

Denne fil er downloadet fra
Danmarks Tekniske Kulturarv
www.tekniskkulturarv.dk

Danmarks Tekniske Kulturarv drives af DTU Bibliotek og indeholder scannede bøger og fotografier fra bibliotekets historiske samling.

Rettigheder

Du kan læse mere om, hvordan du må bruge filen, på *www.tekniskkulturarv.dk/about*

Er du i tvivl om brug af værker, bøger, fotografier og tekster fra siden, er du velkommen til at sende en mail til *tekniskkulturarv@dtu.dk*

DB

DB

P. B. Fraïcher

Thermodynamik.

1915.

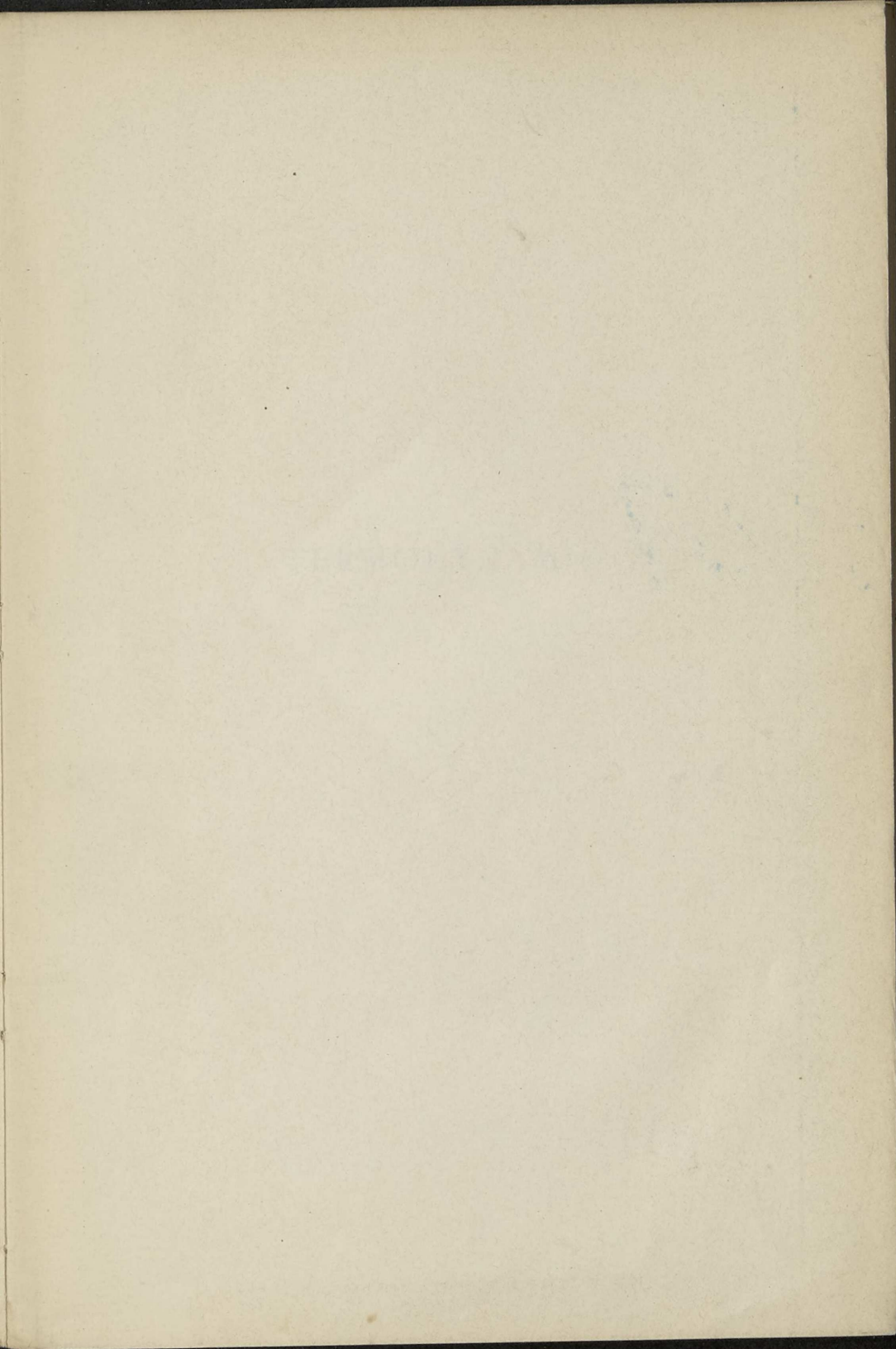
5367.

28

5367



5367



TERMODYNAMIK

TERMODYNAMIK

GRUNDRÆK AF TERMODYNAMIKENS HISTORIE
OG DE TO HOVEDSÆTNINGERS BETYDNING

AF

P. B. FREUCHEN
CAND. MAG.



KØBENHAVN
LEHMANN & STAGES FORLAG
1915

Krohns Bogtrykkeri.

FORORD

TIL fysikens vigtigste og mest omfattende love hører termodynamikens to hovedsætninger. Medens den første af disse, energisætningen, er let fattelig for enhver, der har nogen kendskab til fysiken, forholder det sig anderledes med den anden hovedsætning. For at blive fortrolig med denne må man undersøge dens indhold fra flere sider. Ofte fremtræder den i matematisk form, knyttet sammen med begrebet entropi, til hvis forståelse der kræves adskillige forudsætninger. Men heldigvis kan sætningen udtrykkes på flere måder. At ikke alle slags energi er lige nyttige, eller at et naturfænomen aldrig helt lader sig vende om, er forskellige udtryk for den 2. hovedsætning. I den nyeste tid har man lært at betragte den 2. hovedsætning som en sandsynlighedssætning, idet man derved udtrykker, at ethvert naturfænomen er et skridt henimod en sandsynligere tilstand.

Det har været mit formål i denne bog at give en fremstilling af de termodynamiske begrebers udvikling gennem tiderne og samtidig vise de to hovedsætningers betydning for fysiken og kemien. Adskillige emner, som behandles i enhver større lærebog i fysik, har jeg forbigået eller kortelig omtalt. Andre emner, som er lidet kendte, f. ex. Horstmanns betydning for den 2. hovedsætnings indførelse i kemien, har fået en udførligere omtale. Af de arbejder, hvor Helmholtz, Planck og Gibbs indfører nye termodynamiske funktioner, har jeg givet et kort udtog; funktionernes anvendelse er belyst ved nogle eksempler. Det er mit ønske, at bogen må kunne være vejledende for en og anden, som interesserer sig for termodynamiske emner.

I et senere hefte agter jeg at skildre anvendelsen af Gibbs' faselov.

Köbenhavn, September 1915.

P. B. FREUCHEN

INDHOLD

	Side
Fysikens standpunkt omkring 1800	1
Carnot	5
Clapeyron	7
William Thomson og James Thomson	13
Robert Mayer	15
Joule	19
Helmholtz og den 1. hovedsætning	21
Clausius	27
William Thomson efter 1850	33
Den 2. hovedsætning	40
Reversible og irreversible processer	44
James Thomson	48
En luftarts entropi	50
En luftblandings entropi	51
De to hovedsætningers betydning	55
Tvivl om den 2. hovedsætning	57
Kirchhoff	61
Smeltevarmens ændring ved tryk	64
Termokemi	66
Julius Thomsen	72
Massevirkningsloven	81
Horstmann	90
Helmholtz og den 2. hovedsætning	99
Temperaturens indflydelse på ligevægtskonstanten	105
Kemisk ligevægt i luftblandinger og fortyndede opløsninger	107
Le Chatelier-Brauns sætning	113
Planck	114
De termodynamiske funktioner	116
Ligevægtsbetingelser	122
Gibbs	125
Osmotisk tryk	130
Fundamentalligninger	131
Faseloven	134
Nernsts teorem	136
Vor naturopfattelse	137
Nyere indvendinger mod den 2. hovedsætning	141

Fysikens standpunkt omkring 1800.

1. Den mekaniske fysik var ved begyndelsen af det 19. århundrede nået til et højt standpunkt, takket være mænd som *Galilæi*, *Newton*, *Joh. Bernoulli*, *Lagrange* o. fl. Lagrange havde vist, at hele mekaniken kan sammenfattes under eet princip, de virtuelle hastigheders princip, senere kaldt de virtuelle forskydningers eller arbejders princip. Dets indhold kan udtrykkes således. Lad os antage, at man holder et system af legemer i hvile og pludselig giver slip på dem; hvis de da begynder at bevæge sig, vil de få bevægelsesenergi, og de virkende kræfter må derfor udføre arbejde. Deraf følger, at bevægelse ikke kan indtræde, hvis summen af de udførte arbejder ved enhver lille bevægelse er nul. Denne sætning giver altså en ligevægtsbetingelse for systemet.

Dersom summen af arbejderne ved en virtuel forskydning ikke er nul, må man skelne mellem to tilfælde. I det ene tilfælde vil der til enhver forskydning svare en i modsat retning, maskinen går lige godt frem og tilbage; da må systemet ved forskydning i den ene retning give positivt arbejde, og i denne retning vil systemets virkelige bevægelse indtræde af sig selv. I det andet tilfælde er der en forhindring tilstede, som kun tillader bevægelse i een retning; hvis nu ved en virtuel forskydning det udførte arbejde er positivt, vil systemet atter af sig selv komme i bevægelse; hvis derimod arbejdet er negativt, forbliver systemet i ro. Et eksempel på det sidste er en kugle, der ligger i bunden af en tragt; til enhver forskydning svarer her et negativt arbejde, idet tyngdens arbejde er negativt.

Alle af sig selv indtrædende, naturlige bevægelser går således for sig, at der ydes et positivt arbejde eller for at udtrykke det energetisk, den potentielle energi aftager. Ved et system, der er i bevægelse, kan på grund af inertien også den modsatte forandring foregå, idet den potentielle energi tiltager på bekostning af den kinetiske. Det ser man f. ex. ved et penduls bevægelse, en planets bevægelse omkring solen, i det hele ved periodiske bevægelser, hvor begge forandringer foregår skiftevis. Vi skal senere se, om noget lignende gælder udenfor den rene mekanik.

2. De øvrige grene af fysiken havde udviklet sig temmelig uafhængigt af hverandre. På varmelærens område fremkom ved det 19. århundredes begyndelse betydelige arbejder, f. ex. *Leslies* over varmestråling, *Daltons* og *Gay-Lussacs* over luftarters udvidelse og *Fouriers* matematiske behandling af varmeledning. Det var den almindelige anskuelse, at varmen var et stof, skønt forskellige røster i modsat retning havde hævet sig i tidernes løb. Bortset fra tidligere forfattere skal fremhæves *Huygens*, som i »*Traité de la lumière*« 1690 udtaler sig stærkt til gunst for en mekanisk opfattelse af varme og lys. *Lavoisier* og *Laplace* hævder en lignende anskuelse 100 år senere. Men man levede i imponderabiliernes periode; foruden varmens og lysets vægtløse stoffer havde man måttet indføre magnetiske og elektriske fluida.

Der var dog tydelige tegn på, at en ny anskuelse måtte bryde frem. *Rumford*, *Davy* og *Young* var overbeviste om, at varmen ikke var et stof, men en slags bevægelse. *Young* angreb Newtons emissionsteori, ligesom *Huygens*, *Hooke* og *Euler* tidligere havde gjort. *Fresnels* berømte undersøgelser over lyset bragte tilsidst emissionsteorien til at falde. Bølge teorien havde sejret, og man måtte efter *Fresnel* betragte lyset som tværsvingninger. Af interesse er det at *Euler*, der betragtede lysbevægelsen som længdesvingninger,* var af den mening, at

* P. Lebedew: Die Druckkräfte des Lichtes. Ostwalds Klass. Nr. 188, S. 5.

lyset udøvede et tryk på det belyste legeme. For varmestof-teoriens tilhængere kom der flere og flere vanskeligheder. Adskillige fænomener, som skyldtes en elektrisk strøm, f. ex. varmeudvikling i en leder ved strømmens gennemgang, kunde man slet ikke forklare. Man søgte ved kunstige midler at redde imponderabilierne, men stillingen var uholdbar.

Ørsteds opdagelse viste, at den elektriske strøm havde magnetiske virkninger. Ampère kunde derefter fjerne de magnetiske fluida af imponderabiliernes række. Mellonis undersøgelser over varmemstråling godtgjorde lys- og varmemstrålers identitet. Ørsted anede sammenhængen mellem lys og elektricitet, en tanke som senere skulde få stor betydning. Man nærmede sig en tid, da tanken om »kræfternes« forvandling begyndte at dæmre, og det var noget som ikke kunde forenes med forestillingen om de grundstofagtige imponderabilier. Der dukkede en ny opgave frem, som bestod i at undersøge, om ikke »kræfternes« indbyrdes forvandling foregik efter bestemte kvantitative forhold.

3. Uheldigvis havde der hidtil hersket stor forvirring i begrebet kraft.* Nogle havde ligesom *Descartes* villet måle en kraft ved bevægelsesmængde, andre ligesom *Leibnitz* ved produktet af masse og hastighedens kvadrat. Dette produkt havde *Leibnitz* givet navnet *vis viva*, levende kraft, i modsætning til *vis mortua*, død kraft (f. ex. et hvilende legemes tryk). *D'Alembert* havde med rette erklæret det hele for en strid om ord. Sagen er, at man definerede kraft på to forskellige måder. Forstår man ved kraft et bevæget legemes evne til at overvinde en modstand, så tænker man ikke på den nødvendige tid, men derimod på det, man nutildags kalder arbejde, og kommer således til *Leibnitz' vis viva*. Forstår man derimod ved kraft den årsag, som har meddelt et legeme dets bevægelse, så får man begrebet tid ind og man måler kraften ved den i en vis tid meddelte bevægelsesmængde eller som man nu siger produktet af masse og acceleration. Det ses, at de to kraftbegreber er af ganske

* Rosenberger: Die Geschichte der Physik II; S. 252 ff.

forskellige dimensioner. Den Descartes'ske opfattelse sejrede og blev gennem Newton slået endelig fast.

Begrebet arbejde kommer først frem i begyndelsen af det 19. århundrede. Man havde ganske vist i det 18. årh. ofte syslet med produktet af kraft og vejlængde og givet det forskellige navne, men først 1826 bringer *Poncelet* navnet arbejde til almindelig anerkendelse, idet han fastslår, at arbejde eller levende kraft ikke kan komme af intet eller gå tabt.

Begrebet energi* indføres 1800 af *Young* som betegnelse for levende kraft, men såvel ordet energi som arbejde bruges foreløbig kun i mekanisk betydning. Det samme gælder begrebet potential, som blev indført senere af *Green*, *Gauss* og *Hamilton*. Først omkring 1850 indføres ordene arbejde og energi på alle områder af fysiken ved *Clausius* og *William Thomson*.

4. Et af de vigtigste resultater, hvormed fysiken gik ind i det 19. årh., var *loven om de levende kræfters beståen*. I et system af materielle punkter, som er underkastede centralkræfter, er den levende kraft kun afhængig af punkternes indbyrdes stillinger. Foregår der en forandring heri og dermed i kræfternes potential, vil denne ændring være et mål for det udførte arbejde, som forvandles til levende kraft. Vender systemet tilbage til sin oprindelige stilling, bliver den levende kraft den samme som før. Hermed er allerede ved slutningen af det 18. årh. umuligheden af et perpetuum mobile slået fast. Egentlig gjaldt dette kun for rent mekaniske virkninger, men man var dog fortrolig med den tanke, at et perpetuum mobile i al almindelighed var umuligt. Få anede, hvor stor betydning dette princip skulde få.

* Ordet energi i fysisk betydning findes allerede hos Aristoteles; også Galilæi og Joh. Bernoulli anvender det leilighedsvis, uden dog at forbinde nogen særlig betydning dermed.

Carnot.

5. Den første, der anvendte sætningen om umuligheden af et perpetuum mobile på ikke-mekaniske processer, var *Sadi Carnot*,* som derved grundlagde en ny varmeteori. Efter opfindelsen af dampmaskinen trængte man i høj grad til en teori, der kunde være vejledende ved bedømmelsen af »varmemaskinernes« nyttevirkning. Her tager Carnot sit udgangspunkt. Ved hjælp af varme kan man få udført et arbejde, men for at dette kan ske, er det nødvendigt at have temperaturforskel, »forstyrret varmeligevægt«. Arbejdet fremkommer »ikke ved et virkeligt forbrug af varme, men ved dens overgang fra et varmt til et koldt legeme, det vil sige ved atter at tilvejebringe dens ligevægt, som var bleven forstyrret ved en kemisk virkning som forbrændingen eller på anden måde«. Det er derfor ikke nok at frembringe varme, »man må også skaffe sig kulde; uden den vilde varmen være unyttig«.

»Overalt hvor der er temperaturforskel, kan frembringelse af bevægende kraft finde sted. Omvendt er det altid muligt, hvor man kan anvende sådan kraft, at lade temperaturforskelle opstå, at forårsage en forstyrrelse af varmestoffets ligevægt«. Man kan f. ex. ved stød, gnidning eller ved en luftarts sammentrykning forstyrre varmens ligevægt.

6. Carnot udtænker sin berømte kredsproces, hvor et stof optager varme fra en varmebeholder, udfører arbejde og afgiver varme til et koldt legeme, og viser at denne proces yder større arbejde end nogen anden kredsproces mellem de samme temperaturgrænser, idet ethvert varmetab og tryktab er undgaaet, samt at dette maximum er uafhængigt af det arbejdende stofs natur. Hvis dette ikke var tilfældet, kunde man nemlig konstruere et perpetuum mobile. At hele processen i virkeligheden er et idealt grænsetilfælde, hvilket var Carnot fuldkommen klart, formindsker ikke betydningen af hans geniale tanke.

* Carnot: Sur la puissance motrice du feu. Paris 1824. — Ostwalds Klassiker Nr. 37.

Carnot sammenlignede varmens bevægende kraft med det faldende vands kraft; begge har et maximum, hvilket stof eller hvilken maskine man end benytter. »Ved vandets fald er den bevægende kraft nøjagtig proportional med højdeforskellen mellem den øvre og den nedre beholder. Ved varmestoffets fald tiltager uden tvivl den bevægende kraft med temperaturforskellen mellem det varme og det kolde legeme, men vi ved ikke, om den er proportional med denne forskel«.

Idet Carnot går over til at undersøge dette spørgsmål, kommer han ind på luftarternes varmfylde ved konstant rumfang og konstant tryk, men kan fra sit standpunkt selvfølgelig ikke gøre rede for den virkelige årsag til, at de er forskellige. Man tænkte sig den gang, at selve rumfangsforøgelsen krævede mere varmestof, en tanke som holdt sig i lange tider. Ved sine betragtninger kommer Carnot til det resultat, at der kræves mere varmestof til at holde en vis luftmængde på en temperatur af 100° , medens man fordobler dens rumfang, end til at holde den samme luftmasse på en temperatur af 1° , hvis den får nøjagtig den samme udvidelse. »Disse ulige store varmemængder vilde kunne frembringe lige store mængder bevægende kraft for samme fald af varmestoffet ved forskellige temperaturer; heraf kan man drage følgende slutning: varmestoffets fald frembringer ved lavere temperaturer mere bevægende kraft end ved højere«. Denne sætning er som bekendt rigtig, skønt måden, hvorpå den er udledet, er urigtig.

