu, kedy plyn (sústava) prijme teplo, jeho tlak sa znižuje a koná rovnocennú prácu,
- disipácia mechanickej energie, napr. pri miešaní tekutiny miešadlom. Kvapalina sa zahrieva v dôsledku vnútorného trenia v tekutine.

Ak porovnáme jednotlivé sústavy, v ktorých sa pri energetických zmenách zväčšila entropia, zistíme, že pri zväčšovaní entropie sa vždy znehodnotila – degradovala energia. Napríklad, mechanická energia disipovala – zmenila sa na vnútornú energiu, pri izotermickej expanzii poklesol tlak sústavy, pri dodávke tepla do sústavy vnútorná energia prešla z prostredia s vyššou teplotou do prostredia s nižšou teplotou. To znamená, že vzrast entropie možno považovať za degradácie energie.

4.6.3.2 Zmena entropie v uzavretých adiabatických sústavách – princíp vzrastu entropie

Pod pojmom **izolovaná sústava** budeme rozumieť takú sústavu, ktorá je tvorená: zo **samotnej sústavy** (systém - kde sa uskutočňuje sledovaný dej) a z **tepelného zásobníka** (okolie sústavy). Takto definovaná izolovaná sústava (systém – okolie) je adiabaticky izolovaná od okolia.

Z uvedených príkladov (na začiatku tejto kapitoly) vyplýva, že samovoľné procesy môžu prebiehať aj adiabaticky v **izolovaných sústavách** V sústave, v ktorom prebehol samovoľný proces, nemožno vrátiť späť do pôvodného stavu žiadnou adiabatickou cestou.

To znamená, že ak hľadáme kritérium samovoľnosti nejakého procesu, bude účelné skúmať tento proces v adiabatických podmienkach t. j. v tzv. adiabetickej izolovanej sústave.

Pozrime sa, k akým zmenám entropie dochádza v uzavretých adiabatických sústavách pri niektorých charakteristických termodynamických procesoch.

1. Izotermická expanzia ideálneho plynu

Predpokladajme, že **sústava** (ideálny plyn vo valci) môže vymieňať cez hranicu sústavy (po-vrchom valca) s **tepelným zásobníkom** (okolím) **teplo** a pomocou pohyblivého piestu **prácu**. Stav sústavy sa zmení zo začiatočného stavu A do konečného stavu B izotermickou expanziou, vratnou alebo nevratnou. Teplota tepelného zásobníka je T a teplota sústavy je o diferenciál (dT) nižšia než je teplota zásobníka.

a) Vratná expanzia

Plyn vo valci (systém) zo zásobníka (okolie) prijme teplo Q_{rev} , vykoná na okolí ekvivalentnú prácu, pričom sa jeho entropia zmení o

$$\Delta S_{sústava} = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (4.6-5)$$

Tepelný zásobník odovzdá teplo – Q_{rev} a jeho entropia sa zmení o

$$\Delta S_{zásobník} = -\frac{Q_{rev}}{T} \quad (4.6-6)$$

Zmena entropie adiabetickej izolovanej sústavy (plyn vo valci - tepelný zásobník) potom je

$$\Delta S = \Delta S_{sústavy} + \Delta S_{zásobník} = \frac{Q_{rev}}{T} - \frac{Q_{rev}}{T} = 0 \quad (4.6-7)$$

b) Nevratná expanzia

Plyn vo valci (systém) prijme teplo $Q < Q_{rev}$ vykoná ekvivalentnú prácu. Jeho zmena entropie bude rovnaká ako pri vratnom procese, pretože došlo k rovnakej zmene stavu. To znamená

$$\Delta S_{sústava} = \frac{Q_{rev}}{T} < \frac{Q}{T} \quad (4.6-8)$$

Tepelný zásobník odovzdá teplo $-Q$ a jeho entropia sa zmení o

$$\Delta S_{zásobník} = -\frac{Q}{T} \quad (4.6-9)$$

Zmena entropie adiabetickej sústavy potom je

$$\Delta S = \Delta S_{sústavy} + \Delta S_{zásobník} = \frac{Q_{rev}}{T} - \frac{Q}{T} \quad (4.6-10)$$

Porovnaním rovnice (4.6-8) a (4.6-10) vyplýva

$$\Delta S > 0 \quad (4.6-11)$$

To znamená, že pri nevratnej expanzii v uzavretej adiabetickej izolovanej sústave (plyn – tepelný zásobník) sa entropia zvyšuje. Rovnaký záver platí aj pre kompresiu.

