ORKA, VARMI & VINNA.

Varmaaflfræði (Thermodynamics) fjallar um safn með oftast stjarnfræðilegum fjölda af atómum eða sameindum í föstu, fljótandi og/eða gaskendu formi eða fasa. Fjöldi einda er yfirleitt konstant - þ.e. engin efnahvörf – eða fjallað um ákveðin fjölda móla eða aðra einingu massa. Tvö form orku koma strax í ljós, annarsvegar vélræn vinna W sem getur t.d. lift lóðum, og hinsvegar varminn Q sem getur verið stöðugur, verminn eða kælandi. Með tvennum[1] hætti er hægt að hafa áhrif á safn einda eða massa:

1) Með krafti $\boldsymbol{F}$ í vegalengd $d\boldsymbol{s}$ sem framkvæmir vinnu: $dW = \boldsymbol{F}\, d\boldsymbol{s}$. Krafturinn $\boldsymbol{F}$ getur t.d. verið þyngdarkraftur, rafkraftur eða segulkraftur. Sem dæmi má nefna $W_g = mgh$ í þyngdarsviðinu $\boldsymbol{g}$ og $W_E = q\,\boldsymbol{E}\,\boldsymbol{s}$ í rafsviðinu $\boldsymbol{E}$. Vinnan við rúmmálsbreytingu við ákveðinn þrýsting er $dW = p\,dV$.

2) Með varmasamskiptum δQ við ákveðið hitastig T má valda breytingu á ástandi efnis, t.d. auknu rúmmáli eða þrýstingi. Með hitun $\delta Q > 0$ og kælingu $\delta Q < 0$ má bæði auka og minnka varma efnis.

Til að varðveita orku þarf efnið eða eindasafnið að geyma eða láta af hendi mismun varmans Q og vinnunar W. Hæfileikin til að geyma orku er táknaður með Innri orkunni U, hvers deildi er $dU = \delta Q - \delta W$. Hvorki varminn né vinnan eru endilega deildi, en breytingin í innri orkunni dU er nauðsynlega deildi af stofnfallinu U. Vinnan við að famkvæma rúmmálsbreytingu dV við ákveðinn þrýsting p er hægt að rita sem $\delta W = p\,dV$. Það gerir kleyft að setja fram lögmál varmaaflfræðinar um varðveislu orkunar sem:

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \qquad (1a)$$

$$dH = \delta Q + V \cdot dp \qquad (1b)$$

Breyting í Innri orku dU vegna rúmmálsauka dV á sér andlag dH, sem túlka má eðlisfræðilega sem varmainnihald (enthalpy | heat content). Jöfnur 1a &1b má heilda saman, óháð Q, sem gefur lausnina: $H = U + pV$, sem er í mörgu ritinu staðal-skilgreining á varmainnihaldinu H (enthalpy). Innri orkan U tekst á við breytilegt rúmmál, en Varmainnihaldið H tekst á við breytilegan þrýsting. Að baki varmanum Q liggur óreiðan S (entropy) sem sýnir í hve miklu mæli orkan skiptir sér niður á einstaka orkuþega eindanna í efninu eða massa – og þar með hve erfitt er að endurheimta vinnu úr því ástandi. Óreiðan vex með skipulagsleysi, t.d. frá krystal til glóandi gass og hægt er að reikna út óreiðuna ef orkustig eindasafns eru þekkt. Fyrir viðsnúanleg (reversible) ferli gildir að $\delta Q = T\,dS$, og sett inn í jöfnu innri orkunar 1b og varmainnihaldins 2b fást eftirfarandi fjórar yrðingar með óreiðunni S:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad , \quad dF = -S \cdot dT - p \cdot dV \qquad (2a), \ (2c)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp \quad , \quad dG = -S \cdot dT + V \cdot dp \qquad (2b), \ (2d)$$

Ef Enthalpy H var rökrétt afleiðing Innri orkunnar U, er einnig hér tvær Fríorkur (free energies): $F = U - TS$ og $G = F + pV$ rökrétt afsprengi Innri orkunar U og Varmainnihaldsins H - sem opnar möguleika á fjórum jaðarskilyrðum, þ.e. stöðugu p, V, T eða S. Ennfremur má sjá að: $pV = H - U = G - F$, ásamt andlagsyrðinguni: $T\,S = U - F = H - G$. Til þess að orkudeildin í jöfnum 2a-d geti talist nákvæm (exact differentials), þurfa stuðlarnir í þeim að uppfylla eftirfarandi 4 skilyrði:

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V \quad , \quad (\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V \qquad (3a), \ (3c)$$

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p \quad , \quad (\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p \qquad (3b), \ (3d)$$

Hver hinna fjögurra orkustærða er fall af tveimur ástandsbreytum, það er: $U(V,S)$, $H(p,S)$, $F(V,T)$ & $G(p,T)$. Með því að halda einni stöðugri má rita ástandsbreyturnar fjórar sem deildi af tveim orkustærðum:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad , \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (4a), \ (4c)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad , \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (4b), \ (4d)$$

Með yrðingum 4a-d höfum við leitt út (James Clerk) Maxwell's Thermodynamic Relations.