»Vi er ude af stand til på det nuværende standpunkt at bestemme den lov, hvorefter varmens bevægende kraft ændrer sig ved de forskellige grader af temperaturskalaen. Denne lov er knyttet sammen med ændringerne af luftarternes varmfylde ved forskellige temperaturer, og disse har erfaringen endnu ikke lært os at kende med tilstrækkelig nøjagtighed«. I en interessant fodnote* viser Carnot, at hvis man forudsætter, at en luftarts varmfylde ved konstant rumfang er konstant, kommer man til det resultat, at varmens bevægende kraft er nøjagtig proportional med varmestoffets fald, altså med temperaturforskellen.

7. I den sidste del af sit værk går Carnot over til at vise, at

* Ostwalds Klass. Nr. 37, S. 42.

det arbejdende stofs natur er uden indflydelse på varmens bevægende kraft; han undersøger virkningsgraden ved tre forskellige kredspocesser, foretagne med luft, vanddamp og alkoholdamp. Af hensyn til de da kendte værdier for vædskernes fordamningsvarme tænkes processerne udførte ved forskellige temperaturer. Carnot finder følgende værdier for det antal kilogrammeter, som vindes ved at en kilogramkalorie falder een grad i de tre tilfælde: 1,395; 1,112 og 1,230. Disse tal er jo noget forskellige, men man skulde, som Carnot selv bemærker, egentlig have sammenlignet processer »i samme højde af den termometriske skala«. Disse resultater har dog bragt Carnot til at tvivle om sagens kerne. »Det grundlag, hvorpå varmeteorien hviler, synes ikke at være af urokkelig fasthed. Nye forsøg kan alene afgøre spørgsmålet«.

8. Carnot døde 1832 af kolera. Med en ejendommelig følelse læser man hans efterladte papirer, som først offentliggjordes 1878.* Af disse fremgår det nemlig, at Carnot i sine sidste år har opgivet anskuelsen om varmestoffets uforanderlighed og betragter varmen som bevægelse, samt at han endog temmelig nøje kender varmens mekaniske ækvivalent. Uden at nævne hvorledes, kommer han til det resultat, at 1000 kilogrammeter er ækvivalent med 2,70 kilogramkalorier, hvilket giver et ækvivalenstal af 370, en værdi der står meget nær den, som Mayer fandt en halv snes år efter Carnots død.

Clapeyron.

9. Carnots arbejde synes først at være bleven kendt i videre kredse ved den udmærkede grafiske og analytiske fremstilling, som *Clapeyron*** gav deraf. Man tænker sig en

* Comptes rendus 87; 967; 1878.

Mach: Principien der Wärmelehre, S. 244.

** Journ. de l'école polytechnique 14; 170; 1834.

Pogg. Ann. 59; 446 og 566; 1843.

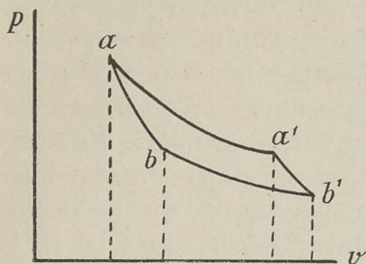


Fig. 1.

at $a a'$ og $b b'$ var hyperbler; derimod bemærker han, at lufttrykket langs $a' b'$ aftager efter en ukendt lov; han betragtede* nemlig *Laplace* og *Poissons* undersøgelser over luftens udvidelser som usikre.

Clapeyron står ganske på Carnots standpunkt, idet han udtaler, at resultatet af hele kredsprocessen er *et ved arealet $a a' b' b$ fremstillet arbejde og en sunken varmemængde*. Han siger udtrykkelig, at hele den varmemængde, som luftarten har modtaget fra det varmere legeme, er overgået til det koldere.

For en kredsproces med mættet damp får arealet naturligvis et andet udseende (fig. 2), idet en isotherm udvidelse eller sammentrykning her foregår under konstant tryk.

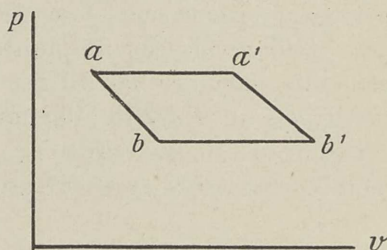


Fig. 2.

10. For at finde det største arbejde, der kan vindes ved en bestemt varmemængdes fald fra en højere til en lavere temperatur, betragter Clapeyron en kredsproces, der forløber mellem uendelig snævre grænser. Ligesom Carnot går Clapeyron ud fra, at den varmemængde Q , man må tilføre et legeme, medens det går fra en tilstand over i en anden, kun afhænger af begyndelses- og slutningstilstanden, ikke af vejen; Q er altså en funktion af v og p .

* Pogg. Ann. 59; 451; 1843.

Betragtes nu først en luftart, har man for den isoterme forandring ab (fig. 3)

$$dQ = \frac{dQ}{dp} dp + \frac{dQ}{dv} dv$$

eller da $vp = \text{konstant}$,

$$v dp + p dv = 0$$

og $dQ = \left(\frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} \right) dv$

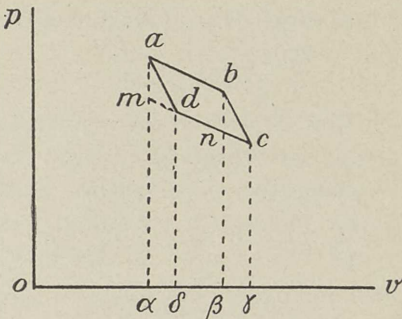


Fig. 3.

Denne varmemængde føres ved temperaturen t ind i det arbejdende stof og afgives (ifølge Carnots lov) uforandret ved temperaturen $t - dt$ (isoterme dc). Det vundne arbejde fremstilles ved parallelogram $abcd$, hvis areal er lig $abnm$ eller $\alpha\beta \cdot am$; sættes $\alpha\beta = dv$ og $am = dp$, fås arbejdet lig $dv \cdot dp$. Men $vp = RT$, altså bliver arbejdet lig $\frac{R dv dt^*}{v}$.

Ifølge Carnot må forholdet mellem arbejdet og varmemængden kun afhænge af temperaturen, ikke af stoffet, og man får

$$\frac{\text{arbejde}}{\text{varme}} = \frac{R dt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}} = \frac{dt}{C}$$

hvor C , den Carnotske funktion, kun afhænger af temperaturen. Denne ligning kan også skrives

$$C R = v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} \dots \dots \dots (1)$$

11. Clapeyron undersøger derefter forholdet mellem arbejde

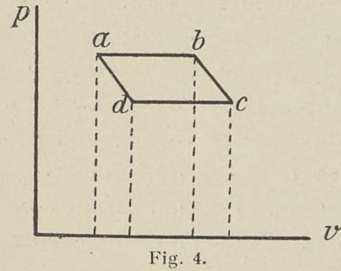


Fig. 4.

og varme ved en kredspocess med mættet damp mellem t og $t - dt$. Vi tænker os, at der ved t^0 udvikler sig en dampmængde med rumfanget v ; kaldes dampens vægtyfde δ , vædskens ρ , da er $\frac{v \cdot \delta}{\rho}$ rumfanget af den vædske, der

* Da $T = t + 273$, er $dT = dt$.

er fordampet. Rumfangsforøgelsen under fordampningen bliver da $v - \frac{v\delta}{\varrho} = v \left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right)$.

Den overførte varmemængde er kv , idet k er den bundne varme for rumfang 1 ved temperaturen t . Arbejdet ved kredsprocessen fremstilles ved arealet $abcd$, som er lig $dv \frac{dp}{dt} dt = v \left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) \frac{dp}{dt} dt$. Ved at dividere arbejdet med varmemængden får man

$$\frac{\left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) \frac{dp}{dt}}{k} = \frac{1}{C} \dots \dots \dots (2)$$

Regnes $\frac{\delta}{\varrho}$ forsvindende i sammenligning med 1, fås $k = C \frac{dp}{dt}$.

Da C ved samme temperatur har samme værdi for alle stoffer, er den bundne varme k for lige store rumfang af forskellige dampe proportional med $\frac{dp}{dt}$. Heraf følger, at den bundne varme for dampe af vædsker, der først koger ved høj temperatur, f. ex. kviksølv, er meget lille, eftersom $\frac{dp}{dt}$ i så fald er lille.

Clapeyron bemærker endvidere, at man af den almindeligere formel $k = \left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) C \frac{dp}{dt}$ kan se, at eftersom C og $\frac{dp}{dt}$ ikke bliver uendelig store, må k blive nul, når $\delta = \varrho$, det vil sige når trykket bliver så stort og temperaturen så høj, at dampens tæthed bliver lig vædskens (den kritiske temperatur).

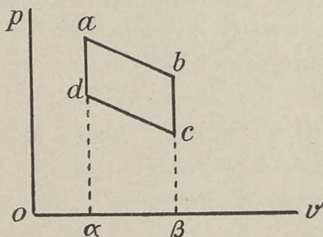


Fig. 5.

12. Allervigtigst er Clapeyrons* undersøgelse af en kredsproces for et vilkårligt legeme. Vi begynder med rumfanget Oa og trykket ad (fig. 5) og tænker os legemet opvarmet fra t til $t + dt$ under konstant rumfang. Trykket vil da voxe fra d til a . Nu lader vi legemet

* Pogg. Ann. 59; 569; 1843.

modtage varme fra en varmekilde A med temperaturen $t + dt$ og udvide sig isotermt fra a til b . Derpå afkøles legemet dt under konstant rumfang; trykket vil derved aftage fra b til c . Endelig lader vi legemet afgive varme til en beholder B med temperaturen t , idet rumfanget formindskes med størrelsen $\alpha\beta$ og trykket voxer. Legemet er da vendt tilbage til sin oprindelige tilstand. Under kredsprocessen er arbejdet $dabc$ bleven udført og varmemængden dQ er sunken dt grader.

$$\text{Arbejdet er lig } dv \cdot dp = dv \frac{dp}{dt} \cdot dt = \frac{dv \cdot dt}{\frac{dp}{dv}}$$

$$\text{Den overførte varmemængde er } dQ = \frac{dQ}{dt} dv + \frac{dQ}{dp} dp.$$

Men da udvidelsen ved legemets berøring med A er isoterm, har man

$$dt = \frac{dt}{dv} dv + \frac{dt}{dp} dp = 0$$

$$\text{hvoraf } dp = -\frac{\frac{dt}{dv}}{\frac{dt}{dp}} \cdot dv \text{ og altså } dQ = dv \left[\frac{dQ}{dv} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{\frac{dt}{dv}}{\frac{dt}{dp}} \right] \quad (3)$$

Ved at sætte forholdet mellem arbejdet og varmen lig $\frac{dt}{C}$ får man

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dt}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dt}{dv} = \frac{dt}{C}$$

$$\text{eller } \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dt}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dt}{dv} = C \dots \dots \dots (4)$$

Af (3) og (4) får man ved elimination af $\frac{dt}{dv}$ eller $\frac{dt}{dp}$

$$dQ = dv \cdot \frac{C}{\frac{dt}{dp}} = - dp \frac{C}{\frac{dt}{dv}} \dots \dots \dots (4a)$$

Ved at bruge det sidste udtryk får man

$$dQ = - dp \cdot C \cdot \frac{dv}{dt} \dots \dots \dots (5)$$

hvor $\frac{dv}{dt}$ er differentialkvotienten af v med hensyn til t ved konstant tryk eller $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$. Her har vi *Clapeyrons berømte ligning*. Den indeholder en lov, der gælder for alle legemer ved isoterme forandringer, og siger, at *hvis trykket på forskellige legemer tagne ved samme temperatur forøges med en lille størrelse, udvikles der varmemængder, der er proportionale med deres udvidelseskoefficient*.

Ligning (4a) kan også skrives

$$dQ = dv \cdot C \cdot \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (6)$$

hvor $\frac{dp}{dt} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v$. Man kan derfor også udtrykke loven således: Hvis man formindsker rumfanget med en lille størrelse, vil der udvikles en varmemængde, der er proportional med trykkoefficienten $\frac{dp}{dt}$. (Man huske, at dQ negativ betyder varmeudvikling).

For *vand* er $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$ og $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ negative mellem 0° og 4° , hvorfor der i dette tilfælde vil bindes varme ved sammentrykning. Vi skal senere se, at en ligning af samme udseende som (6) ogsaa gælder ved forandring af tilstandsform og ved adskillige kemiske processer.

13. Clapeyron fremhæver den store betydning, det vilde have at kende Carnots funktion, og søger at beregne $\frac{1}{C}$ på to måder, dels på Grundlag af *Delaroche* og *Bérards* forsøg over luftarters varmeyfælde, dels ved at gå ud fra lign. (2). Beregningen viser, at $\frac{1}{C}$ aftager, når temperaturen voxer, eller at C voxer med temperaturen. Clapeyron finder ved den ene metode $\frac{dC}{dt} = 0,002565$, ved den anden $0,00187$; navnlig den første værdi stemmer ganske godt med, at $C = \frac{T}{425}$ (som vi senere skal se) eller at $\frac{dC}{dt} = \frac{1}{425} = 0,00235$. Udover Carnots standpunkt kom Clapeyron dog ikke.

William Thomson og James Thomson.

14. Carnots tanker fandt en god jordbund i England, hvor de uddybedes af *William Thomson*.* Fra denne tid (1848) stammer Thomsons første absolute temperaturskala. Ifølge Carnot og Clapeyron var den arbejds mængde, som en varmeanhed kunde yde ved at falde 1 grad, forskellig i de forskellige temperaturhøjder. Thomson foreslog da at vælge graderne således, at arbejdet altid var det samme, når varmeanheden faldt 1 grad; en sådan skala er uafhængig af det anvendte stofs egenskaber.

Will. Thomson står foreløbig på Carnots standpunkt. Vel vidste han, at *Joule* ved sine experimenter havde forvandlet mekanisk arbejde til varme, men han tvivlede om, at det omvendte lod sig gøre. Thomson har en følelse af sagens vanskelighed og fremhæver det gådefulde ved dette fundamentale spørgsmål.

15. Beskæftigelse med Carnots teori førte snart til opdagelsen af vandets frysepunktsænkning** ved tryk. *William Thomson* havde henledet sin broder *James Thomsons* opmærksomhed på, at man kan forvandle vand ved 0° til is ved 0° ved hjælp af en rent mekanisk proces uden forbrug af arbejde. Dette forekom *James Thomson* at føre til en umulighed, thi man kunde jo indeslutte det frysende vand i en beholder med stempel og derved få udført et arbejde for ingenting.

Den oprindelige tankegang var følgende. Man tænker sig en cylinder forsynet med et gnidningsløst stempel, begge af et ikke ledende stof, samt med en ledende bund; cylinderen indeholder luft ved 0° . Cylinderens bund anbringes i en sø ved 0° , og man sammentrykker langsomt luften, som derved af-

* Phil. Mag. 33; 313; 1848.

W. Thomson: An account of Carnot's theory of the motive power of heat. Trans. Roy. Soc. Edinb. Vol. 16; p. 541; 1849.

** Trans. Roy. Soc. Edinb. 16; 575; 1849.

giver* varme til vandet. Derpå anbringer man cylinderens bund i en begrænset vandmasse ved 0° og lader luften udvide sig til det oprindelige rumfang, hvorved man får den afgivne varmemængde og det ydede arbejde tilbage, medens vandet fryser. Da der ikke er nogen temperaturforskel, skulde man ifølge Carnot ikke kunne vinde noget arbejde. Men det frysende vand *kan* jo udføre arbejde. Hvorfra kommer dette arbejde? James Thomson løser spørgsmålet ved at tænke sig den lille vandmasse indesluttet i en særlig beholder med stempel. Idet vandet fryser, kan man ved stemplets bevægelse få udført et arbejde. Antages nu, at *is, der dannes under tryk, har et lavere smeltepunkt* og at luften, der udvider sig, derved bliver koldere end den luft, der før blev sammentrykket, eftersom cylinderens bund er i berøring med det koldere vand, så er alt i orden.

James Thomson udtænker så en kredsproces, ved hvilken is bringes til at smelte ved 0° , hvorefter trykkes forøges fra 1 til 2 atmosfærer, under hvilket tryk vandet fryser til is, som tilsidst bringes under 1 atmosfæres tryk. Ved at anvende Carnots teori og Clapeyrons fremstilling finder han, at isens smeltepunkt synker $0,0075^{\circ}$ for hver atmosfæres tryk. Året efter (1850) godtgjorde William Thomson dette ved sit bekendte forsøg. James Thomsons kredsproces er den første, ved hvilken luft eller damp ikke medvirker.

16. William Thomson beregnede Carnots funktion fra grad til grad mellem 0° og 230° på grundlag af *Regnaults* forsøg over mættede dampes tryk, idet han benyttede lign. (2), men så længe han stod på Carnots standpunkt, kunde han ikke finde funktionens almene udtryk. Dette standpunkt var imidlertid gjort uholdbart, og William Thomson forlod det 1850, påvirket af *Clausius* og *Rankine*, som begge imidlertid havde fundet, at mættet vanddamp fortættes ved expansion.

* Det stred ikke imod varmestofteorien, at et legeme ved sammen-
trykning afgav varme.

Robert Mayer.

17. Forskellige forskere drøftede omkring 1840 spørgsmålet om varmens natur. *Mohr* (1837), *Séguin* (1839) og *Grove* (1842) var alle fortrolige med tanken om, at varme og arbejde var ækvivalente størrelser, men ingen af dem fandt forholdet.

Dette blev først funden af *Robert Mayer*, hvis grundlæggende arbejde* udkom 1842.

Mayer havde 1840—41 gjort en rejse til Ostindien som skibslæge i hollandsk tjeneste. Denne rejse blev af stor betydning. Ved at foretage åreladninger lagde han mærke til, at det venøse blod viste en påfaldende lys rød farve, som om han havde truffet en arterie; de tyske læger paa Java fortalte ham, at dette var et vel kendt fænomen, som viste sig både hos de indfødte og de fremmede. Mayer satte det i forbindelse med *Lavoisiers* teori, ifølge hvilken den dyriske varme skyldes forbrændingsprocesser. Ringere varmetab til omgivelserne medfører mindre forbrænding i organismen, ringere arbejdsydelse ligeledes. Mayer førte denne tankegang videre og var i lang tid således opfyldt heraf, at han næsten ikke kunde tænke på andet. Med geniets mærkelige evne ojnede han en tingenes sammenhæng, som han endnu ikke formåede at udtrykke; vejledet af tankens lyn fandt han frem til en lov, som skulde omfatte hele naturen. I et brev, som han 1844 skrev til *Griesinger*, giver han selv den bedste skildring af sin sjælstilstand på den tid; den skal her gengives i Mayers eget sprog: . . . »ich hielt mich also an die Physik und hing dem Gegenstand mit solcher Vorliebe nach, dass ich, vorüber mich mancher auslachen mag, wenig nach dem fernen Welttheile fragte, sondern mich am liebsten an Bord aufhielt, wo ich unausgesetzt arbeiten konnte, und wo ich mich in manchen Stunden gleichsam inspiriert fühlte, wie ich nie zuvor oder später mir etwas ähnliches erinnern kann. Einige Gedankenblitze, die mich, es war auf der

* Mayer: Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur. 1842.

Rhede von Surabaja, durchfuren, wurden sofort emsig verfolgt und führten wieder auf neue Gegenstände. Jene Zeiten sind vorbei, aber die ruhige Prüfung dessen, was damals in mir auftauchte, hat mich gelehrt, dass es Wahrheit ist, die nicht nur subjektiv gefühlt, sondern auch objektiv bewiesen werden kann; ob dieses aber durch einen der Physik so wenig kundigen Mann geschehen könne, dies muss ich natürlich dahingestellt sein lassen. Kommen wird der Tag, das ist ganz gewiss, dass diese Wahrheiten zum Gemeingut der Wissenschaft werden; durch wen dies aber bewirkt wird und wann es geschieht, wer vermag das zu sagen?«

18. I begyndelsen var Mayer ikke helt fortrolig med de gængse fysiske begreber — han sammenblander f. ex. levende kraft med bevægelsesmængde — men i sit arbejde* af 1845 er han nået til fuld klarhed.