Poznámka: Vratná expanzia plynu vo valci sa uskutočňuje tak, že tlak na okolí (na vonkajšej strane piestu) je iba o dP menší ako tlak v sústave. Ak tlak plynu (sústavy) napr. klesne na P_1 aj na vonkajšej strane piestu je od tohto tlaku nižší iba o dP .

Vidíme teda, že vratný proces sa uskutočňuje nekonečne malými hnacími silami. Treba si všimnúť, že napr. pri izotermickej expanzii plynu vo valci, výmena tepla (do sústavy dodávame teplo termodynamicky vratne) sa musí uskutočňovať vratne a súčasne aj mechanický dej expanzie je vratným dejom. Ak ktorýkoľvek z týchto dejov je nevratný potom celý proces expanzie je nevratným procesom.

2. Prestup tepla

Dve telesá s teplotou T_2 a T_1 pričom $T_2 > T_1$ sa navzájom dotýkajú. Od telesa s vyššou teplotou prijme teleso s nižšou teplotou teplo Q . Predpokladajme, že v dôsledku veľmi veľkej tepelnej kapacity týchto telies sa ich teplota pri prestupe tepla nezmení. Ak nedôjde k stratám tepla do okolia, vytvárajú uvedené dve telesá adiatickú izolovanú sústavu, ktorej zmena entropie je

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} \quad (4.6-12)$$

z čoho po úprave dostaneme

$$\Delta S = Q \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (4.6-13)$$

Keďže $Q > 0$, z uvedeného vzťahu vyplýva, že pri

a) **vratnom prestupe tepla** ($T_2 = T_1$) je

$$\Delta S = 0, \text{ t. j. entropia sústavy sa nemení.} \quad (4.6-14)$$

b) **nevratný prestup tepla** ($T_2 > T_1$) je

$$\Delta S > 0, \text{ t. j. entropia sústavy sa zvyšuje.} \quad (4.6-15)$$

Poznámka: *Vratná výmena tepla medzi dvoma sústavami možno uskutočniť aj tak, že hnacia sila je nekonečne malá, t. j. že teplota 2. sústavy T_2 je od teploty T_1 väčšia iba o dT . Ak sa zväčší teplota 1. sústavy na teplotu T_1' potom teplotu 2. sústavy sa musíme zväčšiť o dT t. j. na teplotu T_2' . Takýmto spôsobom možno uskutočniť vratný ohrev telesa 1 za pomoci telesa 2.*

3. Zmiešanie

Zmiešanie je typický nevratný proces. Zmena entropie pri adiabatickom zmiešaní dvoch ideálnych plynov s látkovým množstvom n_1 a n_2 a rovnakou teplotou je

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.6-16)$$

kde x_1 a x_2 sú molové zlomky zložiek. Keďže molové zlomky sú vždy menšie než jedna, je zrejmé, že pri zmiešaní je

$$\Delta S > 0 \quad (4.6-17)$$

Rovnako ako pri zmiešaní dvoch plynov, aj pri adiabatickom zmiešaní dvoch prúdov kvapaliny s rôznou teplotou sa entropia zvyšuje.

Na základe vyššie uvedených a mnohých ďalších príkladov možno vysloviť všeobecnú formuláciu II. zákona termodynamiky v tvare:

V adiabatických uzavretých sústavách pri samovoľných procesoch vždy vzrastá entropia sústavy, zatiaľ čo pri vratných procesoch sa entropia adiabetickej sústavy nemení. Táto formulácia II. zákona termodynamiky sa nazýva tiež zákonom vzrastu (produkcie) entropie.

Keďže prírodné deje sú nevratné, je zrejmé, že všetky prírodné deje sú charakterizované zväčšovaním entropie v rámci adiabetickej sústavy. Tento poznatok využívame pri termodynamickej analýze procesov v sústavách

$$\Delta S \geq 0 \quad (4.6-18)$$

Ak termodynamický dej je vratný (prípadne stav sústavy je rovnovážny) potom relačné znamienko je =, alebo termodynamický dej je nevratný, potom relačné znamienko je >.