Þegar hér er komið að sögu, hafa verið skilgreind átta deildi fyrir orku, og átta deildi fyrir ástandsbreytur. Hver orka, t.d. U, er deildanleg m.t.t. $p, V, T \,\&\, S$ - og hvert deildi á sér þrjú jaðarskilyrði - sem gefa samtals 4 x 4 x 3 = 48 orkudeildi til skoðunnar. Einungis 40 deildi eftir!.

Varmarýmd:

Ef engin fasabreyting á sér stað er hægt að skilgreina varmarýmd C sem mælir hve mikla orku þarf til að valda hitastigsbreytingunni dT. Orkuparið sem hér kemur við sögu er Innri orkuan U og Varmainnihaldið H. Jaðarskilyrðin eru tvö - stöðugt rúmmál $dV=0$ eða stöðugur þrýstingur $dp=0$:

1) Stöðugt rúmmál...............: $C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$
2) Stöðugur þrýstingur.........: $C_p = (\partial H/\partial T)_p = T(\partial S/\partial T)_p$

Varmarýmd er einnig margföldunarandhverfa hlutfallsaukningar á hitastigi (*ln* T), vegna breytingu í óreiðu dS, eins og sést þegar ritað er: $1/C_{V,p} = (\partial T/\partial S)_{V,p} \,/\, T = (\partial \ln T/\partial S)_{V,p}$.

Fjaðurstuðull:

Við stöðugan fasa er ennfremur hægt að skilgreina fjaðrandi eiginleika rúmmáls B, (bulk modulus) sem er kraftur á flatareiningu eins og þrýstingurinn p - og mælir hve mikinn þrýsting þarf í hlutfallsaukningu rúmmáls. Orkuparið sem hér á við reynist vera H & G, sem er Varmainnihaldið og Gibbs orkan. Jaðarskilyrðin hér eru stöðug óreiða $dS=0$ eða stöðugt hitastig $dT=0$:

1) Stöðug óreiða..................: $B_S = -\, V(\partial P/\partial V)_S = -\,(\partial H/\partial V)_{\boldsymbol{S}}$
2) Stöðugt hitastig................: $B_T = -\, V(\partial P/\partial V)_T = -\,(\partial G/\partial V)_{\boldsymbol{T}}$

Hér er sterk samsvörun við varmarýmdina, og fáum við sem fyrr: $1/B_{S,T} = -(\partial V/\partial P)_{S,T} \,/\, V = -(\partial \ln V/\partial P)_{S,T}$.

Þensluhiti:

Bæði varmarýmdirnar og bulk modulus hafa samstæð pör í deildi og jaðarskilyrðum – þ.e. (V,p) og (S,T). Sem dæmi um hið gagnstæða er stuðullinn fyrir hitaþan rúmmáls: $\beta = (\partial V/\partial T)/V = (\partial \ln V/\partial T)$ sem mælir hlutfallslega rúmmálsbreytingu vegna tiltekinnar hitastigsbreytingar dT. Jaðarskilyrðin hér eru stöðugur þrýstingur $dp=0$, eða stöðug óreiða $dS=0$, og því eru bæði deildi og skilyrði gagnstæð pör (V,T) og (p,S):

1) Stöðugur þrýstingur...........: $1/\beta_p = \mathcal{T}_p = V(\partial T/\partial V)_p = -\,(\partial G/\partial S)_{\boldsymbol{T}}$
2) Stöðug óreiða....................: $1/\beta_S = \mathcal{T}_S = V(\partial T/\partial V)_S = T - (\partial H/\partial S)_{\boldsymbol{V}}$

Sterk rök eru fyrir því að nota stuðulinn $\mathcal{T}_{p,S} = (\partial T \,/\, \partial \ln V)_{p,S}$ fremur en stuðulinn β, þar sem en nýji stuðullinn er mældur í hitastigsgráðum, og segir til um hitastig fyrir ákveðna hlutfallsaukningu í rúmmáli. Jaðarskilyrðin eru þau sömu og fyrr.