Uden at foretage eksperimenter viste han i sin første afhandling 1842, at tidligere forsøg over luftarterne var tilstrækkelige til en beregning af varmens mekaniske ækvivalent. Mayer er den første, der har den rette forståelse af Gay-Lussacs udstrømningsforsøg. Gay-Lussac havde allerede 1807 vist, at når en luftmasse strømmer fra en beholder ind i en anden ligeså stor lufttom beholder, da er afkølingen i den første lig med opvarmningen i den sidste. Heraf drager Mayer den rigtige slutning, at der til selve udvidelsen i og for sig ikke kræves varme (dette er fremmed for stofteorien). Ligeså sikkert er det, siger Mayer, at en luftmasse, der udvider sig under tryk, afkøles. På dette grundlag og med datidens kendskab til luftens varmeyfælde ved konstant tryk og konstant rumfang beregner Mayer ækvivalentet til 365 arbejdsenheder (ved samme metode, men med nyere tal finder man 423,8).

19. Ejendommelig er Mayers anvendelse af ordet *kraft*. Han så klart betydningen af de forskellige begreber, som Leibnitz og Newton havde forsynet med navnet kraft; de havde forskellige dimensioner, og den ene måtte opgives. Mayer sluttede sig til

* Mayer: Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel. 1845.

Leibnitz' kraftbegreb (se § 3), fordi han betragtede dette som mere fundamentalt end det andet. Han ønskede herved at fremhæve modsætningen kraft og stof, ligesom det ofte sker nutildags med de samme ord, skønt det burde hedde energi og stof.

»En årsag, der hæver et legeme«, siger Mayer, »er en kraft. Dens Virkning, den hævende byrde, er også en kraft. Enhver rumlig differens mellem ponderable genstande er en kraft; da denne kraft bevirker legemernes fald, kalder vi den en faldkraft. Faldkraft og fald eller almindeligere endnu faldkraft og bevægelse er kræfter, der forholder sig som årsag og virkning, kræfter, der går over i hinanden, to forskellige ytringsformer af en og samme ting. En på jorden hvilende byrde er ingen kraft; den er hverken årsag til en bevægelse eller til løftning af en anden byrde«. Det er tydeligt, at kraft her er lig energi, potentiel eller kinetisk. Mayer siger endvidere, at varme er en kraft, kemisk differens er en kraft o. s. v. »Ved alle fysiske og kemiske processer bliver den givne kraft en konstant størrelse«. »Der gives i virkeligheden kun en eneste kraft«.

Mærkeligt er det, at Mayer ikke betragter varme som bevægelse. Han siger udtrykkelig: varme, bevægelse og faldkraft lader sig forvandle til hinanden efter bestemte talforhold. Ligeså lidt man nu heraf kan drage den slutning, at faldkraft og bevægelse er identiske, ligeså lidt tør man slutte, at varme er bevægelse. Vi må snarere slutte, at »for at blive til varme må bevægelsen ophøre at være bevægelse«.

I virkeligheden kan man bygge hele varmeteorien op uden forestillingen om varmens mekaniske natur, idet de to hovedsætninger intet siger derom. Men det kan ikke nægtes, at den kinetiske opfattelse har fået større og større værdi, navnlig gennem gasteoriens udvikling. I de to nævnte afhandlinger har Mayer klart udtalt, hvad vi nu kalder loven om energiens beståen. Ordet energi bruger Mayer af og til, men ret ubestemt.

20. I sit næste arbejde* anvender Mayer sine teorier på de kosmiske forhold. Han giver en forklaring af solvarmens ved-

* Mayer: Beiträge zur Dynamik des Himmels. 1848.

ligeholdelse (meteorers nedstyrtning) og gør opmærksom på, at flod og ebbe må virke hæmmende på jordens omdrejning.

Endnu et par interessante udtalelser af Mayer skal gives. »Hvis man vilde hæve jordskorpen op på søjler og således forøge jordens rumfang, vilde der til hævning af denne umådelige byrde kræves en uhyre varmemængde. Omvendt er det klart, at der ved en formindskelse af jordens rumfang vil frigøres en ligeså stor varmemængde. Men hvad der gælder om hele jordskorpen, gælder også om en brøkdæl deraf. Et vandfald medfører en formindskelse af jordens rumfang; følgelig kan man derved vinde varme eller en anden kraft«.

»Et lokomotiv med sin konvoj kan sammenlignes med et destillationsapparat; den under kedlen anbragte varme går over til bevægelse, og denne afsætter sig igen ved hjulaxlerne som varme«.

»Ligeså lidt en given mængde af klor, metal og ilt, uden dannelse af et biprodukt, lader sig forvandle til klorsurt kali, ligeså lidt kan vi forvandle en given varmemængde som helhed til bevægelse«. Denne isolerede ytring kaster lys i retning af den 2. hovedsætning.

21. Endelig skal nævnes Mayers lille afhandling om »Udløsning«,* hvor han gør et spring ind i psykologien. Ved »kraftens forvandlinger« kræves der ofte en udløsende årsag, for at begyndelsen kan blive gjort. Bortfjernelse af en hindring kan således bringe en »spændkraft« til at træde i virksomhed; en lille årsag kan derved få en stor virkning. Som eksempler nævnes antændelse, gæringsprocesser m. m. Mayer fremhæver så den store betydning, som udløsning har i den levende verden. »Hele vort liv er knyttet til en uafbrudt udløsningsproces«. »En behagelig sundhedsfølelse tyder på et uforstyrret udløsningsapparat«. Den glæde, man føler ved idræt, er et udslag deraf. Men ikke alene de indre fysiologiske udløsninger er en kilde til velbehag; også ydre udløsninger kan være mennesket til fornøjelse. Deraf kommer lysten til at affyre skydevåben, afbrænde explosive stoffer o. lign. Men denne lyst til at fremkalde kraftige virkninger kan desværre også føre til de urig-

* betydelig senere, 1876.

tigste handlinger. Attentater og brandstiftelser skyldes ofte en trang til at se voldsomme udløsninger. »Ja, hvis vor planet var således beskaffen, at det var muligt for enhver at sprænge den ligesom en med dynamit fyldt beholder, så vilde der sikkert til enhver tid findes mennesker beredte til, med opofrelse af deres eget liv, at lade vor skønne jord explodere i verdensrummet«.

Alle Mayers afhandlinger er samlede i Mayer: *Mechanik der Wärme*.

Joule.

22. Den experimentelle side af sagen dyrkedes i begyndelsen af fyrreerne af *Colding* og af *Joule*, senere af *Edlund* og *Hirn*; de fleste herhen hørende arbejder er så godt kendte, at de her kan forbigås.

Allerede 1840 — altså uafhængigt af Mayer — havde Joule begyndt en række af eksperimenter for at finde de love, der gælder for en leders opvarmning ved en elektrisk strøm. Joule fandt, at varmemængden var proportional med modstanden og med strømstyrkens kvadrat samt at den i strømkredsen udviklede varmemængde var lig omsætningsvarmen ved den kemiske proces, der foregår i batteriet.

Nogle år efter kom Joule ind på undersøgelse af induktionsstrømmes varmekraft. Han anbragte en med kobbertråd omviklet jernkerne i et glasrør med vand og drejede det rundt mellem en elektromagnets poler; strømmen ensrettedes ved hjælp af en kommutator og målt ved et galvanometer. Joule fandt, at varmeudviklingen var proportional med strømstyrkens kvadrat. Han tvivlede ikke om, at disse strømme følger samme love som andre strømme; det gjaldt navnlig om at få at vide, om varmen virkelig bliver frembragt på stedet eller om den bliver overført fra en del af apparatet til en anden, således som det var med den Peltierske varme.

Forsøgene gentoges så med den ændring, at der igennem jernkærnens bevikling og galvanometret sendtes en batteristrøm. Ved at dreje den ene eller den anden vej frembragte Joule en induktionsstrøm, som efter omdrejningsretningen svækkede eller forstærkede strømmen fra batteriet. I første tilfælde virker apparatet som motor og yder arbejde, i andet tilfælde som induktionsmaskine og forbruger arbejde. Da det nu viste sig, at Joule efter behag kunde svække eller forstærke den strøm, der kom fra batteriet, kom Joule til det resultat, at man ved mekaniske midler kan frembringe eller tilintetgøre varme, idet man bruger magnetoelektriske strømme som mellemlid. »We have therefore in magneto-electricity an agent capable by simple mechanical of destroying or generating heat*«.

23. Joule ønskede derefter at prøve, om der var et konstant forhold mellem det tabte eller vundne arbejde og den vundne eller tabte varmemængde. Han lod da tyngdekraften drive rotationsapparatet og blev derved i stand til at måle ækvivalentet. I samme øjemed foretog han sine bekendte forsøg over gnidning, presning af vand gennem snævre rør samt over temperaturforandringer** ved sammentrykning og udvidelse af luft. Ved disse forsøg fandt Joule, at der ikke bindes eller frigøres varme ved en luftarts tæthedsforandringer,*** altså må en luftarts varmemfyldte være uafhængig af dens rumfang. En luftarts energi er efter dette udelukkende af kinetisk natur, og varmetoningen ved luftartens rumfangsforandringer afhænger kun af arbejdets størrelse.

Heri så Joule et sikkert bevis for, at varme ikke var et stof, men en bevægelse af de mindste dele.

Ved Joules forskelligartede undersøgelser er med sikkerhed godtgjort, at forvandling af den ene slags energi til den anden foregår efter bestemte kvantitative forhold.

* Joule: Scientific Papers I. p. 146.

** Joule: On the changes of temperature produced by the rarefaction and condensation of air. Phil. Mag. 26; 1845.

*** Joule kendte den gang ikke Gay-Lussacs forsøg over luftarters udstrømning.

Helmholtz.

24. Den nye lære fik en god videnskabelig ballast ved *Helmholtz'* ypperlige afhandling »Die Erhaltung der Kraft« 1847.

I afhandlingens titel ligesom i enkelte andre udtryk slutter Helmholtz sig til Leibnitz' kraftbegreb, medens han i det øvrige anvender Newtons terminologi. Helmholtz, som var uafhængig* af Mayer, men kendte Joules første arbejder, siger i sin indledning, at man enten kan gå ud fra den sætning, at det er umuligt at skabe arbejdskraft af intet, eller fra den antagelse, at alle virkninger i naturen lader sig henføre til centralkræfter. At de to sætninger er identiske, viser Helmholtz i begyndelsen af sin afhandling.

Helmholtz stiller sig den opgave at udvide princippet om »umuligheden af et perpetuum mobile« til alle grene af fysiken. Man tænker sig et system af bevægelige massepunkter, mellem hvilke der kun virker tiltrækkende og frastødende kræfter, hvis størrelse udelukkende afhænger af punkternes indbyrdes afstande og tilfredsstillen loven om aktion og reaktion. På et sådant system kan man anvende loven om de levende kræfters beståen. Tilvæksten i levende kraft er lig det af centralkræfterne udførte arbejde. Helmholtz bruger ordet spændkræfter (Spannkräfte) om kræfterne, »sålænge de endnu ikke har frembragt bevægelse«, i modsætning til levende kraft, og udleder følgende sætning: *Summen af de levende kræfter og spændkræfterne er konstant.* Dette er loven om kraftens beståen. Nutildags bruger man gerne, efter *Rankine*, navnene potentiel energi og kinetisk energi i stedet for spændkraft og levende kraft, og sætningen bliver da loven om energiens beståen.

25. Angående de to antagelser, hvilke Helmholtz betragtede som ensgyldige, har *Planck* fremført nogle bemærkninger. Selv om det antages, at et perpetuum mobile er umuligt, kunde man

* Ostwalds Klassiker Nr. 1, S. 56, hvor Helmholtz fuldt ud anerkender Mayer som den første.

dog godt tænke sig, at energi kunde blive til intet (det mente f. ex. Clapeyron.*) I Århundreder havde man haft en anelse om, at arbejdskraft ikke kunde opstå af intet, uden at tænke over, hvorvidt sætningen kunde vendes** om; der har vel næppe existeret et menneske, der praktisk har beskæftiget sig med den opgave at tilintetgøre arbejde, ligeså lidt som med at forvandle guld til bly. Og dog bliver sætningen om energiens beståen først fuldstændig, når man antager ikke alene umuligheden af at frembringe energi af intet, men også af at tilintetgøre energi.

Den anden antagelse, at alle virkninger i naturen lader sig henføre til centralkræfter, har spillet en stor rolle. Da man forlod stofteorien, lå det nær at betragte varme og al anden energi som kinetisk eller potentiel mekanisk energi, og så måtte loven om energiens beståen ganske simpelt stå skreven i mekanikens ligninger. Herfra stammer navnet »den mekaniske varmeteorie«, som senere er bleven afløst af det mere omfattende »termodynamik«. Bortset fra det hypotetiske i at betragte alle naturfænomener som virkninger af centralkræfter støder antagelsen på andre vanskeligheder, som vil blive omtalte senere.

26. Helmholtz behandler i »Erhaltung der Kraft« med stor sagkundskab de forskellige områder af fysiken. I afsnittet om »varmens kraftækvivalent« finder han Carnots funktion. Dette sker ved at sammenholde Clapeyrons formel (1) med en formel af Holtzmann.*** Denne fysiker havde udfra et lignende udgangspunkt som Mayers fundet, at den varmemængde, som kan opvarme 1 kg vand 1° , kan løfte 374 kg 1 meter. Alligevel fastholdt Holtzmann**** i det væsentlige stofteorien, idet han hæv-

* Planck: Erhaltung der Energie S. 16.

** Sammesteds S. 139.

*** Holtzmann: Über die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe. 1845. Pogg. Ann. Erg. II; 183; 1848.

**** Holtzmann: Über die bewegende Kraft der Wärme. Pogg. Ann. 82; 445; 1851.

I en efterladt afhandling »Mechanische Wärmetheorie« 1866 har Holtzmann forladt stofteorien. Rosenberger: Die Geschichte der Physik III; 373.

dede varmefluidets uforanderlighed. Den af Holtzmann fundne formel lyder således:

$$\frac{p v}{a} = v \frac{d Q}{d v} - p \frac{d Q}{d p} \dots \dots \dots (7)$$

hvor a er »varmeenhedens kraftækvivalent« (som senere betegnes med J), og de øvrige bogstaver har samme betydning som i Clapeyrons formel

$$C R = v \frac{d Q}{d v} - p \frac{d Q}{d p}$$

Helmholtz bemærker, at Holtzmanns formel er rigtig, dersom en luftarts varmeylde er uafhængig af dens rumfang, »således som det virkelig synes at fremgå af Joules ovennævnte experiment.«

De to formler stemmer overens, dersom $C R = \frac{p v}{a}$ eller da $p v = R(273 + t)$, dersom

$$\frac{1}{C} = \frac{a}{273 + t} \dots \dots \dots (8)$$

Helmholtz gør opmærksom på, at de af Clapeyron beregnede værdier af $\frac{1}{C}$ er i ganske god overensstemmelse hermed.

27. I afsnittet om »elektriske fænomeners kraftækvivalent« omtaler Helmholtz først den statiske elektricitet og finder en formel for varmeudviklingen ved elektriske udladninger overensstemmende med Riess' forsøg. Under omtalen af »galvanismen« drøfter Helmholtz de to teorier, hvorom der den gang havde stået en heftig strid, kontaktteori og den kemiske teori. Ifølge den rene kontaktteori, hævdet af Volta, skulde elektriciteten udelukkende stamme fra berøringen mellem metallerne, medens vædskerne kun var passive ledere. Et vægtigt indlæg i striden var kommen 1840 fra *Faraday*, som havde sluttet sig til den kemiske teori, ifølge hvilken den elektriske strøm har sin oprindelse i kemiske processer. *Faraday** skriver: »Kontaktteori antager, at en kraft, som er i stand til at overvinde mægtige modstande, kan udspringe af intet. *Det vilde i virkeligheden*

* Rosenberger: Die Geschichte der Physik III; S. 288.

være en frembringelse af en drivkraft af intet og forskelligt fra enhver anden naturkraft. Der gives mangfoldige fænomener, hvor kraftens ytringsform kan forandre sig på en sådan måde, at en tilsyneladende forvandling af en kraft til en anden finder sted. På denne måde kan vi forvandle kemiske kræfter til en elektrisk strøm eller forvandle denne til kemisk kraft. De smukke forsøg af *Seebeck* og *Peltier* viser den gensidige overgang mellem varme og elektricitet, og andre af *Ørsted* og mig foretagne eksperimenter viser elektricitetens og magnetismens gensidige forvandlingsevne. Men i intet tilfælde, ikke en gang hos den elektriske ål og rokke, finder en frembringelse af kraft sted uden et tilsvarende forbrug af noget andet.

Det ses, at *Faraday* er fortrolig med tanken om naturkræfternes enhed; dog førte hans undersøgelser ham ikke ind på at finde det konstante forhold mellem dem.

28. *Helmholtz* ser den galvaniske strøms arbejdsækvivalent i de spaltninger, der foregår i lederne af 2. klasse, hvoraf følger at kontaktteorien vilde stride imod energisætningen, hvis der gaves en eneste leder af 2. klasse (d. v. s. som ikke følger spændingsrækken), der ikke blev spaltet af strømmen. Hvis man derimod antager, at enhver leder af 2. klasse er en elektrolyt, er der ikke noget i vejen for at antage en kontaktkraft, f. ex. fremkommen ved at de forskellige metaller tiltrækker elektriciteten med ulige styrke, hvorimod strømmens vedligeholdelse måtte skyldes kemiske processer i elektrolyterne. Således kunde der mægles mellem de to teorier og enhver få sit.

At *Helmholtz* antog, at den elektromotoriske kraft i galvaniske elementer uden polarisation var proportional med den samlede varmetoning ved de kemiske processer, er ikke mærkeligt; det var i lang tid den almindelige anskuelse og passer i visse tilfælde (*Daniell*, *Grove*). Mange år efter skulde det blive *Helmholtz* selv, der løste denne vanskelige opgave.

Af megen interesse er behandlingen af induktionsstrømme, hvor *Helmholtz* finder størrelsen af den inducerede elektromotoriske kraft. Behandlingen af elektriske strømmes gensidige virkning er forsåvidt ufuldstændig, som der mangler et ud-

tryk for hvad vi nu kalder elektrokinetisk energi. Det betyder dog lidet, at man fra nutidens standpunkt kan pege på visse mangler. Man må beundre den dybtgående undersøgelse, som Helmholtz på det tidspunkt formåede at give af samtlige fysiske fænomener, hvor energisætningen har betydning.

29. Endnu skal omtales et arbejde af den danske artilleriofficer *Hermann v. Kauffmann*: *Die Arbeit der Wärme. Rückblick auf Vorträge, gehalten bei den Naturforscherversammlungen zu Nürnberg, Kopenhagen und Achen. 1848.*

Kauffmann havde allerede 1845 ved et naturforskermode* i Nürnberg gjort opmærksom på et nyt princip for »varmens aktion« og vist, hvorledes man ved dets hjælp vilde kunne løse en mængde opgaver indenfor varmeteorien. Af Kauffmanns lille bog, hvor han henviser til Carnot, Clapeyron og Holtzmann, men ikke nævner Colding eller Robert Mayer, ser man, at han har haft en klar opfattelse af »kraftens« forvandling. »Hvad der forsvinder som levende kraft, viser sig som varme, lys, elektricitet, efter omstændighederne«. »Varme og mekanisk arbejde erstatter hinanden vekselsvis, for at intet af summen skal gå tabt«.