Poznámka: *Treba upozorniť, že zatiaľ sme opisovali iba procesy, ktoré prebiehajú v uzavretej sústave, kde látkové množstvo $n = \text{const}$. Pretože entropia je extenzívna stavová veličina, prírastok látky v otvorených sústavách zapríčini jej vzrast.*

4.6.3.3 Matematická formulácia II. zákona termodynamiky

Matematickú formuláciu II. zákona termodynamiky vyjadruje Clausiova nerovnosť

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (4.6-19)$$

Znamienko nerovnosti platí pre nevratný znamienko rovnosti pre dej vratný. Všetky veličiny v rovnici (4.6-19) sa vzťahujú iba na **sústavu**. Nerovnosť nie je už viazaná na adiabatickú izolovanú sústavu (systém –**zásobník**), ale iba na systém, ktorý môže byť neadiabatický.

4.6.4 III. zákon termodynamiky

Pri výpočte zmeny entropie sústavy pri chemických reakciách treba poznať absolútnu hodnotu entropie. Podľa II. zákona termodynamiky vieme, že diferenciál entropie je

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad (4.6-20)$$

avšak rovnica nehovorí nič o vlastnej entropii. Na jednoznačné určenie entropie treba poznať okrajovú podmienku (integračnú konštantu rovnice. Táto okrajová podmienka nevyplýva ani z jedného doteraz uvedeného termodynamického zákona a preto musí byť obsahom nového nezávislého termodynamického princípu.

Nový princíp prvý formuloval NERST.

V blízkosti absolútnej nuly prebiehajú vratné izotermické procesy bez zmeny entropie.

$$\text{pre } T = 0 \text{ K je } \Delta S = 0 \quad (4.6-21)$$

PLANCK neskoršie vyslovil ďalší predpoklad, že

pri teplote absolútna nula kelvinov nielen zmena entropie sa rovná nule, ale aj vlastná entropia.

Matematická formulácia III. zákona termodynamiky má tvar rovnice

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (4.6-22)$$

a slovné vyjadrenie je nasledujúce:

Entropia každého stabilného termodynamického rovnovážneho stavu sa pri teplote 0 K rovná nule. III. zákon termodynamiky dovoľuje určiť absolútnu hodnotu entropie k ideálnemu kryštalickému stavu látky pri 0 K.

Iná formulácia III. termodynamického zákona je od SIMONOVA - tzv. nedosažiteľnosť absolútnej teploty rovnej 0 K.

Bod $T = 0 \text{ K}$ (absolútna teplota rovná 0 K) je asymptotickým bodom, ku ktorému sa možno ľubovoľne priblížiť, ale túto teplotu nemožno dosiahnuť konečným počtom krokov.

4.6.5 Minimálny počet premenných potrebných na opis jednoduchej homogénnej sústavy

Na určenie ľubovoľnej intenzitnej veličiny v homogénnej sústave s K – zložkami ($i = A, B, \dots, K$) treba poznať zloženie sústavy a minimálne dve ďalšie intenzitné veličiny.

Intenzitnú veličinu možno napr. vyjadriť nasledujúcou funkciou

$$I_i = g(I_a, I_b, x_A, x_B, \dots, x_i, \dots, x_K) \quad (4.6-23)$$

kde I_i je závislou intenzitnou veličinou a $(I_a, I_b, x_A, x_B, \dots, x_i, \dots, x_K)$ sú nezávislé veličiny, z ktorých I_a, I_b sú ľubovoľné intenzitné veličiny a $(x_A, x_B, \dots, x_i, \dots, x_K)$ sú molové zlomky prítomných látok v sústave.

Záver ku kapitole 4.6 Termodynamické zákony

Postuláty 1 až 5, ktoré sú uvedené v tejto kapitole sú podkladom na odvodenie celého súboru rovníc termodynamiky, a to účelnou definíciou termodynamických funkcií a dedukciou pomocou formálnej matematickej logiky. Pretože testy takto odvodených rovníc potvrdzujú správnosť týchto postulátov, možno ich považovať za zákony.

V tejto súvislosti si treba uvedomiť, že platnosť týchto zákonov nemožno dokázať pomocou matematického aparátu. Fenomenologický prístup k opisu termodynamického systému má tú výhodu, že úvahy o systave nie sú zaťažené žiadnymi hypotézami o študovaných dejoch a závery odvodené sú do takej miery hodnoverné, pokiaľ sú hodnoverné axiómy, z ktorých úvahy vychádzali.