Hitaþrýstingur:

Þegar Innri orkan U er deilduð m.t.t. rúmmáls við fast hitastig fæst: $(\partial U/\partial V)_T = -\,p + T\,(\partial S/\partial V)_T = -\,p + T\,(\partial p/\partial T)_V$. Hér skilgreinist því ný þrýstingsbreyta sem er: $p_X = T(\partial p/\partial T)_X$ og reynist hún nær því að vera ástandsbreyta fremur en efniseiginleiki - eins og til dæmis varmarýmdin - sem þarf ekki að koma á óvart – við höfum jú séð átta deildi sem eru ástandsbreyturnar sjálfar afhjúpast í jöfnum 4a-c. Jaðarskilyrði fyrir hitaþrýsting er annaðhvort $dV=0$ eða $dS=0$:

1) Stöðugt rúmmál.................: $p_V = T(\partial p/\partial T)_V = p + (\partial U/\partial V)_{\boldsymbol{T}}$
2) Stöðug óreiða....................: $p_S = T(\partial p/\partial T)_S = (\partial H/\partial V)_{\boldsymbol{p}}$

Ósamstæðu pörin (V,T) og (p,S) tengjast hitaþanstuðli, á meðan ósamstæðu pörin (p,T) og (V,S) tengjast hinum nýja hitaþrýstingi. Nota má jöfnur 3a-d til að ummrita ósamstæðu tilfellin yfir í annarsvegar $\mathcal{T}_{p,S} = V(\partial T/\partial V)_{p,S}$ - og hinsvegar $p_{V,S} = T(\partial p/\partial T)_{V,S}$.

$$(\partial S/\partial p)_V = V \cdot \beta_S = V/T_S \quad , \quad (\partial S/\partial V)_p = p_V/T \qquad \text{(5a), (5c)}$$

$$(\partial S/\partial p)_T = V \cdot \beta_p = V/T_p \quad , \quad (\partial S/\partial V)_T = p_S/T \qquad \text{(5b), (5d)}$$

Ein kjarnyrtasta skilgreiningin á kjörgasi segir að innri orkan uppfylli: $(\partial U/\partial V)_T = 0$, og af því leiðir að: $T(\partial p/\partial T)_V = p$ fyrir kjörgas, sem er einnig skilgreiningin oss á hinum nýja hitaþrýstingi p_V.

Þegar hér er komið að sögu - hafa verið skilgreind 14 deildi fyrir orku. Tæmum nú jaðarskilyrðin í jöfnum 4a-d, sem gefur eftirfarandi 12 orkudeildi til viðbótar, sem samtals koma orkudeildum upp í 26:

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V &= T\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = V\cdot T/T_S \;, &\quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S &= -p\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = V\cdot p/B_S \\
\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p &= T\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = p_S \;, &\quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S &= V\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -B_S \\
\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_V &= -S\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = S\cdot T/p_V \;, &\quad \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T &= -p\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V\cdot p/B_T \\
\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_p &= -S\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -S\cdot T_p/V \;, &\quad \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T &= V\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -B_T \\
\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_V &= -S\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -S\cdot T/C_V \;, &\quad \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T &= -p\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = T\cdot p/p_V \\
\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p &= -S\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -S\cdot T/C_p \;, &\quad \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_T &= V\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -T_p
\end{aligned}
$$

Hér strax á eftir - mun koma í ljós – að með *Varmarýmd* C_X, *Fjaðurstuðli* B_X og nýjum *Þensluhita* T_X ásamt nýjum *Hitaþrýstingi* p_X - er hægt að setja fram öll 48 orkudeildin með lágmarks "kostnaði".

48 deildi Orku[1)] U, H, F & G:

	$\partial U/$	$\partial H/$	$\partial F/$	$\partial G/$
∂V	$(\partial U/\partial V)_p = -p + p_S$ $(\partial U/\partial V)_S = -p$ $(\partial U/\partial V)_T = -p + p_V$	$(\partial H/\partial V)_p = p_S$ $(\partial H/\partial V)_S = -B_S$ $(\partial H/\partial V)_T = -B_T + p_V$	$(\partial F/\partial V)_p = -p - S\,T_p/V$ $(\partial F/\partial V)_S = -p - S\,T_S/V$ $(\partial F/\partial V)_T = -p$	$(\partial G/\partial V)_p = -S\,T_p/V$ $(\partial G/\partial V)_S = -B_S - S\,T_S/V$ $(\partial G/\partial V)_T = -B_T$
∂p	$(\partial U/\partial p)_V = V\,T/T_S$ $(\partial U/\partial p)_S = V\,p/B_S$ $(\partial U/\partial p)_T = V\,(p/B_T - T/T_p)$	$(\partial H/\partial p)_V = V(1 + T/T_S)$ $(\partial H/\partial p)_S = V$ $(\partial H/\partial p)_T = V(1 - T/T_p)$	$(\partial F/\partial p)_V = -S\,T/p_V$ $(\partial F/\partial p)_S = p\,V/B_S - ST/p_S$ $(\partial F/\partial p)_T = p\,V/B_T$	$(\partial G/\partial p)_V = V - S\,T/p_V$ $(\partial G/\partial p)_S = V - S\,T/p_p$ $(\partial G/\partial p)_T = V$
∂S	$(\partial U/\partial S)_V = T$ $(\partial U/\partial S)_p = T\,(1 - p/p_S)$ $(\partial U/\partial S)_T = T\,(1 - p/p_V)$	$(\partial H/\partial S)_V = T - T_S$ $(\partial H/\partial S)_p = T$ $(\partial H/\partial S)_T = T - T_p$	$(\partial F/\partial S)_V = -T\,S/C_V$ $(\partial F/\partial S)_p = -T\,(S/C_p + p/p_V)$ $(\partial F/\partial S)_T = -T\,p/p_V$	$(\partial G/\partial S)_V = -T_S - T\,S/C_V$ $(\partial G/\partial S)_p = -T\,S/C_p$ $(\partial G/\partial S)_T = -T_p$
∂T	$(\partial U/\partial T)_V = C_V$ $(\partial U/\partial T)_p = C_p - p\,V/T_p$ $(\partial U/\partial T)_S = -p\,V/T_S$	$(\partial H/\partial T)_V = C_V + p_V\,V/T$ $(\partial H/\partial T)_p = C_p$ $(\partial H/\partial T)_S = p_S\,V/T$	$(\partial F/\partial T)_V = -S$ $(\partial F/\partial T)_p = -S - p\,V/T_p$ $(\partial F/\partial T)_S = -S - p\,V/T_S$	$(\partial G/\partial T)_V = -S + p_V\,V/T$ $(\partial G/\partial T)_p = -S$ $(\partial G/\partial T)_S = -S + p_S\,V/T$

1) Hver orkubreyta í $\{U,H,F,G\}$ hefur fjögur deildi m.t.t. $\{p,V,T,S\}$ og hvert deildi með þrú skilyrði – samtals 4x4x3 = 48 deildi.

24 deildi Ástands[2)] V, p, S, T:

	$\partial V/$	$\partial p/$	$\partial S/$	$\partial T/$
∂V	1	$(\partial p/\partial V)_S = -B_S/V$ $(\partial p/\partial V)_T = -B_T/V$	$(\partial S/\partial V)_p = p_S/T$ $(\partial S/\partial V)_T = p_V/T$	$(\partial T/\partial V)_p = T_p/V$ $(\partial T/\partial V)_S = T_S/V$
∂p	$(\partial V/\partial p)_S = -V/B_S$ $(\partial V/\partial p)_T = -V/B_T$	1	$(\partial S/\partial p)_V = -V/T_S$ $(\partial S/\partial p)_T = -V/T_p$	$(\partial T/\partial p)_V = T/p_V$ $(\partial T/\partial p)_S = T/p_S$
∂S	$(\partial V/\partial S)_p = T/p_S$ $(\partial V/\partial S)_T = T/p_V$	$(\partial p/\partial S)_V = -T_S/V$ $(\partial p/\partial S)_T = -T_p/V$	1	$(\partial T/\partial S)_V = T/C_V$ $(\partial T/\partial S)_p = T/C_p$
∂T	$(\partial V/\partial T)_p = V/T_p$ $(\partial V/\partial T)_S = V/T_S$	$(\partial p/\partial T)_V = p_V/T$ $(\partial p/\partial T)_S = p_S/T$	$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$ $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$	1

2) Hver ástandsbreyta í $\{V,p,T,S\}$ hefur þrjú deildi m.t.t. hinna þriggja – og hvert deildi með tvö skilyrði - samtals 4x3x2 = 24 deildi.