Kauffmann anvender »aktionsprincippet« på forskellige emner som temperaturbegrebet, luftartes og dampes egenskaber m. m. (han bemærker bl. a., at brint er en luftart med negativ kohæsion). På grundlag af *Suermanns* forsøg finder han ved en af sine formler, at »varmeenhedens arbejde« er 367 kilogrammeter. Tilsidst beregner han det arbejde, som en vis mængde krudt kan udføre.

30. Det ses, at opdagelsen af loven om energiens beståen ikke kan tilskrives en enkelt nation, endsige et enkelt menneske. I forskellige lande voxede de nye tanker samtidig frem, men det varede adskillige år, inden princippet trængte helt igennem, tildels vel på grund af den modvillie, man den gang havde overfor alt, hvad der smagte af naturfilosofi. Coldings arbejder var upågtede i mange år; Mayers afhandlinger vandt

* Amtlicher Bericht über die 23ste Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Nürnberg 1845. S. 90.

kun ringe genklang. Helmholtz kendte ikke Mayers arbejder, da han skrev »Die Erhaltung der Kraft«; Joule var også uafhængig af Mayer. Colding og Mayer var de første, der fremstillede lovens almene gyldighed, Joule ydede loven den største experimentelle støtte, medens Helmholtz med sit vidtskuende blik gav den en exakt behandling.

31. Helmholtz' arbejde gjorde ikke noget betydeligt indtryk de første år. William Thomson* lærte det først at kende 1852. I slutningen af fyrerne var der endnu adskillige forskere, som ikke havde gjort sig fortrolige med den nye lære. Ejendommeligt er det at læse, hvad Will. Thomson** skriver 1849. Skönt han anerkender Joules forsøg over varmeudvikling ved induktionsstrømme, anser han det ikke for umuligt, at varmen er taget fra den inducerende magnet og overført i lederen; skönt han er villig til at indrømme, at arbejde kan forvandles til varme, synes det modsatte ham ikke at være bevist.

Hverken Carnots eller Joules anskuelser kan Thomson få til at stemme med loven om energiens beståen. »Hvad bliver der af varme, som ved ledning synker til en lavere temperatur uden at udføre arbejde? Hvad får man som erstatning for det arbejde, som kunde være vundet?« Dette er et spørgsmål, som endnu har sin berettigelse. Det er jo nemlig således, at enhver forvandling af energi er forbunden med et potentialfald eller et niveaufald af denne energiart. Omvendt, hvis et potentialfald finder sted, sker der også i almindelighed forvandling og derfor tab af den energiart, der synker fra højere til lavere potential. Det sidste gælder dog ikke varmen. Varmen kan synke til et lavere potential (temperatur), uden at der foregår tab af varme. Det synes som om varmen her indtager en særstilling. Eller måske har kemisk energi den samme egenskab?

Thomson fortsætter: »Det kunde synes, at enhver vanskelighed vilde forsvinde, hvis man forlod Carnots fundamentale axiom — en synsmåde, som er kraftigt hævdet af Joule. Men dersom vi gør det, møder vi utallige andre vanskeligheder, som

* Planck: Erhaltung der Energie, S. 48.

** Mach: Prinzipien der Wärmelehre, S. 270.

det vilde være umuligt at overvinde uden nye experimentelle undersøgelser og en fuldstændig rekonstruktion af varme-teorien«.

Clausius.

32. I vor tid kunde man måske undre sig over, at det varede så længe, inden det lykkedes at forene Carnots princip om varmens fald med læren om energiens beståen; men man ser, at selv fremragende forskere havde svært derved. Holtzmann havde forsøgt det, men kom ikke igennem dermed. Clausius blev den, der bragte sagen til fuldkommen klarhed: Han indså, at Carnots opfattelse af varmen som et uforgængeligt stof ikke kunde forenes med loven om energiens beståen; hvor varme kan yde arbejde, må der forbruges varme. På den anden side havde Carnot ret i, at varmefald er nødvendigt, for at varme kan blive til arbejde, men vel at mærke således, at samtidig med at en vis varmemængde forvandles til arbejde, må *en anden varmemængde* synke fra en højere til en lavere temperatur.

Vi kan ikke nøjes med sætningen om energiens beståen eller den første hovedsætning, som Clausius kaldte den, men må tilføje en ny, som bygger på en grundegenskab hos varmen. Clausius opstiller da følgende grundsætning: varmen kan ikke af sig selv gå fra en lavere til en højere temperatur. Ordene »af sig selv« betyder, at overgang af varme fra et koldere til et varmere legeme aldrig kan være *det eneste resultat* af nogen proces; der må samtidig ske noget andet, f. ex. overgang af varme fra et varmere til et koldere legeme, frembringelse af varme ved arbejde, diffusion af luftarter o. s. v. Alle processer kan deles i to grupper; den ene gruppe kaldes positive eller naturlige, den anden negative eller unaturlige. De positive processer kan foregå af sig selv, de negative processer kan ikke foregå af sig selv, men kræver kompensation, det vil sige, at en negativ proces kan ikke finde sted, uden at der samtidig foregår en positiv. Dette er den 2. hovedsætning, som vi dog senere skal udtrykke på en anden måde.

33. I sin første afhandling* finder Clausius en række vigtige relationer, hvoraf nogle i korthed skal gengives. Lad os antage, at et legeme befinder sig i en tilstand, som er bestemt ved to variable x og y , f. ex. rumfang v og temperatur t . Går legemet fra tilstand x, y til $x + dx, y + dy$, må der tilføres en varmemængde dQ (positiv eller negativ), som i alle tilfælde kan udtrykkes således: $dQ = M dx + N dy$, hvor M og N er funktioner af x og y . En af Clausius' største fortjenester er påvisningen af, at Q ikke er funktion af den øjeblikkelige tilstand, men afhænger af vejen, ad hvilken forandringen foregår, eller med andre ord dQ er ikke et totalt differential. Det er foreslået her at anvende en særlig betegnelse (C. Neumann $\bar{d}Q$), men vi vil bruge det sædvanlige udtryk, da misforståelse ikke let kan ske derved.

Vi tænker os nu, at varmemængden dQ tilføres et legeme; vi kan da skrive

$$dQ = dH + dI + dW$$

hvor H betyder legemets varmeindhold, I det indre arbejde, W det ydre arbejde. Idet vi sætter $U = H + I$, hvor U kaldes den indre energi, fås

$$dQ = dU + dW.$$

Vi vil vælge v og t som uafhængige variable og antage, at forandringen foregår under konstant tryk. Man får da $dQ = dU + A p dv$, hvor $A = \frac{1}{J}$ er arbejdsenhedens varmeækvivalent. Dette kan skrives

$$dQ = \frac{dU}{dt} dt + \frac{dU}{dv} dv + A p dv.$$

Tillige har man $dQ = M dv + N dt$

så at man får $M = \frac{dU}{dv} + A p, \quad N = \frac{dU}{dt}$

* Clausius: Über die bewegende Kraft der Wärme. Pogg. Ann. 79: 378 og 500; 1850. — Ostw. Klass. Nr. 137.

$$\text{Differentiation giver } \frac{dM}{dt} = \frac{d^2U}{dt dv} + A \frac{dp}{dt}$$

$$\frac{dN}{dv} = \frac{d^2U}{dv dt}$$

$$\text{hvoraf } \frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} = A \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (9)$$

For en luftart er $pv = R(273 + t)$ og $\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}$ og man

$$\text{får } \frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} = \frac{AR}{v} \dots \dots \dots (10)$$

Det ses at $\frac{dM}{dt}$ ikke er lig $\frac{dN}{dv}$, altså kan dQ ikke være et totalt differential.

Til samme resultat kommer Clausius ved at betragte den Clapeyronske kredsproces mellem grænserne v, t og $v + dv, t + dt$. Ved hjælp af samme kredsproces finder Clausius Carnots funktion $C = A(273 + t) \dots \dots \dots (11)$

hvilket udtryk er identisk med (8). Ved at sammenligne sin værdi af C med Clapeyrons og Will. Thomsons kommer Clausius til den slutning, at det fundne udtryk er rigtigt.

34. Også på mættede dampe anvender Clausius den mekaniske varmeteori. Man tænker sig et system af vædske og damp, hvis tilstand er bestemt ved temperaturen t og dampmængden m , som er i berøring med vædskemængden $1 - m$, altså ialt mængden 1. Vædskens varmfylde kaldes c , fordampningsvarmen r ; endvidere betegnes med h den mættede damps varmfylde, det vil sige den varmemængde, der kræves for at opvarme 1 gram mættet damp 1^0 således, at dampen vedbliver at være mættet. Lad os tænke os systemet opvarmet 1^0 , idet m holdes konstant. Hver vægtenhed af vædskan bruger da varmemængden c , hver vægtenhed af dampen varmemængden h ; men for at dampen kan vedblive at være mættet, må den sammentrykkes, hvorved der frigøres varme. Spørgsmålet er nu, hvorledes det forholder sig med h . Vi må skelne mellem 3 tilfælde:

- 1) Dampen fortættes delvis ved sammentrykning; den frigjorte varmemængde er ikke tilstrækkelig til at opvarme dampen 1^0 ; der må yderligere tilføres varmemængden h . I dette tilfælde er h positiv.
- 2) Sammentrykning af dampen er netop tilstrækkelig til at opvarme den 1^0 ; h er da lig nul.
- 3) Ved dampens sammentrykning frigøres så megen varme, at dampen bliver overhedet; i dette tilfælde må man bortføre en vis mængde varme for atter at gøre dampen mættet; altså må h være negativ.

Den varmemængde, der kræves til en vilkårlig ændring af tilstanden, bliver

$$dQ = r dm + [(1 - m)c + mh] dt \dots \dots (12)$$

idet der til fordampning alene kræves $r dm$, til opvarmning alene $[(1 - m)c + mh] dt$. Ved at anvende Clapeyrons kredsproces finder Clausius de tre vigtige ligninger

$$\frac{dr}{dt} + c - h = A(s - \sigma) \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (13)$$

$$\frac{dr}{dt} + c - h = \frac{r}{T} \dots \dots \dots (14)$$

$$r = AT(s - \sigma) \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (15)^*$$

hvor s er rumfanget af 1 gram damp, σ af 1 gram vædske. Ved at foretage en ringe ændring af benævnelserne ser man, at de samme ligninger gælder for systemet fast-damp og for systemet fast-flydende.

35. Ifølge den ældre anskuelse var dQ et totalt differential eller $\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dm} \right) = \frac{d}{dm} \left(\frac{dQ}{dt} \right)$. Vi ser af (12), at $\frac{dQ}{dm} = r$ og $\frac{dQ}{dt} = (1 - m)c + mh$; ved at indsætte disse værdier får man

$$\frac{dr}{dt} + c - h = 0 \dots \dots \dots (16)$$

* Sættes $s - \sigma = dv$, ses det, at (15) har omtrent samme udseende som Clapeyrons lign. (6); med hensyn til indhold svarer den dog til (2).

Denne ligning betragtede man i sin tid som rigtig; for at beregne h måtte man altså kende $\frac{dr}{dt}$. *James Watt* havde foretaget målinger af vandets fordampningsvarme ved forskellige temperaturer og var kommen til et resultat, som kortest kan udtrykkes således, at summen af den frie og den latente varme var konstant, det vil sige at summen af de to varmemængder, man må meddele 1 gram vand for at opvarme det fra frysepunktet til t^0 og derefter ved denne temperatur forvandle det til damp, er uafhængig af temperaturen. Watts lov kan altså skrives:

$$r + \int_0^t c dt = \text{konstant}$$

eller
$$\frac{dr}{dt} + c = 0$$

Sammenholder man denne ligning med (16), får man $h = 0$. Dette anså man længe for at være rigtigt og udtrykte det således: når damp af maximumstæthed i en for varme uigennemtrængelig beholder forandrer sit rumfang, vedbliver den at være i samme tilstand.

Senere fandt *Regnault* som bekendt at

$$r + \int_0^t c dt = 606,5 + 0,305 t$$

hvoraf
$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305 \quad \text{eller} \quad h = 0,305.$$

Denne værdi af h indførte man efter *Regnault* i dampmaskineteorien. Man kom altså til det resultat, at mættet vanddamp, som sammentrykkedes, idet temperaturstigningen var netop så stor, at dampen vedblev at være mættet, måtte optage varme udefra, og omvendt at mættet vanddamp ved udvidelse og med en sådan afkøling, at den vedblev at være mættet, måtte afgive varme til omgivelserne. Deraf måtte man slutte videre, at mættet vanddamp ved adiabatisk sammentrykning delvis fortættes, medens mættet vanddamp ved adiabatisk udvidelse måtte ophøre at være mættet.

Ligning (14) lærer os noget ganske andet, idet leddet $\frac{r}{T}$ er betydeligt. For vand fandt Clausius følgende værdier

t	0°	100°	200°
h	$-1,916$	$-1,133$	$-0,676$

Hermed er slået fast, at mættet vanddamp ved adiabatisk sammentrykning vil blive overhedet, medens den ved adiabatisk udvidelse delvis vil fortættes.

At h er negativ for vand, fandtes samtidig og uafhængigt af Rankine. Endvidere er h negativ for svovlkulstof, aceton, kloroform, benzol og klorkulstof, medens den er positiv for æter. Vand er det stof, der har den største numeriske værdi af h , så også her viser vand sig at være et mærkeligt stof. For alle stoffer med negativ h viser det sig, at h aftager numerisk, når temperaturen voxer; man må derfor antage, at h kan blive 0 og derefter positiv. Ved at sætte $h=0$ i (14) får man

$$\frac{dr}{dt} + c - \frac{r}{T} = 0$$

til at bestemme den temperatur, ved hvilken $h=0$. Hvis man anvender Regnaults empiriske formler for c og r , får man $h=0$ for $t=520^{\circ}$. Hertil er dog at bemærke, at disse formler ikke bør anvendes ret langt udover de grænser, indenfor hvilke Regnault gjorde sine forsøg, derfor ikke langt over 200° ; desuden træffer vi vandets kritiske temperatur ved 365° , og dermed ophører talen om mættet damp. For andre vædsker ligger den temperatur, ved hvilken $h=0$, indenfor de grænser, der tillader anvendelse af de formler, Regnault har fundet for de forskellige stoffer; beregningen har givet for benzol 112° , kloroform 125° og klorkulstof 127° .

Forsøg af Hirn og Cazin har stadfæstet teorien i flere vigtige tilfælde.

36. I slutningen af sin store afhandling beregner Clausius varmens mekaniske ækvivalent. Dels benytter han en lignende fremgangsmåde som Mayer og Holtzmann, idet han anvender den bekendte ligning

$$c_p - c_v = A R \dots \dots \dots (17)$$

som gælder for alle luftarter, idet c_p og c_v er varmekoefficienterne ved konstant tryk og konstant rumfang, $A = \frac{1}{J}$ og R den bekendte konstant i $vp = RT$. Dels anvender han lign. (15) samt udtrykket $C = A(273 + t)$.

På grund af forskellige talstørrelsers usikkerhed er resultaterne noget forskellige; Clausius selv fremhæver værdien 421 for $\frac{1}{A}$ som troværdig. Clausius' arbejde fra 1850 betyder et vendepunkt i termodynamikens historie; nu var der lagt en fast grund, hvorpå der kunde bygges videre.

Det er værd at lægge mærke til, at varmeækvivalentets talværdi afhænger af hvilket termometer, hvilken tyngdeacceleration og hvilken varseenhed man anvender. Lægger man lufttermometret til grund, sætter tyngdens acceleration lig 981 og regner med 15^0 -kalorie, får man af Joules forsøg værdien 427, medens man ved at regne med nulpunktskalorie får 430.

William Thomson efter 1850.

37. I sin afhandling »On the dynamical theory of heat«* 1851 har Thomson forladt Carnots standpunkt. Thomson giver her en interessant og på flere punkter selvstændig fremstilling af den nye lære, idet han dog villig anerkender Clausius' prioritet. Han er klar over, at energiens virkelige værdi ikke alene afhænger af dens størrelse, men også af dens forvandlingsevne, og fremhæver, at varmets forvandling under visse omstændigheder er umulig. »Det er umuligt ved hjælp af livløse ting at vinde mekanisk arbejde ved at afkøle et legeme under omgivelsernes laveste temperatur«. Således udtrykker Thomson grundtanken. Hvis denne sætning var urigtig, kunde man nemlig vinde en ubegrænset mængde arbejde ved at afkøle havet, jorden eller luften.

På en kort og let overskuelig måde forener Thomson Car-

* Edinb. Trans. 20; 261; 1851.

nots princip med den 1. hovedsætning. Et legeme med rumfang v og temperatur t undergår forandringerne dv og dt . Dertil kræves varmemængden $Mdv + Ndt$, hvor M og N er funktioner af v og t . Det mekaniske ækvivalent af denne varmemængde er $J(Mdv + Ndt)$. Antages forandringen at foregå ved konstant tryk, er det af legemet udførte arbejde pdv , så at den samlede virkning udadtil bliver

$$(p - JM) dv - JN n dt$$

Idet Thomson undgår at betegne varmen ved et differential, gør han opmærksom på, at integralet af denne størrelse må være nul for en kredsproces, eftersom det udførte arbejde må dækkes af den tilførte varme.

$$\text{Altså} \quad \int [(p - JM) dv - JN n dt] = 0 \dots \dots \dots (18)$$

Men så må man have

$$\frac{d(p - JM)}{dt} = \frac{d(-JN)}{dv}$$

hvoraf

$$\frac{1}{J} \frac{dp}{dt} = \frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} \dots \dots \dots (19)$$

Denne ligning indeholder den 1. hovedsætning og svarer ganske til Clausius' lign. (9).

38. I lighed med Clapeyron sætter Thomson $\frac{\text{arbejde}}{\text{varme}} = \mu dt$, idet $\mu = \frac{1}{C}$ kaldes Carnots koefficient, som kun afhænger af temperaturen. Da arbejdet ved en uendelig lille kredsproces er $\frac{dp}{dt} dt dv$ og den af det arbejdende stof isothermt modtagne varme er $M dv$, fås $\frac{dp}{dt} = \mu M$, som er et udtryk for den 2. hovedsætning.

Thomson bemærker, at kun en del af den i processen indførte varme forvandles til arbejde, medens »resten er uigenkaldelig tabt for mennesket, altså spildt, skönt ikke tilintetgjort«.

Med hensyn til funktionen μ meddeler Thomson,* at

* Thomson skriver (Edinb. Trans. 20; 279; 1851): »It was suggested to me by Mr. Joule, in a letter dated December 9, 1848, that the true value of μ might be »inversely of the temperatures from

Joule allerede 1848 i et brev til ham havde antydnet, at μ måtte være omvendt proportional med den absolute temperatur og (med vore betegnelser) have formen $\frac{J}{273 + t}$, hvilket resultat Joule var kommen til gennem sine forsøg over luftarter. Det fremgik iøvrigt af Holtzmanns og Helmholtz' arbejder (se § 26), men dem kendte Thomson ikke; derimod vidste han, at Clausius havde godkendt samme værdi. Thomson kunde dog ikke uden videre slutte sig hertil; det havde vist sig, at de værdier, som Clapeyron og han selv havde beregnet for Carnots funktion, ikke stemmede ganske med Joules udtryk.

Tillige indså Thomson, at en betingelse for formlens rigtighed var, at den varme, der forbruges eller frigøres, når en luftart isotermt udvides eller sammentrykkes, var nøjagtig ækvivalent med det afgivne eller tilførte arbejde. Thomson henstillede dette som en vilkårlig hypotese af Mayer, dog med urette, eftersom Mayer ved sin beregning af varmens mekaniske ækvivalent udtrykkelig havde støttet sig til Gay-Lussacs forsøg. Disse såvel som Joules forsøg havde netop vist, at der til en luftarts udvidelse i og for sig (d. v. s. uden arbejde) ikke kræves nogen varme. Thomson betragtede ikke disse forsøg som tilstrækkelige til at afgøre sagen og udtænkte en ny metode, som han prøvede sammen med Joule.

Gennem et langt rør, der er omgivet af vand, sendes ved hjælp af en pumpe en jævn strøm af luft, som antager vandets temperatur. På et vel isoleret sted i røret passerer luften en prop af bomuld og går derved fra trykket p_1 til et lavere tryk p_2 , hvorpå den strømmer langsomt videre. Lige bagved proppen befinder sig et følsomt termometer. Når strømmen har gået nogen tid, er tilstanden bleven stationær, og hver del af apparatet har en konstant temperatur. De forskellige processer foregår dels under varmemeforbrug, dels under varmeudvikling. Til

zero«, and values for various temperatures calculated by means of the formul $\mu = J \frac{E}{1 + Et}$ were given for comparison with those I had calculated from data regarding steam.« (E er luftens udvidelseskoefficient).

at overvinde gnidningen i proppen bruges der varme, men på grund af selve gnidningen udvikles der ligeså megen varme. Lige foran og bagved proppen foregår der visse forandringer i hastigheden på grund af uregelmæssighed i bevægelsen, men disse forandringer vil tildels hæve hinanden, og dersom man kun anvender små hastigheder, behøver man ikke at tage hensyn til den kinetiske energi. Tilbage bliver det ydre arbejde og muligvis det indre arbejde.

Hele energiændringen bliver da

$$Q = U_2 - U_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1 \dots \dots \dots (20)$$

idet en vis luftmasse går fra rumfang v_1 og tryk p_1 til rumfang v_2 og tryk p_2 og idet temperaturen foran proppen er T_1 svarende til den indre energi U_1 , bagved proppen T_2 svarende til U_2 . Ved en beregning, som her skal forbigås, fås

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{\partial v}{\partial T} - v \right) \dots \dots \dots (21)$$

Hvis nu luftarten er fuldkommen, har man $p v = R T$ altså $\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}$, så at man får $\frac{dT}{dp} = 0$.

I dette tilfælde vilde trykforskellen altså ikke frembringe nogen forandring i temperaturen. Dersom lign. $p v = R T$ ikke gælder, kan varmetoningen enten skyldes det ydre arbejde $p_2 v_2 - p_1 v_1$ eller det indre $U_2 - U_1$.

39. Thomson og Joule foretog flere rækker af forsøg af denne art, første gang 1854* med tør atmosfærisk luft, kuldioxyd og brint, som alle viste afkøling; for brintens vedkommende meddeles resultatet dog med forbehold. De senere undersøgelser** (1862) bekræftede disse iagttagelser, *undtagen for brinten*, som viste en ringe opvarmning; for de andre luftarter (ilt, kvælstof og kuldioxyd) fandtes, at afkølingen var proportional med trykforskellen og omvendt proportional med kvadratet på den absolute temperatur.

* Phil. Trans. 1854, p. 321.

** Phil. Trans. 1862, p. 579.

Clausius: Die mechanische Wärmetheorie, 3. Aufl. 1. Bd. S. 228 ff.

Altså kan man skrive

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha}{T^2} \dots \dots \dots (22)$$

hvor α er en for luftarten ejendommelig konstant. For atm. luft er $\alpha = 0,267 \cdot 273^2$, for CO_2 $1,391 \cdot 273^2$, idet trykkes regnes i atmosfærer.

Af (21) og (22) får man

$$T \frac{\partial v}{\partial T} - v = \frac{c_p \cdot \alpha}{T^2}$$

hvoraf

$$\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} = \frac{c_p \cdot \alpha}{T^3}$$

Antages c_p konstant, fås heraf ved integration

$$\frac{v}{T} = -\frac{c_p \cdot \alpha}{3} \cdot \frac{1}{T^3} + K$$

For $T = \infty$ haves $vp = RT$ eller $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$

altså

$$\frac{R}{p} = 0 + K$$

hvorefter

$$\frac{v}{T} = -\frac{c_p \cdot \alpha}{3} \cdot \frac{1}{T^3} + \frac{R}{p}$$

eller

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\beta}{T^2} \dots \dots \dots (23)$$

hvor β er en konstant størrelse.

Denne ligning er en slags tilstandsligning og har for så vidt interesse, som den er ældre end van der Waals', men har iøvrigt ikke fået synderlig betydning.

Ved de Joule-Thomsonske forsøg var differensen $p_2 v_2 - p_1 v_1$ meget lille; undersøgelserne har altså vist, at for en real luftart er det indre arbejde ved en rumfangsændring ikke lig nul; når luftarten udvider sig, bruger den en del af sin energi til at udføre et indre arbejde, det vil sige den afkøles, selv om det ydre arbejde er nul. En real luftart har altså ikke alene kinetisk, men også potentiel energi. For brintens vedkommende kan man tænke sig, at molekylerne ved almindelig temperatur frastøder hverandre, så at de indre kræfter udvikler varme, når rumfanget voxer.

40. Det er tidligere omtalt, at Thomson havde foreslået en absolut temperaturskala på grundlag af Carnots teori; han kendte på det tidspunkt ikke Mayers eller Helmholtz' arbejder, men omtaler Joules forsøg i en fodnote. Efter at Thomson* nu havde anerkendt at $\mu = \frac{J}{273 + t}$, indså han, at graderne på denne skala vilde blive ulige lange i sammenligning med graderne på et Celsius-termometer, eftersom μ aftager, når temperaturen voxer, og μ er jo netop det arbejde, man kan få, når 1 varmeeenhed falder 1 grad. Det lå da nær for Thomson at lægge en anden definition til grund for den absolute skala. Han tænker sig en reversibel kredsproces, ved hvilken et vilkårligt legeme optager varmemængden Q_1 ved temperaturen T_1 og afgiver varmemængden Q_2 ved temperaturen T_2 ; disse temperaturer skal da vælges således at

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \dots \dots \dots (24)$$

Thomson og Joule har ud fra deres udstømningsforsøg vist, at graderne på denne nye skala temmelig nøje falder sammen med lufttermometrets grader.

41. En luftarts afkøling ved strømning fra et højere til et lavere tryk kan man beregne ved hjælp af *van der Waals'* ligning

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T \dots \dots \dots (25)$$

Her er $\frac{a}{v^2}$ det indre tryk, som skyldes luftmolekylernes kohæsion. Når en luftart udvider sig, må der altså udføres et indre arbejde for at overvinde de indbyrdes tiltrækningskræfter.

Dette arbejde bliver lig $\int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}$, idet rumfanget voxer fra v_1 til v_2 ; det ydre arbejde er $p_2 v_2 - p_1 v_1$. Begge frembringer en afkøling, som med tilnærmelse** findes at være

* Phil. Trans. 144; 351; 1854.

** E. Riecke: Lehrbuch der Physik. 2. Bd. S. 533.

Winkelmann: Handbuch der Physik II b, S. 480.

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{J \cdot c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) (p_1 - p_2) \dots \dots \dots (26)$$

hvor T_1 og T_2 er temperaturerne før og efter udvidelsen, T middeltemperaturen.

Heraf ses, at afkølingen står i ligefremt forhold til trykforskellen og aftager, når temperaturen voxer. Ifølge (22) skulde afkølingen være omvendt proportional med temperaturens kvadrat; dette kunde tyde på, at a ikke er konstant, men afhænger af temperaturen. For atmosfærisk luft giver (26) $T_1 - T_2 = 0,265 (p_1 - p_2)$, hvor p_1 og p_2 måles i atmosfærer, hvilket stemmer godt med Thomson og Joules forsøg.

For alle luftarter undtagen brint er afkølingen ved almindelig temperatur positiv og kan, når man anvender store trykforskelle, opnå betydelige værdier. Dette princip har *Linde* benyttet i sin maskine, hvorved man er bleven i stand til at fortætte større mængder af luft i forholdsvis kort tid.

Formel (26) viser, at $T_1 - T_2$ med voxende temperatur kan blive nul og derefter negativ; den temperatur, ved hvilken den skifter fortegn, kaldes *inversionstemperaturen*. For brintens vedkommende ligger denne temperatur ved $\div 80^\circ$; altså vil brint under -80° bære sig ad ligesom andre luftarter ved almindelig temperatur. Dette er experimentelt bekræftet af *Olszewski*.

Ved at anvende van der Waals' ligning og andre tilstandsligninger er man kommen til det resultat, at inversionstemperaturen afhænger af trykket, og at der til hvert tryk svarer to inversionspunkter, dog således at der ikke eksisterer noget inversionspunkt ved høje tryk. De forskellige ligninger giver dog ret forskellige værdier, hvorfor vi ikke skal gå nærmere ind herpå.

Rose-Innes har opstillet en formel, som på en tilfredsstillende måde udtrykker resultaterne af Thomson og Joules forsøg; formelen lyder således:

$$\beta = \frac{\alpha}{T} - \gamma \dots \dots \dots (27)$$

hvor β er afkølingen, α og γ konstanter for hver enkelt luftart, f. ex. for

	α	γ
luft	141,5	0,697
$C O_2$	2615	4,98
H_2	64,1	0,331

Joule og Thomson arbejdede med tryk af indtil 6 atmosfærer. Nyere undersøgelser* tyder på, at afkølingen afhænger ikke alene af trykforskellen, men også af trykkets absolute størrelse. Af forskellige grunde bør man da i stedet for (22) skrive

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\varphi(p)}{T^n},$$

hvor $\varphi(p)$ er en funktion af trykket, og n afhænger af forholdet mellem luftartens varmekapaciteter.

Den anden hovedsætning.

42. Som vi har set, varede det forholdsvis længe, inden William Thomson forlod Carnots standpunkt og sluttede sig til den nye lære, men da han først havde gjort dette skridt, viste han sig snart i forreste række blandt termodynamikens banebrydere. Det er vanskeligt at sige, hvem der har haft størst betydning for termodynamiken, Thomson eller Clausius. Tildels uafhængigt af hinanden kommer de til samme resultater, hvad man kan se af deres udmærkede arbejder i begyndelsen af halvtreserne; begge indser de, at en del af det, man kalder energi, har ingen praktisk værdi; medens mekanisk energi fuldstændig kan forvandles til varme, kan kun en del af varmeenergien gøres nyttig. En mængde fysiske processer kan kun foregå i een retning af sig selv; vil man have dem til at gå i modsat retning, må der samtidig foregå andre ting, der efter Clausius kan betragtes som en slags compensation. De positive, naturlige processer har overvægten over de negative. Verden stiler henimod en tilstand, hvor al disponibel energi er bleven til varme af ensartet tem-

* Physikal. Zeitschr. 15; 904; 1914.

peratur (varmedød); energien bliver mere og mere spredt, dens tæthed bliver mindre, den degraderes.

43, Thomson* og Clausius** finder begge den overordentlig vigtige entropifunktion. Thomsons anden absolute temperaturskala førte jo til ligningen $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ (se s. 38). Hvis man regner den af legemet modtagne varme positiv, den afgivne negativ, får man

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

Dette kan let udvides til en række af reversible kredsprocesser, så at man får

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} = 0 \quad \text{eller} \quad \sum \frac{Q}{T} = 0$$

For en vilkårlig reversibel kredsproces, der kan erstattes af en sådan række af processer, må det samme altså gælde.

Clausius kommer samme år (1854) til et lignende resultat. Han udvikler nærmere den tanke, som han havde fremsat 1850, at varmen ikke af sig selv kan gå fra et koldere til et varmere legeme. Ud fra dette synspunkt viser Clausius, at nyttevirkningen ved en reversibel kredsproces ikke afhænger af stoffets natur, men kun af temperaturen.

På en meget bekvem måde, som Clausius*** har angivet senere (1876), kan denne afhængighed findes. En luftart gennemløber kredsprocessen $abcd$, som består af to isotermer ab og dc samt adiabatene bc og da . Den langs ab optagne varmemængde bliver

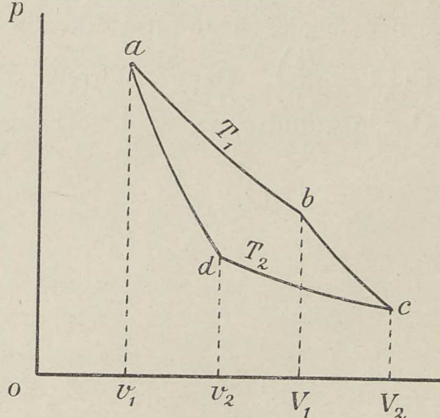


Fig. 6.

* Edinb. Trans. 21; 123; 1854.

** Pogg. Ann. 93; 500; 1854.

*** Mach: Principien der Wärmelehre. 2. Aufl. S. 293.

$$Q_1 = \frac{RT_1}{J} \log \frac{V_1}{v_1} \dots \dots \dots (28)$$

Langs *cd* afgiver luften varmemængden

$$Q_2 = \frac{RT_2}{J} \log \frac{V_2}{v_2} \dots \dots \dots (29)$$

Ved hjælp af Poissons ligning og tilstandsligningen $p v = RT$ fås

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} \text{ og } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

og altså

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2} \text{ eller } \frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2}$$

Af (28) og (29) fås da $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \dots \dots \dots (30)$

eller

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \dots \dots \dots (31)$$

Varmemængden $Q_1 - Q_2$ forvandles til arbejde, som kan skrives $J(Q_1 - Q_2) = \frac{J}{T_1} Q_1 (T_1 - T_2)$, i nøje overensstemmelse med, at Carnots funktion er lig $\frac{T}{J}$.

Den praktiske værdi af den ved temperaturen T_1 optagne varmemængde Q_1 er altså ikke lig $J \cdot Q_1$, men $J Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} = J Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$. Denne størrelse nærmer sig desto mere til $J Q_1$, jo mindre T_2 er i forhold til T_1 .

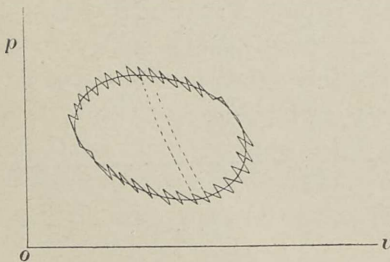


Fig. 7.

44. Vi vil nu tænke os en vilkårlig reversibel kredsproces gennemløbet af et vilkårligt legeme (fig. 7). Kurven kan erstattes af uendelig små stykker af isotermer og adiabater. Disse sidste tænkes forlængede således at det lukkede areal deles i uendelig tynde strimler. Hver af disse

strimler forestiller en kredsproces, på hvilken man kan anvende (30). Ved at gå hele vejen rundt, og idet man regner de tilførte varmemængder positive, de afgivne negative, får man

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \frac{dQ_3}{T_3} + \dots + \frac{dQ_n}{T_n} = 0 \dots (32)$$

idet $T_1 T_2 T_3 \dots$ er temperaturen af de varmekilder, som legemet kommer i berøring med. I almindelighed giver man (32) den kortere form

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \dots \dots \dots (33)$$

som er den 2. hovedsætning i matematisk skikkelse, første gang offentliggjort af Clausius 1854. Sætningen kan også udtrykkes således, at $\frac{dQ}{T}$ er et totalt differential af en størrelse S , som altså kun afhænger af legemets tilstand, ikke af vejen, ad hvilken denne er nået, eller at

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \dots \dots \dots (34)$$

idet legemet går fra tilstand 1 til tilstand 2.

Forskellen mellem den gamle og den nye lære træder her tydeligt frem. Ifølge Carnot, som mente at varme var et stof, måtte man for en kredsproces have $\int dQ = 0$, ifølge Clausius derimod $\int \frac{dQ}{T} = 0$; kun for isoterme kredsprocesser vil de to ligninger falde sammen; en sådan proces kan naturligvis intet arbejde yde, hvad en grafisk fremstilling også let viser.

45. Størrelsen S kaldes *entropi*, hvilket navn Clausius dog først indførte 1865;* dette ord dannede han af det græske ord *τροπή*, som betyder forvandling, og gav det en sådan form, at det så meget som muligt kom til at ligne ordet energi. Siden 1854 havde Clausius beskæftiget sig med denne funktion, som han også kaldte forvandlingsindhold eller forvandlingsværdi. Denne betegnelse kan dog ikke siges at være heldig; man kunde, som Wald** fremhæver, egentlig lige så

* Pogg. Ann. 125; 390; 1865.

** Wald: Die Energie und ihre Entwertung S. 73.

godt kalde den ikke-forvandlingsværdi. Tænker man sig nemlig en Carnots kredspoces indrettet således, at afkøleren har den absolute temperatur 1, får man med de sædvanlige betegnelser

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_2}{1} = S.$$

Entropien er altså lig den varmemængde, som ved varmens overgang til et legeme med absolut temperatur 1 ikke kan forvandles til arbejde, men vedbliver at være varme. Den ret almindelige definition af entropi som den varmemængde, der ikke kan forvandles til arbejde, er altså kun rigtig, når den laveste temperatur er 1. Af ligningen $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = S$ ses, at entropi er en størrelse, som multipliceret med den ved en given proces lavest opnåelige temperatur T_2 giver den varmemængde Q_2 , der ikke kan forvandles til arbejde, men praktisk set går til spille.*

Reversible og irreversible processer.

46. For at en proces kan kaldes reversibel, må den fuldstændig kunne vendes om, den må kunne gennemløbes i begge retninger med de samme mellemtilstande. Resultatet af to reversible processer, af hvilke den ene er det omvendte af den anden, er altså nul; ethvert legeme, der har deltaget i processen er vendt tilbage til sin oprindelige tilstand. Heraf følger, at der i en reversibel proces ikke må findes nogen endelig temperaturforskel mellem det legeme, der gennemløber processen, og den beholder, som det i øjeblikket er i berøring med, thi så opstår strax varmeledning eller -stråling, som er irreversible fænomener. Heller ikke må der være nogen endelig trykforskel mellem det arbejdende stof og omgivelserne, thi så fremkommer der ved stød kinetisk energi, der forvandles til varme, og processen bliver irreversible. Det ses, at en reversibel proces på den måde bliver et idealt

* Smlgn. James Swinburne: Entropy, p. 6.

grænsetilfælde, tillige at den vilde forløbe uendelig langsomt, idet den består af lutter ligevægtstilstande.* Alligevel formindskes ikke derved rigtigheden af de sætninger, som gælder for sådanne processer, ligeså lidt som den rene mekaniks love bliver mindre gyldige, fordi en ren mekanisk proces ikke forekommer i virkeligheden. Overalt optræder gnidningsmodstanden og andre modstande, som gør processen irreversibel.

At varmeledning og -stråling er irreversible, er et udtryk for den grundegenskab, at varmen ikke af sig selv kan gå fra en lavere til en højere temperatur. Til irreversible processer hører endvidere alle *diffusionsfænomener*, ligeså en luftarts udstrømning i et lufttomt rum eller i det hele en luftmasses udvidelse på en sådan måde, at der findes endelige trykforskelle.

Irreversible synes overhovedet alle de processer at være, der indledes ved det man kalder udløsning. Herved forstås et fænomen, som kommer i stand ved et ganske lille energiforbrug og derved bliver indledning til den egentlige proces. Som eksempler kan nævnes åbning af en hane, hvorved en luftart eller en vædske bringes til at strømme, antændelse, elektrisk udladning o. s. v.