Efniseinkenni:

Ástandsbreyturnar og orkurnar skilgreina saman nokkur efniseinkenni svo sem varmarýmd og fjaðurstuðul. Við nánari skoðun er hægt að skilgreina samtals 12 efniseinkenni – þar af fjögur sem eru einstök og óháð. Við útreikning efniseinnkennis er sérhverri ástandsbreytu, t.d. S “pakkað inn“ í eina af hinum þremum, t.d.T sem gæfi t.d. $T\,(\partial S/\partial T)_{V,p} = C_{V,p}$. Slíka innpökkun má framkvæma á 12 mismunandi vegu og með jöfnum 3a-d má varpa þeim í fjögur einstök efniseinkenni, þ.e. Varmarýmd, Fjaðurstuðul, Hitaþrýsting og Þensluhita:

Efniseinkenni:	Skilgreining:	Innpökkun:	Viðfang:	Eining
Varmarýmd	$\boldsymbol{T\,(\partial S/\partial T)_{V,p} = C_{V,p}}$	Hitastig	Óreiða	[*J/K mol*]
	$V\,(\partial S/\partial V)_{p,T} = p_{V,S}\,V/T$	Rúmmál	Óreiða	[*J/K mol*]
	$p\,(\partial S/\partial p)_{V,T} = -\,p\,V/\mathcal{T}_{S,p}$	Þrýstingur	Óreiða	[*J/K mol*]
Fjaðurstuðull	$\boldsymbol{V\,(\partial p/\partial V)_{S,T} = -\,B_{S,T}}$	Rúmmál	Þrýstingur	[*N/m*^{2}]
	$S\,(\partial p/\partial S)_{V,T} = -\,\mathcal{T}_{S,p}\,S/V$	Óreiða	Þrýstingur	[*N/m*^{2}]
Hitaþrýstingur	$\boldsymbol{T\,(\partial p/\partial T)_{V,S} = p_{V,S}}$	Hitastig	Þrýstingur	[*N/m*^{2}]
Þensluhiti	$\boldsymbol{V\,(\partial T/\partial V)_{p,S} = \mathcal{T}_{p,S}}$	Rúmmál	Hitastig	[*K*]
	$p\,(\partial T/\partial p)_{V,S} = -T\,p/p_{V,S}$	Þrýstingur	Hitastig	[*K*]
	$S\,(\partial T/\partial S)_{V,p} = -T\,S/C_{V,p}$	Óreiða	Hitastig	[*K*]
	$p\,(\partial V/\partial p)_{S,T} = -\,p\,V/B_{S,T}$	Þrýstingur	Rúmmál	[*m*^{3}]
	$S\,(\partial V/\partial S)_{p,T} = S\,T/p_{V,S}$	Óreiða	Rúmmál	[*m*^{3}]
	$T\,(\partial V/\partial T)_{p,S} = V\,T/\mathcal{T}_{p,S}$	Hitastig	Rúmmál	[*m*^{3}]

Kjörgas:

Fyrir kjörgas er Innri orkan: $U = C_V\,T$, og Varmainnihaldið: $U = C_V\,T + p\,V$. Fíorkurnar eru: $F = T\,(\,C_V - S\,)$ og $G = p\,V + T\,(\,C_V - S\,)$. Varmarýmdirnar eru að sjálfsögðu konstantar, þ.e. $C_V = 3R/2$ og $C_p = 5R/2$ með $C_p - C_V = R$. Breytingin í óreiðu er: $dS = (dU + p\,dV)/T = C_V\,dT/T + R\,dV/V = C_V\,d(\ln T) + R\,d(\ln V)$ sem gerir kleyft að heilda bæði dS og dF :

$$U = C_V \cdot T + U_0 \tag{7a}$$
$$S = C_V \cdot \ln T + R \cdot \ln V + a \tag{7b}$$
$$F = C_V \cdot T - C_V \cdot T \cdot \ln T - R \cdot T \cdot \ln V - a \cdot T + U_0 \tag{7c}$$

Nú má hefja upp í veldi og fá skilyrðislausa ástandsjöfnu kjörgass í breytunum p, V, S :

$$p \cdot V^{\gamma} = \ p_0 \cdot V_0^{\ \gamma} \cdot e^{(S/C_V)} \tag{8}$$

Fastanum a í dS heildinu er skipt í tvennt: $p_0\,(V_0)^{\gamma}$ sem einfaldar framsetningu og útreikninga.

Fasaskipti:

Fram til þessa hefur umfjöllun einskorðast við einn fasa efnis, annaðhvort gas, vökvi eða fast efni. Það er skemmtileg hending að hinn nýji Hitaþrýstingur okkar var fyrsta skrefið sem varmaaflfræðin tók til að útvíkka einfasameðhöndlun fyrri tíma. Fyrsta yrðingin um fasabreytingu er eignuð Clausius og Clapeyron – svokölluð Clausius-Clapeyron jafna – en umrituð í okkar anda:

$$T \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right) = \frac{L}{\left(V_2 - V_1 \right)} \tag{9}$$

Hér er L sá varmi sem þarf til að ein eining efnis skipti um fasa-ástand, t.d. úr föstu efni í fljótandi eða úr fljótandi yfir í gufu eða gas.

==