Det indses umiddelbart, at alle processer, der går ud fra ustadige ligevægtstilstande, må være irreversible.

47. Vi har set, at for en reversibel kredspocess gælder ligningen

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \dots\dots\dots (35)$$

hvor T er den beholders temperatur, som legemet er i berøring med i øjeblikket, men da processen er reversibel, er der ikke nogen endelig temperaturforskel mellem beholderen og legemet, og T bliver da tillige legemets temperatur.

For en irreversibel kredspocess får man

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \dots\dots\dots (36)$$

hvor T er beholderens temperatur, derimod ikke legemets temperatur, da denne på grund af ledning, stråling, gnidning eller stød ikke har nogen bestemt temperatur.

* Planck: Vorlesungen über Thermodynamik, S. 45.

Det er let ved eksempler at se, at integralet i dette tilfælde må blive mindre end nul.

1. Hvis den varme beholders temperatur er en endelig værdi større end legemets, vil de positive elementer i integralet blive mindre.
2. Hvis afkølerens temperatur er en endelig værdi lavere end legemets, vil de negative elementer tiltage.
3. Hvis det ydre tryk er mindre end legemets, vil legemet ved sin udvidelse udføre et mindre arbejde end ved en reversibel proces og derfor fratage den varme beholder mindre varmemængde til arbejdets udførelse; følgelig må de positive led i integralet formindskes.
4. Hvis det ydre tryk under sammentrykningen er større end legemets, vil de ydre kræfter udføre et større arbejde end ved en reversibel proces, og den udviklede varmemængde, som afkøleren modtager, vil blive større; de negative bliver derved større.
5. I tilfælde af gnidning eller stød vil der frigøres et overskud af varme, som overgår til afkøleren, eller den varme beholder afgiver mindre varme; integralet må derfor aftage.

48. Lad os antage, at et legeme ved en reversibel proces går fra tilstand A til B . Vi har da

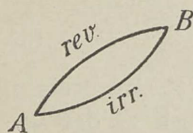


Fig. 8.

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

idet S_A og S_B er entropien i de to tilstande.

Vi vil nu antage, at der også eksisterer en irreversibel overgang fra A til B ; vi kan da tænke os en kredsproces, som fører legemet irreversibelt fra A til B og reversibelt fra B til A . Ifølge det foregående fås da

$$\text{irr} \int_A^B \frac{dQ}{T} + \text{rev} \int_B^A \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\text{eller} \quad \text{irr} \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B < 0$$

$$\text{irr} \int_A^B \frac{dQ}{T} < S_B - S_A \dots \dots \dots (37)$$

Heraf ses, at ved en irreversibel proces er entropiforøgelsen større end integralet $\int_A^B \frac{dQ}{T}$.

Ligger A og B uendelig nær ved hinanden, bliver $S_B - S_A = dS$, og integraltegnet bortfalder.

Man har altså

for en reversibel kredsproces $\int \frac{dQ}{T} = 0$

for en irreversibel kredsproces $\int \frac{dQ}{T} < 0$

for en uendelig lille reversibel forandring $dS = \frac{dQ}{T}$

for en uendelig lille irreversibel forandring $dS > \frac{dQ}{T}$.

For et isoleret legeme er $dQ = 0$; altså må man for en vilkårlig forandring have $dS \geq 0$ d. v. s. entropien må enten være konstant eller tiltage, den kan aldrig aftage; *adiabatisk er altså ikke det samme som isentropisk*; kun ved en reversibel forandring falder de to begreber sammen.

Det er bekendt, at energi i reglen kan deles i to faktorer, hvoraf den ene udtrykker *intensiteten*, den anden *kvantiteten* eller *kapaciteten*. For varmens vedkommende er T intensitetsfaktoren medens entropien betragtes som kvantitetsfaktoren. Da man for irreversible processer har $dQ < T dS$, ses det at en sådan deling her ikke er tilladt.

49. Vi vil nu betragte *et system** af legemer; systemet tænkes isoleret; de forskellige fysiske og kemiske processer kan foregå i systemet, men det forudsættes, at ingen energiudvexling mellem systemet og omgivelserne finder Sted. Gælder sætningen om entropien også her? Hertil må svares, at alle erfaringer har vist, at sætningens gyldighed kan udstrækkes hertil. Systemets entropi kan altså aldrig aftage; finder reversible processer sted indenfor systemet, er entropien konstant; sker der irreversible processer, voxer den. Lad os antage, at der til systemet hører to legemer med temperaturerne T_1 og T_2 ($T_1 > T_2$), og at varmemængden dQ går fra det varmere til det koldere. Entropiformindskelsen for det ene legeme er da $\frac{dQ}{T_1}$, forøgel-

* Chwolson: Lehrbuch der Physik Bd. III, S. 514.

sen for det andet legeme er $\frac{dQ}{T_2}$, så at hele entropiændringen bliver $dS = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1} = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = dQ \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$, som ses at være positiv.

Hvis systemet indeholder legemer, der ikke er homogene eller ikke har samme temperatur overalt, kan man tænke sig dem delt i uendelig små dele; hvert legemes entropi antages da være lig summen af de enkelte deles. Foregår der kemiske processer, som ledsages af varmeudvikling, vil varmen brede sig ud til andre dele af systemet; foregår der endoterme processer, vil varmen gå den modsatte vej ved ledning eller stråling. I begge tilfælde voxer entropien, men her må bemærkes, at entropien ved en kemisk proces også kan ændres på andre måder, f. ex. ved rumfangsforandringer, opløsningsfænomener, diffusion o. s. v.

James Thomson.

50. Det er tidligere omtalt, hvorledes James Thomson fandt, at isens smeltepunkt afhænger af trykket. 1861 fremsætter* han »et alment fysisk-mekanisk princip eller axiom«, som i flere henseender er beslægtet med nutidens anskuelser. Thomson udtrykker det således: »Hvis et legeme eller et system af legemer har frihed til at forandre sin tilstand (hvad enten det gælder den molekylære orden eller den relative stilling af systemets forskellige dele), og hvis mekanisk arbejde tilføres det som potentiel energi på en sådan måde, at indtrædelsen af tilstandens forandring vil bringe legemet eller systemet til at miste den potentielle energi uden at modtage anden potentiel energi som ækvi- valent, så vil det gå over i den forandrede tilstand«.

Thomson oplyser sin sætning ved følgende eksempler:

1. Krudt har ikke frihed til at forandre sin tilstand, eftersom der ved almindelig temperatur er en eller anden hindring tilstede. Denne forsvinder ved højere tempera-

* James Thomson: On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of form in the crystals. Proc. Roy. Soc. London, 11; 473; 1861.

- turer eller kræver anvendelse af mekanisk arbejde, for at den kan blive overvunden. Såsnart forandringen er begyndt, vil de dele, der først går af, yde den fornødne hjælp til naboldelene.
2. Vand i en højere beliggende beholder har ikke frihed til at gå over i en lavere. En hævert fyldt med vand kan hjælpe vanddelene over hindringen; de vanddele, der først strømmer over, hjælper de andre til at følge efter. Samtidig afgiver vandet energi.
 3. Man tænker sig en beholder med varmt vand og damp ved kogepunktet under dampens tryk. Dersom en kop med bunden i vejret, fyldt med damp, tvinges ned under vandets overflade, tilfører man systemet en vis mængde potentiel energi, idet vandet stiger. Her er fuldstændig frihed til forandring; dampen i koppen vil derfor fortættes til vand, hvorved der frigøres varme, og en tilsvarende mængde vand vil blive til damp ved overfladen.
 4. En Cylinder er fyldt med en blanding af is og vand samt forsynet med stempel. Cylindren er omgivet af en lukket beholder, som også er fyldt med is og vand. Dersom man udøver et træk i stemplet, indføres potentiel energi i systemet. Men vandet i cylinderen har fuldstændig frihed til at fryse, idet det »modtager den fornødne kulde« fra isen i den ydre beholder. En sådan forandring vil medføre, at systemet mister den potentielle energi, som det har modtaget. Derfor må forandringen indtræde. Men vi ved også, at det sker, siger James Thomson, thi på grund af trykkets formindskelse i cylinderen stiger vandets frysepunkt; der vil altså fryse vand inde i cylinderen; udenfor, hvor trykket er forøget, vil is smelte.
 5. Hvis en isstang i iskoldt vand underkastes et tryk eller et træk, vil den modtage mekanisk arbejde fra den anvendte kraft, og dette arbejde vil findes som potentiel energi i isens elasticitet; hvis nu et andet stykke is findes ved siden af, vil det første smelte, og der vil danne sig en tilsvarende mængde is på det andet.

På lignende måde må det forholde sig med krystaller.

Disse eksempler leder tanken hen på den nutildags vel kendte sætning, at enhver proces, der kan forløbe af sig selv, vil gøre det, hvis ikke hindringer er tilstede.

En luftarts entropi.

51. Vi vil i det følgende ikke udtrykke varmemængder i kalorier, men måle dem med den absolute dynamiske enhed, altså i erg, hvorved vi undgår den konstante ækvivalensfaktor.

Modtager en masseenhed af en luftart varmemængden dQ under konstant tryk, får man da

$$dQ = dU + p dv$$

eller $dQ = c_v dT + p dv,$

idet en luftarts energi $U = c_v T + \text{konstant}$.

Tilstandsligningen vil vi skrive under formen

$$p v = \frac{R}{m} T$$

idet m er molekylvægten og $R = 8,315 \cdot 10^7$, uafhængig af luftarten.

Man får da $dQ = c_v dT + \frac{RT dv}{m v},$

og idet ændringen forudsættes reversibel,

$$dS = \frac{dQ}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{m} \frac{dv}{v},$$

hvoraf $S = c_v \log \frac{T}{T_0} + \frac{R}{m} \log \frac{v}{v_0} + S_0,$

hvor S_0 er entropien ved temperaturen T_0 og rumfanget v_0 .

Den sidste ligning kan også skrives

$$S = c_v \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{konstant} \dots \dots (38)$$

Det ses, at entropien ligesom energien indeholder en additiv konstant, hvis værdi kan bestemmes, når man fastsætter en vis multistand.

Dersom $dQ = 0$, fås $c_v \log T + \frac{R}{m} \log v = \text{konstant}$.

Men $c_p - c_v = \frac{R}{m}$, altså $c_v \log T + (c_p - c_v) \log v = \text{konstant}$

Indsættes $k = \frac{c_p}{c_v}$, fås $c_v \log T + c_v(k-1) \log v = \text{konstant}$
 eller $c_v \cdot \log(T \cdot v^{k-1}) = \text{konstant}$

Heraf får man $T \cdot v^{k-1} = c$

hvor c er en ny konstant. Denne ligning tilligemed tilstandsligningen giver

$$p \cdot v^k = K$$

idet K er en konstant.

Vi kommer altså til *Poissons* lov i overensstemmelse med, at en adiabatisk udvidelse, som tillige er isentropisk, netop følger *Poissons* lov. Ikke sjældent identificeres en adiabatisk udvidelse eller sammentrykning med en isentropisk, men dette er kun tilfældigt, når forandringen er reversibel. Ellers kan man ikke sætte $\frac{dQ}{T} = dS$, og resultatet bliver et andet.

Dersom en ideal luftart strømmer adiabatisk ud i et tomt rum, vil dens temperatur ikke forandre sig, men dens entropi vil voxe, fordi rumfanget bliver større (se lign. 38).

En luftblandings entropi.*

52. Fig. 9 forestiller en cylinder, som er forsynet med 4 stempler, hvoraf A og A' er faste, B og B' bevægelige, dog således at afstanden BB' er konstant og lig afstanden AA' . Fra først af befinder B sig ved A , altså B' ved A' , og cylinderen indeholder en blanding af to luftarter (1) og (2). A' og B er uigennemtrængelige for alle stoffer, hvorimod A og B' er halvgennemtrængelige, A for luftart (1), B' for

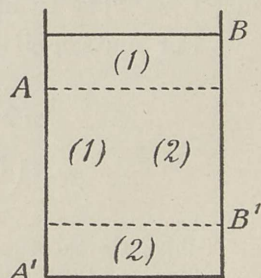


Fig. 9.

* Planck: Vorlesungen über Thermodynamik, S. 200.

luftart (2). Rummet over B tænkes lufttomt. Nu løftes stempel B og dermed B' uendelig langsomt. Luftart (1) strømmer da ind mellem A og B , medens (2) strømmer ind mellem A' og B' . Når B' er nået til A , er de to luftarter fuldstændig adskilte.

Vi vil undersøge arbejdets størrelse. På stempel B virker kun trykket af luftart (1) i opadgående retning, medens trykket over B er nul. På det andet bevægelige stempel B' virker kun partialtrykket af luftart (1) i blandingen, og dette tryk må være lig det førstnævnte, eftersom luftart (1) kan gå frit igennem A (ligesom luftart (2) kan gå frit igennem B'). Da stemplerne B og B' bevæger sig samme vejlængde, må det samlede arbejde være lig nul. Hvis der nu ikke er nogen varmeudvexling med omgivelserne, bliver systemets energi konstant, temperaturen ligeså.

Den skildrede proces er reversibel. Altså må entropien blive uforandret. Heraf følger, at *en luftblandings entropi er lig summen af de enkelte luftarters entropi, forudsat at hver af luftarterne ved samme temperatur fylder det samme rumfang som blandingen.* Denne sætning er først opstillet af Gibbs.*

53. Ifølge (38) er en enkelt luftarts entropi for 1 masseenhed

$$\begin{aligned} S &= c_v \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{konstant} \\ &= \frac{C_v}{m} \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{konstant}, \end{aligned}$$

idet $C_v = m c_v$ er molekylvarmen.

For massen M fås entropien

$$\begin{aligned} &\frac{M}{m} (C_v \log T + R \log v + k_0) \\ &= n \left(C_v \log T + R \log \frac{RT}{mp} + k_0 \right), \end{aligned}$$

* Gibbs: On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. of the Connecticut Acad. vol. III, 1874-78, p. 217.

Thermodynamische Studien. Übersetzt von Ostwald. S. 196.
Planck: Vorlesungen über Thermodynamik, S. 202.

hvor n er antallet af molekyler og k_0 en ny konstant. Dette kan skrives

$$n (C_p \log T - R \log p + k)$$

idet $k = k_0 + \log \frac{R}{m}$ og $C_p = m c_p = C_v + R$

Efter Gibbs's sætning bliver da entropien for en blanding af luftarter

$$S_0 = \sum n_1 (C_{p_1} \log T - R \log p_1 + k_1) \dots \dots (39)$$

hvor index 1 antyder den ene af luftarterne og p_1 er det tryk, som denne vilde udøve, hvis den alene indtog hele blandingens rumfang.

Idet blandingens tryk $p = p_1 + p_2 + \dots \dots$

og $p_1 : p_2 : \dots \dots = n_1 : n_2 : \dots \dots$

det vil sige at partialtrykkene forholder sig som antallene af molekyler, fås

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots \dots} p, \quad p_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots \dots} p \quad \text{o. s. v.}$$

eller $p_1 = c_1 p, \quad p_2 = c_2 p \quad \text{o. s. v.}$

hvor $c_1, c_2 \dots$ er de enkelte molekylarters koncentrationer. Vi får da hele blandingens entropi

$$S_0 = \sum n_1 (C_{p_1} \log T - R \log c_1 p + k_1) \dots \dots, (40)$$

54. Nu vil vi tænke os to luftarter med molekylantallene n_1 og n_2 ved samme temperatur T og tryk p ; de bringes til at diffundere ind i hinanden, idet *temperaturen og trykket holdes konstant*.

För diffusionen er systemets entropi lig summen af de adskilte luftarters entropi, altså

$$n_1 (C_{p_1} \log T - R \log p + k_1) + n_2 (C_{p_2} \log T - R \log p + k_2)$$

Efter diffusionen er blandingens entropi ifølge (40)

$$n_1 (C_{p_1} \log T - R \log c_1 p + k_1) + n_2 (C_{p_2} \log T - R \log c_2 p + k_2)$$

Entropiændringen bliver altså

$$- n_1 R \log c_1 - n_2 R \log c_2$$

som er en *positiv størrelse*, eftersom $c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ og

$c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ er ægte brøker. Altså er diffusionen irreversibel.

Dersom $n_1 = n_2$, fås $c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$. Man får da entropiforøgelsen $-n_1 R \cdot 2 \log \frac{1}{2} = 2 n_1 R \log 2$.

Vi er således komne til det mærkelige resultat, at entropiforøgelsen kun afhænger af molekylernes antal, ikke af luftarternes natur, f. ex. deres molekylvægt. Det er altså ligegyldigt, om luftarterne er mere eller mindre ens i kemisk henseende. Dersom nu de to luftarter er identiske, finder selvfølgelig ingen entropiforøgelse sted ved diffusionen, eftersom der ikke foregår nogen ændring af tilstanden. Heraf følger, at den kemiske forskel mellem to luftarter, og i det hele mellem to stoffer ikke kan udtrykkes ved en kontinuert foranderlig størrelse; her må gælde enten lighed eller ulighed. Dette viser en ejendommelig forskel mellem kemiske og fysiske egenskaber. Fysiske forandringer* forløber kontinuert, kemiske diskontinuert; derfor regner man i fysiken i reglen med kontinuert foranderlige størrelser, i kemien overvejende med hele tal.

At entropien voxer ved luftarters diffusion, betyder at vi ikke kan skille dem ad igen, uden at der sker visse forandringer i omgivelserne (kompensation). Idet vi siger, at entropien forbliver uforandret, når luftarterne er ens, så skal hermed ikke være sagt, at de to luftmasser kan skilles ad uden medvirkning af andre legemer. I virkeligheden kan de slet ikke mere skilles. Men vi kan uden ydre medvirkning dele luftmassen i to dele, hvis egenskaber er ganske ens. Når man taler om at tilvejebringe den oprindelige tilstand, så menes hermed hverken i det ene eller det andet tilfælde, at hver lille del skal føres tilbage til sin gamle plads, det gælder kun om at opnå en tilstand,** hvis *målelige* egenskaber ikke er forskellige fra den tidligere tilstands. Således overalt i termodynamiken.

* Planck: Vorlesungen über Thermodynamik. 3. Aufl. S. 23, Anm.

** Thermodynamische Studien, S. 197.

De to hovedsætningers betydning.

55. At skildre den 1. hovedsætnings betydning vilde være det samme som at gennemgå store dele af fysiken, astronomien, meteorologien og kemien. Overalt i naturlæren træffer man spørgsmål, som kun kan løses ved energisætningsens hjælp. På mangfoldige punkter har den slået bro mellem forskellige afsnit af naturvidenskaberne. Begrebet energi er det eneste, der foruden begreberne rum og tid er fælles for alle fysikens områder.

At den 2. hovedsætning også er af overordentlig betydning, er mere og mere bleven klart. Nogle har ment, at man havde nok i den 1. hovedsætning, men dette er urigtigt. De to sætningers indhold er ganske forskelligt, og den ene kan ikke udledes af den anden. Det vilde ikke stride mod den 1. hovedsætning, om en del af luften i et værelse af sig selv blev varm, medens den øvrige luft blev kold, når blot det samlede varmeindhold blev uforandret. Ikke heller, om to luftarter, der havde blandet sig med hinanden, af sig selv skiltes ad. Ikke heller, om man dannede et apparat, som kunde tage varme fra havvandet og omsætte den til arbejde. Man vilde da kunne undvære brændsel, idet man stadig havde udtømmelige energiforråd lige for hånden. En sådan maskine vilde ikke skabe ny energi, men vilde alligevel uden bekostning yde arbejde; den har efter Ostwald fået navnet *perpetuum mobile af 2. art* i modsætning til *perpetuum mobile af 1. art*, som skulde kunne yde arbejde uden at få tilført energi. Et *perpetuum mobile af 2. art* står i samme forhold til den 2. hovedsætning som et *perpetuum mobile af 1. art* til den 1. hovedsætning. Begge er umulige. Bevis herfor kan kun forsåvidt føres, som man støtter sig til erfaringen. Begge hovedsætninger er, ligesom sætningen om stofets beståen, erfaringsætninger og kan derfor ikke bevises a priori.

Den 2. hovedsætning har lært os at dele alle fænomener i

reversible og irreversible. Reversible fænomener er ideale grænsetilfælde; ethvert virkeligt naturfænomen er i større eller mindre grad irreversibelt og *efterlader et spor*, som ikke kan udslettes. Energien forbliver konstant, men daler samtidig fra højere til lavere intensitet; den degraderes. En vis funktion, entropien, voxer samtidig. Naturen skrider fremad i en bestemt retning, som man kan finde ved hjælp af den 2. hovedsætning, medens den 1. hovedsætning intet fortæller herom.

56. Der gives dog et særligt tilfælde*, hvor den 1. hovedsætning alene kan foreskrive en bestemt retning for et fænomen. Det er når det betragtede system befinder sig i en tilstand, hvor den ene af de forskellige energiarter er absolut maximum eller minimum. Da kan der nemlig kun indtræde en forandring, som bringer vedkommende energiart til at henholdvis aftage eller tiltage. Dette tilfælde træffer vi mekaniken. Dersom et system af legemer er *i ro*, den kinetiske energi altså i absolut minimum, må enhver forandring medføre tilvæxt af den kinetiske og formindskelse af den potentielle energi, forudsat at ingen ydre virkninger finder sted. Heraf følger den vigtige sætning, at når et mekanisk system af sig selv kommer i bevægelse, må retningen være en sådan, at den potentielle energi aftager. Dersom både den kinetiske og den potentielle energi er minimum, så kan den ene ikke voxer på den andens bekostning, systemet må forblive i ro. Som eksempler kan nævnes et pendul i sin nederste stilling og en vædske som står lige højt i to forbundne rør. Så snart vi går ud fra en stilling, hvor den kinetiske energi ikke er nul, kan forandringen derimod godt gå i en sådan retning, at den potentielle energi tiltager. (Periodiske svingninger).

For varmens vedkommende kender man ikke en tilstand med minimum af energi. Der er derfor ingen udsigt til at udlede sætninger for termodynamiske forandringer eller ligevægsttilstande af love, der kun gælder for hvilende systemer.

* Planck: Vorlesungen über Thermodynamik, S. 72.

Tvivil om 2. hovedsætning.

57. Det er ikke underligt, at den 2. hovedsætning mødte megen modstand ved sin fremkomst. Adskillige mente, at den måtte komme i strid med den første hovedsætning; en energimængde, som ikke mere kunde omsættes til arbejde, syntes ikke at fortjene navnet energi. Nu havde man gjort sig fortrolig med den tanke, at energien bestod; så lærte man, at energiens praktiske værdi blev ringere og ringere. Da dette sidste ikke kunde modbevise, rettede man navnlig angrebene mod Clausius' fundamentale sætning, at varmen ikke af sig selv kan gå fra et koldere til et varmere legeme.

Rankine gjorde gældende (1852), at man ved hjælp af hulspejle måtte kunne samle varmemstrålerne således, at der frembragtes en temperatur, der var højere end varmekildens, og at man altså på den måde kunde få varmen til at gå fra en lavere til en højere temperatur uden compensation. *Clausius** beviste, at det var umuligt ved tilbagekastning at frembringe en højere temperatur end udgangspunktets, idetmindste når man antager, at et legemes udstråling ikke alene afhænger af legemets temperatur og beskaffenhed, men også af det stof eller medium, hvorigennem strålingen sker, og det på en sådan måde, at udstrålingen er omvendt proportional med kvadratet af strålernes hastighed eller ligefrem proportional med kvadratet af brydningsforholdet. Herefter skulde udstrålingen i vand forholde sig til udstrålingen i luft ligesom $\left(\frac{4}{3}\right)^2 : 1$.

58. *Tait* gjorde den indvending, at man kan få en metaltråd til at gløde ved at anvende en termosøjle, hvis lodningssteder opvarmes og afkøles ved hjælp af kogende vand og smeltende is; da trådens temperatur er langt over 100° , ser det ud, som om der gik varme fra et koldere til et varmere legeme. *Clausius* kunde dog let tilbagevise denne indvending. Medens

* *Mechanische Wärmetheorie*, 3. Aufl. 1887, 1. Bd. S. 315.

de varme lodningssteder optager varme fra det kogende vand, afgiver de kolde lodningssteder varme til isen, altså sker der samtidig en overgang af varme fra højere til lavere temperaturer, følgelig er der kompensation. En termosøjle eller et termoelement kan sammenlignes med en dampmaskine, idet det varme lodningssted svarer til kedlen, det kolde til kondensatoren. Lader man dampmaskinen overvinde en stor gnidningsmodstand, kan man let frembringe en temperatur, der er højere end kedlens.

På talrige måder kan man tilvejebringe en temperatur, der er højere end de medvirkende legemers temperatur. Dette kan ske ved gnidning, ved svingninger (mekaniske eller elektriske), ved kemiske processer, ved luminescens m. m., overalt er der degradation af energi, altså kompensation.

59. *Taits* anden indvending støttede sig til *Maxwells* matematiske behandling af den kinetiske luftteori, ifølge hvilken det antages, at molekylerne i en luftmasse har forskellige hastigheder, og at temperaturen svarer til middelværdien af molekylernes levende kraft. Tænker man sig nu et luftfyldt rum delt i to dele ved en skillevæg, hvori der er små lemme, og forestiller man sig væsener (*William Thomson* kalder dem *dæmoner*), som kunde åbne en lille lem, hvergang et molekyl med stor hastighed kom derhenimod, da vilde man efterhånden kunne slippe de hurtigste molekyler ind i det ene rum og efterlade de langsomste i det andet. Temperaturen vilde stige i det ene rum og falde i det andet, og varmen vilde således uden kompensation være gået fra et koldere til et varmere legeme. Medens *Maxwell* selv havde benyttet dette tankeexperiment til at vise nødvendigheden af den såkaldte statistiske fremgangsmåde ved behandlingen af slige emner i modsætning til den rent dynamiske, mente *Tait*, at denne proces måtte være absolut fældende for *Clausius'* axiom. *Clausius* bemærkede hertil, at man aldrig kan komme til at virke på enkelte molekyler, men altid har at gøre med et meget stort antal på een gang, og kun da kan man tale om varme og varmens virkninger. Hvilken varmemåler man end bruger, skal der et uhyre stort antal molekyler til, for

at man kan måle det man kalder temperatur. I en sådan samling af molekyler findes alle mulige bevægelsesretninger og hastigheder, fordelt efter de almindelige sanssynlighedslove. Dette er netop ejendommeligt for den slags bevægelse, man kalder varme, idet varme må antages at være uordnet bevægelse i modsætning til de synlige bevægelser, hvor forholdsvis store massedele følges ad, d. v. s. et utal af molekyler har samme hastighed. Dersom man kunde få dæmoner til at gribe ind, vilde det, der skete, ikke længer være en virkning af varmen, og man kunde da ikke vente, at de for varmen gældende love vilde bestå. Et væsen, som kunde gøre erfaringer med hensyn til enkelte molekyler*, vilde rimeligvis have andre begreber om temperatur, tryk, varme, energi o. s. v. end vi. *Tait* har søgt at opretholde sin indvending ved at hævde, at det, som dæmoner kunde udføre i stor målestok, går for sig i enhver luftmasse, omend i meget ringe grad. Men man kan ikke, siger *Clausius*, tage hensyn til hvad der i et enkelt øjeblik kan ske, når det skete er uendelig småt og måske ophæves i næste øjeblik. Et lille overskud af kinetisk energi kan nok findes på et eller andet sted i et givet øjeblik, men afvigelsen fra den gennemsnitlige tilstand er af samme orden, som et enkelt molekyls masse er i sammenligning med de masser, som vi kan sanse.

60. *Tolver Preston* udtænkte en proces**, som syntes at stride mod den 2. hovedsætning. En cylinder er ved et porøst stempel delt i to rum; det ene rum indeholder brint, det andet ilt, fra først af under samme tryk. Ved diffusion vil der snart opstå en trykforskel, som er i stand til at bevæge stemplet og altså udføre et arbejde. Tillige vil der på den ene side af stemplet opstå afkøling på grund af sammentrykning, og der går således varme fra et koldere legeme til et varmere, oven i købet samtidig med at der vindes arbejde, tilsyneladende uden compensation. Hertil er at mærke, at de to luftarter fra først af er ublandede, tilsidst blandede med hinanden og derfor i en anden

* Orr: The mixing of gases. *Phil. Mag.* 15; 297; 1908.

** Clausius: *Mechanische Wärmetheorie*, 2. Bd. 1879, S. 317.
Rosenberger: *Geschichte der Physik III*, S. 416.

tilstand end den oprindelige. Denne forandring, som hører til de positive forvandlinger, kan betragtes som kompensation for det vundne arbejde og temperaturdifferensen. Processen er irreversibel, entropien er voxet. De blandede luftarter har større *disgregation*, som Clausius udtrykte det.

Dette begreb anvendte Clausius en del i sine ældste afhandlinger. For en vilkårlig forandring har man

$$dQ = dH + dJ + dW$$

hvor H er legemets varmeindhold, I det indre arbejde, W det ydre arbejde. Clausius delte da den størrelse, som han senere kaldte entropi, i to led

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dZ$$

så at

$$TdZ = dJ + dW$$

og kaldte Z *disgregationen*. Denne funktion, som er bestemt ved smådelenes indbyrdes stillinger, er senere gået af brug.

Også fra *Hirn**, *Kohlrausch** o. fl. fremkom der indvendinger mod den 2. hovedsætning. *Clausius* kunde dog gendrive dem alle.

61. Fra en helt ny side af fysiken kom man ind på undersøgelse af den 2. hovedsætning. *Bartoli*** udtænkte 1876 en kredsproces, som bestod i, at man ved at bevæge nogle spejlende flader, der omsluttede et hulrum, kunde få strålende energi til at gå fra lavere til højere temperatur. Ved at antage, at strålerne udøver tryk på de spejlende flader, kan man dog fjerne enhver uoverensstemmelse; sagen er, at når man formindsker et rum, som kun indeholder strålende energi, må man på grund af stråletrykket udføre et arbejde, ligesom når man formindsker en luftmasses rumfang. *Bartoli* selv nærede denne opfattelse, vistnok uafhængig af *Maxwell*.

En af *Eddy**** 1882 skildret proces syntes ligeledes at føre til en modsigelse imod den 2. hovedsætning. Ved at indføre stråletrykket kan man også her tilvejebringe overensstemmelse.

* Clausius: Die mechanische Wärmetheorie I, S. 371 og 379.

** Omtalt af Boltzmann i Wied. Ann. 22; 31; 1884.

*** Beibl. 7; 251; 1883.

Kirchhoff.

62. *Kirchhoff* lagde (1858) et nyt område* ind under termodynamiken, idet han anvendte de to hovedsætninger på opløsninger og kemiske forbindelser. Dette var et vigtigt skridt. Her har termodynamiken fundet sit største arbejdsfelt.

Kirchhoff tager sit udgangspunkt i *Will. Thomsons* afhandling** »On the quantities of mechanical energy contained in a fluid« og tænker sig et legeme, hvis tilstand er fuldstændig bestemt ved to variable, f. ex. temperatur og tryk. Fører man legemet fra en tilstand over i en anden, idet man forandrer de variable, så afgiver det en positiv eller negativ varmemængde og udfører et positivt eller negativt arbejde. Summen af det udførte arbejde og den afgivne varmemængde, multipliceret med varmeanhedens mekaniske ækvivalent eller målt med den dynamiske enhed, kalder *Kirchhoff* *Wirkungsgrösse*, som er lig *Thomsons* *mechanical energy*, og denne størrelse er uafhængig af vejen.

For en kredsproces er summen altså lig nul. Tilstandsændringen forudsættes, som sædvanligt, udført således, at den synlige bevægelses levende kraft er uendelig lille. Som den ene variabel vælges temperaturen t , medens betydningen af den anden, x , lades åben. Dette er vigtigt, idet man derved bliver i stand til at anvende de to hovedsætninger ikke alene på enkelte stoffer, men også på opløsninger; i dette tilfælde lader man x betyde koncentrationen.

Man tænker sig nu, at stoffet går fra en ligevægtstilstand over i en anden ad to forskellige veje. Energimængden må da i begge tilfælde være den samme; dette udtrykkes i en ligning, og man får en ny relation. Vil man f. ex. finde den varmemængde (pos. eller neg.), som frigøres ved opløsning af et salt i vand, tænker man sig først, at vandmassen bringes sam-

* Pogg. Ann. Bd. 103—104; 1858. Ostw. Klass. Nr. 101.

** Phil. Mag. 9; 523.

men med saltet og at den udviklede varme ledes bort, idet temperaturen holdes konstant. Dernæst at vandmassen fordamper isotermt, hvorpå dampen bringes i berøring med saltet og sammentrykkes, indtil den er fuldstændig fortættet. I begge tilfælde antages det, at opløsningen bliver mættet. Energiændringen må da være den samme, og man kommer derved til ligningen

$$Q = \frac{R}{m} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_0} \dots \dots \dots (41)$$

hvor Q er varmetoningen (den afgivne varme) ved opløsning af så meget salt i 1 g vand, at opløsningen bliver mættet. $\frac{R}{m}$ er det samme forhold, som findes i ligningen $p v = \frac{R}{m} T$; p og p_0 er mættet damps tryk over opløsningen og over det rene vand.

For den såkaldte fortyndingsvarme F får man et ganske lignende udtryk nemlig

$$F = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_0} \right)_c \dots \dots \dots (42)$$

idet F er varmetoningen (den afgivne varme) ved tilsætning af 1 g vand til en stor mængde af opløsningen med en vilkårlig given koncentration c . De to udtryk ser ens ud, men det er kun en ydre lighed. I sidste tilfælde gælder det en opløsning af ganske vilkårlig koncentration, og derfor må differentiationen med hensyn til T udføres ved konstant c , hvorimod man i første tilfælde har med en variabel koncentration at gøre, idet den mættede opløsnings koncentration forandrer sig med temperaturen på en bestemt måde. Når c er lille, opløsningen altså fortyndet, er fortyndingsvarmen som bekendt lille. Følgelig bliver forholdet $\frac{p}{p_0}$ næsten konstant, eller uafhængigt af temperaturen. Denne lov er experimentelt funden af *Babo*.

Ved en lignende fremgangsmåde finder Kirchhoff vigtige relationer for luftarternes absorption i vand og for dampspændingen over en blanding af vand og svovlsyre.

63. Dernæst viser Kirchhoff teoretisk, at damptrykket er forskelligt* for is og underafkølet vand ved samme temperatur. Denne forskel var undgået Regnaults iagttagelse, men er senere godtgjort experimentelt. Man beviser det lettest ved hjælp af Clausius' ligning (15), som kan skrives

$$\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{T dv} \dots \dots \dots (43)$$

hvor Q er fordampningsvarmen for is eller vand, dv rumfangsforøgelsen ved isens eller vandets fordampning. Da nu Q er større for is end for vand, og dv ikke er synderlig forskellig, må $\frac{dp}{dt}$ for isens dampkurve være større end $\frac{dp}{dt}$ for vandets dampkurve ved samme temperatur; de to kurver løber altså ulige stejlt nedad fra smeltepunktet, hvor de skærer hinanden, og isens ligger lavest.

64. Endelig skal nævnes den vigtige relation** mellem varmetoning og temperatur. Lad os antage, at 1 gram knaldluft ved t^0 forvandles til vanddamp ved t^0 , idet den derved frigjorte varme er Q ; det sker f. ex. ved en elektrisk gnist og i et fast begrænset rum. Hvis det samme foretages ved t_1^0 , er varmetoningen Q_1 ; vi kan antage, at knaldluften først opvarmes fra t til t_1 , hvorpå explosionen bringes i stand, varmen ledes bort og vanddampen får temperaturen t . Man har da ifølge 1. hovedsætning

$$Q = -c_1(t_1 - t) + Q_1 + c_2(t_1 - t)$$

hvor c_1 og c_2 er varmekapaciteterne for knaldluft og for vanddamp. Heraf fås

$$Q_1 = Q + (c_1 - c_2)(t_1 - t) \dots \dots \dots (44)$$

Da c_1 og c_2 er forskellige, må Q_1 være forskellig fra Q . Samme betragtning gælder for enhver kemisk eller fysisk omdannelse, ved hvilken det ydre arbejde er forsvindende. For uendelig små forskelle haves

$$\frac{dQ}{dt} = c_1 - c_2 \dots \dots \dots (45)$$

* Dette var tidligere vist af James Thomson og Will. Thomson.

** Ostw. Klass. Nr. 101, S. 29.

Det ses, at varmetoningens ændring for 1 grad er lig differensen mellem varmfylden før omdannelsen og varmfylden efter omdannelsen. Som eksempel kan vi tage vandets frykning; c_1 er da vandets varmfylde 1, c_2 isens varmfylde 0,5. Vi får så $\frac{dQ}{dt} = 0,5$, smeltevarmen må altså tiltage 0,5 varmeeenhed for hver grads temperaturstigning. Isens smeltevarme ved $\div 10^0$ må derfor være 75 kalorier; *Pettersons* forsøg med underafkølet vand har godtgjort dette.

For alle kendte stoffer er varmfylden i flydende tilstand større end i fast tilstand; smeltevarmen må derfor aftage $c_1 - c_2$ kalorier for hver grad, stoffet er underafkølet.

Ifølge *Kopps* lov er et fast stofs molekylvarme lig summen af bestanddelenes atomvarmer; heraf følger, at når der ved faste stoffers indbyrdes forbindelse dannes andre faste stoffer, må varmetoningens være uafhængig af temperaturen.

Smeltevarmens ændring ved tryk.

65. Vi skal nu undersøge, hvorledes det går med et stofs smeltevarme, når smeltepunktet forandres ved tryk. Vi vil tænke os et stof i fast og flydende tilstandsform, f. ex. is og vand, i et lukket rum. Stoffet siges da at være tilstede i *to faser*. Man kan her anvende den af Clausius fundne ligning (14), som vi med en lille forandring af betegnelserne vil skrive

$$\frac{dr}{dt} = C - c + \frac{r}{T} \dots \dots \dots (46)$$

r betyder smeltevarmen. C og c er varmfylderne for vand og is, ikke de sædvanlige varmfylder ved konstant tryk C_p og c_p , men varmfylderne under den forudsætning, at trykket forandres tilligemed temperaturen på en sådan måde, at der er fysisk ligevægt, i overesstemmelse med (43), som netop er en relation mellem trykkets og temperaturens forandringer i et tofaset system. Ved en beregning, som her skal forbigås, finder man

$$C = C_p - T \left(\frac{ds}{dt} \right)_p \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (47)$$

$$c = c_p - T \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_p \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (48)$$

hvor s og σ er de specifikke rumfang for vand og is; $\frac{dp}{dt}$ er en og samme størrelse i begge ligninger, idet $\frac{dt}{dp} = -0,0075$, dersom p måles i atmosfærer. Clausius* fandt $C = 0,945$ og $c = 0,631$. Lign. (46) giver da

$$\frac{dr}{dt} = 0,945 - 0,631 + \frac{80}{273} = 0,607.$$

Trækker man (48) fra (47) og indsætter $C - c$ i (46), får man, idet man samtidig bortskaffer $\frac{dp}{dt}$ ved hjælp af ligningen $r = T(s - \sigma) \frac{dp}{dt}$, den interessante formel

$$C_p - c_p = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T} + \frac{r}{s - \sigma} \left[\left(\frac{ds}{dt} \right)_p - \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_p \right] \dots (49)$$

Ved hjælp af denne finder Planck** $\frac{dr}{dt}$, idet han sætter

$$C_p = 1,01 \text{ (vandets varmfylde ved } 0^0)$$

$$c_p = 0,50 \text{ (isens varmfylde ved } 0^0)$$

$$r = 80$$

$$T = 273$$

$$s = 1,00$$

$$\sigma = 1,09$$

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_p = -0,00006 \text{ (vandets udvidelseskoefficient ved } 0^0)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_p = 0,0001 \text{ (isens udvidelseskoefficient ved } 0^0)$$

$$\text{Man får da } \frac{dr}{dt} = 0,66.$$

Hvis altså isens smeltepunkt på grund af trykforøgelse synker 1^0 , vil smeltevarmen formindskes med 0,66 kalorier.

* Clausius: Die mechanische Wärmetheorie, 3. Aufl., 1. Bd. S. 177.

** Planck: Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 154.

Ovenstående værdi 0,607 støtter sig til ældre målinger.

De her anvendte ligninger gælder ikke alene for systemet fast-flydende, men også for flydende-dampformig og fast-dampformig. Man kan derfor også bruge (49) til f. ex. at finde vanddamps varmfylde *ved konstant tryk*.

C_p betyder da vanddampens varmfylde, c_p vandets varmfylde, r fordampningsvarmen ved 100° , T 373° , s dampens specifikke rumfang og σ vandets specifikke rumfang. Planck finder således vanddamps varmfylde ved 100° , altså under atmosfæretryk, lig 0,50. (I den ældre udgave af Plancks termodynamik er tallene noget forskellige fra de nyere, hvorfor man der finder for isen $\frac{dr}{dt} = 0,64$ og vanddampens varmfylde lig 0,47). Regnault fandt ved noget højere temperaturer 0,48.

Termokemi.

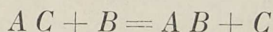
66. Når to eller flere stoffer virker kemisk på hinanden, vil der efter kortere eller længere tids forløb indtræde en ligevægts-tilstand. Denne afhænger af temperatur, tryk, de reagerende stoffers mængde og måske andre faktorer, f. ex. kapillære og elektriske påvirkninger, muligvis også af lyset. Alt dette hører ind under den fysiske kemi, grænselandet mellem fysiken og kemien. Der gives en mængde foreteelser, som hverken er rent fysiske eller rent kemiske, men en blanding af begge dele. Her har de to hovedsætninger fået stor betydning; ved deres hjælp er det lykkedes at indordne en mængde forskellige fænomener under fælles synspunkter.

Herhen hører opløsningernes store område. Hvad foregår der f. ex., når et salt opløses i vand?

Tidligere betragtede man det som en ren og skær blandingsproces, men det er i virkeligheden et meget sammensat fænomen, idet blandingen er ledsaget af en varmetoning, rumfangsforandring, dissociation, hydratation m. m. Førend vi går over til at fremstille de almindelige sætninger, vil vi betragte den

egentlige termokemi. Vi træffer her strax det vanskelige begreb *affiniteten*, som i tidernes løb er bleven brugt i forskellige betydninger.

67. I lang tid udviklede affinitetslæren sig i to retninger. Den ældste af disse er hævdet af *Geoffroy* (1718) og *Bergman* (1775). Efter denne betragtedes affiniteten mellem to stoffer som en kraft, hvis størrelse afhang af stoffernes natur og temperatur. En kemisk omsætning mellem flere stoffer skulde da ende med, at den stærkeste affinitet var tilfredsstillet, ligesom i et mekanisk system den større kraft overvinder den mindre. Hvis f. ex. stoffet *A* har større affinitet til *B* end til *C*, da vil *B* kunne trænge *C* ud af en forbindelse med *A* og selv træde ind i stedet:



Denne teoris formål var at danne affinitetstabeller, en for hvert stof, hvor stofferne var ordnede efter størrelsen af deres affinitet til vedkommende stof således, at hvert stof i rækken uddrev alle følgende af deres forbindelser, og omvendt udredes af hvert foregående. Heri skjuler sig den forudsætning, at enhver kemisk proces forløber fuldstændig til ende, hvilket dog kun under visse betingelser er tilfældet. I almindelighed indtræder der en *kemisk ligevægt*. Hvad forstår man her ved ligevægt? I mekaniken betyder dette ord jo en rent statisk ligevægt mellem kræfter. I andre dele af fysiken og i kemien anvender man det samme ord om tilstande, hvor forskellige virkninger ophæver hinanden, og ligevægten er da ofte af dynamisk natur. Er et legeme i temperaturligevægt med sine omgivelser, må man antage, at legemet gennem sin overflade sender ligeså megen varme ud, som det får ind. Har man et rum, hvor vand og vanddamp er i ligevægt med hinanden, betyder det ikke, at der hverken fordampes vand eller fortættes vanddamp, men at de to processer ophæver hinanden, så at der gennem hver cm^2 af overfladen går lige mange molekyler den ene og den anden vej. For en mængde kemiske omsætninger gælder det samme; der indtræder en slags ligevægt af dynamisk art, idet indbyrdes udvexlinger af smådele ophæver hinanden.

68. Ethvert fysisk eller kemisk system af legemer vil, forudsat at forandringer i det hele taget er mulige, stræbe henimod en ligevægtstilstand. Dersom systemet er rent mekanisk, vil det på grund af inertien kunne overskride ligevægtsstillingen og udføre periodiske svingninger. Er der gnidning eller andre modstande tilstede, bliver amplituden mindre og mindre, og tilsidst nås ligevægtstilstanden. I fysisk-kemiske systemer er forholdet et andet. Hvad der foregår her, sker imellem de mindste dele; for den enkelte smådel kan inertien selvfølgelig have betydning, men ikke for hele massens uordnede bevægelse. Derfor ser man aldrig en kemisk proces overskride ligevægtsstillingen og vende sig selv om, ligesom man ikke ser varmen svinge frem og tilbage mellem forskellige temperaturer. Varmen har ingen træghed (smlgn. elektriske svingninger).

Begrebet kemisk ligevægt er første gang fremsat af *Berthollet* (1803), som hævdede, at forløbet af en kemisk proces ikke alene afhænger af affiniteterne og af temperaturen, men også af de reagerende stofmængder.

Lignende tanker var udtalte af *Wenzel** (1777), som vilde måle de kemiske kræfter ved de hastigheder, hvormed de forskellige stoffer frembringer ensartede virkninger. *Kemisk hastighed* eller *reaktionshastighed* defineres som den stofmængde, der omsættes i en tidsenhed. *Wenzel* viste ved sine forsøg, at syrernes virkning på metallerne var proportional med metallets overflade og med syrens koncentration.

Berthollet, som var uafhængig af *Wenzel*, er den første der experimentelt har påvist, at de stoffer, der fremkommer ved en kemisk proces, ved deres tilstedeværelse hæmmer processens fremgang og tilsidst får den til at standse. Vi tænker os en opløsning, hvor der foregår dobbeltdekompositionen $AB + CD = AC + BD$. Hvis alle 4 stoffer er opløselige, indtræder der en tilstand, som afhænger af koncentrationerne. Hvis der derimod dannes uopløselige faste stoffer eller luftarter, vil disse skille sig ud fra opløsningen; derved bliver modstanden mod pro-

* Ostwald: Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 291.

cessens fremadskriden* ophævet eller ialfald forminsket, hvorfor processen forløber helt eller omtrent til ende. Da dette er tilfældet med en mængde kemiske processer, kan man forstå, at en teori som Bergmans har kunnet fremkomme. Berthollets teori kom noget på afveje og viste sig uskikket til at give en almindelig løsning. Først *Guldberg* og *Waage* lykkedes det at fjerne vanskelighederne, idet de indførte begrebet *aktiv masse* (se. s. 78).

69. Der var i tidernes løb gjort forskellige forsøg på at forklare de varmfænomener, der ledsager kemiske processer. Det første tillob var egentlig flogistonteorien, hvilket dog ikke førte til noget. *Lavoisier* forberedte en målende termokemi ved sine undersøgelser over forbrændingsvarmen og den dyriske varme. Årsagen til varmeudviklingen ved kemiske processer søgte han navnlig i forandringen af tilstandsform og varmfylde. *Lavoisier* og *Laplace*** fremsatte 1783 den lov, at der til sonderdeling af en kemisk forbindelse kræves ligeså megen varme, som der udvikles ved dens dannelse. Også andre forskere syslede med termokemien, dog uden at finde nogen almen lov af blivende værd. *Dulong's* sætning, at en forbindelses forbrændingsvarme er lig summen af bestanddelenes forbrændingsvarmer, har som bekendt ikke holdt stik.

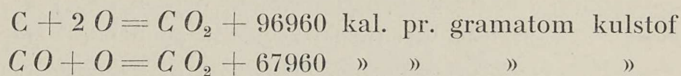
En vigtig betingelse for termokemiens fremgang var erkendelsen af, at den kemiske varmeudvikling ikke stod i simpelt forhold til temperaturstigningen, men måtte måles ved den varmemængde, der afgives til omgivelserne, når temperaturen efter processens ophør er den samme som i begyndelsen. Det er derfor ikke tilstrækkeligt at finde temperaturstigningen,

* Ved en kemisk proces kan man tænke sig en »drivende kraft« K og en vis kemisk modstand M , og man kan sætte reaktionshastigheden $H = \frac{K}{M}$ (smlgn. Ohms lov). Hvis K og M er konstante, eller proportionale med hinanden, bliver H konstant; iøvrigt afhænger størrelserne af tilstandsformen, temperaturen og de reagerende stofmængder.

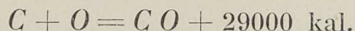
** Planck: Grundriss der Thermochemie, S. 2.

S. M. Jørgensen: Kemiens Grundbegreber, S. 153.

man må også kende de opvarmede stoffers varmfylde. Denne tankegang gennemførtes af Hess, grundlæggeren af den exakte termokemi. Omkring 1840 opstillede han loven om »varmesummernes konstans«, som siger, at hvis to eller flere stoffer indgår en kemisk forbindelse, er varmetoningen uafhængig af, om forbindelsen dannes direkte eller indirekte, altså uafhængig af mellemtilstanden. Denne lovs store betydning ligger deri, at man ved den kan beregne varmetoninger, som vanskeligt eller slet ikke lader sig direkte bestemme. Som eksempel kan vi tage kulstoffets iltforbindelser:



Ifølge Hess' lov må varmetoningen ved den første proces være lig varmetoningen ved den sidste plus den varmetoning, man vilde få ved at danne CO af C og O . Heraf følger, at



Det er lykkedes ad anden vej at bestemme varmetoningen ved denne forbindelse, og man fik god overensstemmelse.

Af Hess' lov følger bl. a., at Dulong's sætning (se s. 69) ikke kan være rigtig, thi en forbindelse, som f. ex. er dannet exotermt, må nødvendigvis ved forbrænding udvikle mindre varme end bestanddelene tilsammen.

70. Vi lægger mærke til, at Hess opstillede sin lov, förend man kendte loven om energiens beståen. Alligevel betragtede han sætningen som så indlysende, at han fandt det unødvendigt at forsøge et alment bevis derfor. Sætningen var jo også i god samklang med den da almindelige anskuelse, at varmen var et stof, hvis mængde måtte være konstant. I virkeligheden er Hess' lov kun rigtig, sålænge man kan se bort fra mekaniske virkninger af de kemiske processer. Dersom disse foregår under konstant tryk, som er det almindelige, vedbliver loven dog at gælde, som vi nu skal se.

Har man kun med faste eller flydende stoffer at göre, er

det ydre arbejde så ringe i forhold til varmetoningen, at man kan se bort derfra. Kaldes systemets energi før og efter omsætningen U_1 og U_2 , får man altså varmetoningen

$$Q = U_1 - U_2 \dots \dots \dots (50)$$

Hvis en kemisk proces er ledsaget af luftarters dannelse eller fortætning, altså af betydelige rumfangsforandringer, må man tage det ydre arbejde med i betragtning. Idet A betegner det af systemet udførte arbejde, fås

$$U_1 - U_2 = Q + A \dots \dots \dots (51)$$

Foregår processen under konstant tryk p , og kaldes rumfanget før omsætningen V_1 , efter processen V_2 , får man

$$U_1 - U_2 = Q + p(V_2 - V_1) \dots \dots \dots (52)$$

Dette kan også skrives

$$(U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) = Q$$

eller $(U + pV)_1 - (U + pV)_2 = Q \dots \dots \dots (53)$

idet tallene 1 og 2 betegner tilstanden før og efter processen. Heraf ses, at varmetoningen under konstant tryk kun afhænger af begyndelses- og slutningstilstanden, ligesom når det ydre arbejde er nul. Men varmetoningen er her ikke lig differensen $U_1 - U_2$, formindskelsen af den indre energi, men lig den forandring, der foregår med størrelsen $(U + pV)$, som efter *Gibbs* kaldes »varmefunktion ved konstant tryk«.

For denne størrelses ændring med temperaturen gælder en relation, som ganske svarer til lign. (45). Vi sætter $U + pV = W$ og får da ifølge (53) for en vilkårlig temperatur T

$$W_1 - W_2 = Q,$$

for en anden temperatur T'

$$W'_1 - W'_2 = Q'.$$

Ved subtraktion fås

$$Q' - Q = (W'_1 - W_1) - (W'_2 - W_2)$$

Forskellen mellem varmetoningerne Q' og Q er altså lig forskellen mellem de varmemængder, som kræves for at

bringe systemet frd T til T' , den ene gang för forvandlingen (tilstand 1), den anden gang efter forvandlingen (tilstand 2).

Vil man f. ex. finde temperaturens indflydelse på brintens forbrændingsvarme,* forudsat at der dannes et molekyl *flydende* vand, må man sammenligne knaldlufts varmfylde ved konstant tryk med vandets. Varmefylden for den förste ($H_2 + \frac{1}{2} O_2$) er lig brintens molekylvarme + det halve af iltens molekylvarme, altså lig

$$2 \cdot 3,410 + \frac{1}{2} \cdot 16 \cdot 0,2175 = 10,30,$$

idet brintens varmfylde er 3,410, iltens 0,2175. Den molekylære varmfylde for vand er lig 18. Forskellen mellem de to varmemængder bliver da $10,3 - 18 = -7,7$. Forbrændingsvarmen for et molekyl brint *aftager* altså 7,7 kalorier for hver grad.

For varmetoningen ved dannelsen af et molekyl *vanddamp* af brint og ilt fås, idet vanddamps molekylvarme er lig $18 \cdot 0,48 = 8,64$, at forskellen mellem de to varmemængder bliver $10,30 - 8,64 = 1,66$. Forbrændingsvarmen i dette tilfælde *væxer* altså 1,66 kalorier for hver grad.

Julius Thomsen.

71. Sålænge man ikke havde nogen egentlig definition af begrebet affinitet, kunde man selvfølgelig ikke vente nogen fyldestgørende løsning af de mange spørgsmål, som hænger sammen dermed.

Julius Thomsen gav affinitetslæren et termokemisk grundlag. Thomsen gik ud fra den gamle erfaring, at de mest intensive reaktioner i reglen er de, som forløber med den störste varmeudvikling. Det lå da nær at sætte affiniteten i forhold til varmetoningen, så meget mere som det var i god overens-

* Planck: Vorlesungen über Thermodynamik, S. 70.

Jul. Thomsen: Termokemiske Undersøgelser, S. 175.

stemmelse med energisætningen, der nu havde vunden borgerret. Man ser også af Thomsens ældre arbejder*, at han opfatter affiniteten som en slags energi, der kunde måles ved varmeudviklingen. Dette fremgår af et par citater. »Affiniteten er den kraft, som holder en forbindelses bestanddele sammen, affiniteten måles ved den varmemængde, som udvikles ved forbindelsens dannelse«. »For at adskille en forbindelse må man overvinde affiniteten eller anvende en kraft, hvis størrelse kan måles ved den varmetoning, som viser sig ved forbindelsens dannelse af bestanddelene«.

»Enhver simpel eller sammensat virkning af rent kemisk natur er ledsaget af varmeudvikling«. »Det går i kemien som i mekaniken; kun da er et systems bevægelse mulig, når summen af samtlige statiske momenter med hensyn til den pågældende bevægelsesretning er positiv«.

Med andre ord: den stærkere kraft overvinder den svagere, omsætningerne går i retning af de stærkere affiniteter. Ligesom potentiel mekanisk energi har tendens til at forvandles til kinetisk energi, således vil kemisk energi, en slags potentiel energi, kunne forvandles til den art af kinetisk energi, der kaldes varme.

72. Bortset fra, at Thomsen i nogen grad sammenblander begreberne kraft og energi, er det klart at han udvider energisætningens område ved at gøre opmærksom på, at kemiske processer kan betragtes som en materiens stræben efter stabilere ligevægtstilstande. Det kan heller ikke nægtes, at man ved hjælp af denne termokemiske teori er i stand til at bestemme muligheden af visse processer. Vi vil betragte nogle eksempler. De fleste metaller kan som bekendt forene sig med ilt under varmeudvikling. Kender man nu for et givet metal denne varmetonings størrelse, kan man afgøre, om metallet kan adskille vand under udvikling af brint. Dannelsesvarmen for 1 molekyl flydende vand er 68360 kal. Ifølge Jul. Thomsen** kan metallerne med hensyn til »størrelsen af deres affinitet« til ilt ordnes

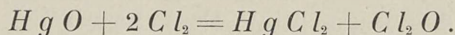
* Pogg. Ann. 92; 34; 1854.

** Thomsen: Termokemiske Undersøgelser, S. 340.

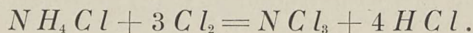
på følgende måde: alkaliske jordarter og alkaliernes metaller, dernæst *Mn*, *Zn*, *Fe*, *Sn*, *Cd*, *Co*, *Ni*, *Pb*, *Tl*, *Cu*, *Hg*, *Pd*, *Pt*; *Ag* og *Au*. Dersom nu et metals iltningsvarme for hvert atom ilt er større end 68360 kal., skal metallet kunne adskille vand under udvikling af brint. Ved hjælp af Thomsens målinger finder man, at grænsen ligger mellem *Zn* og *Fe* eller at zink er det sidste led i rækken, der kan gøre det. Den hurtighed, hvormed reaktionen foregår, er højst forskellig; for kalium er reaktionen meget voldsom, medens den for mangan og zink er næsten umærkelig, fordi metallet dækkes af det dannede, uopløselige hydrat.

Dannelsesvarmen for 1 molekyl vanddamp ved 100° er 58060 kal., og grænsen for de metaller, der kan adskille vanddamp, kommer derved til at ligge mellem *Ni* og *Pb*. Erfaringen har godtgjort begge dele. Lignende slutninger kan gøres med hensyn til metallernes forhold overfor syrerne. Tidligere mente man ikke, at bly kunde dekomponere fortyndet svovlsyre under brintudvikling, men ifølge Thomsens teori skal det kunne, hvilket hans forsøg har vist; det går bare meget langsomt.

73. Af teorien følger også, at hvis man vil danne en forbindelse af to grundstoffer, som har »negativ affinitet« til hinanden, må man gå en omvej. Dersom *AB* er en forbindelse, som ikke kan dannes direkte, det vil sige, at den vilde dannes under varmeabsorption, må man vælge en anden forbindelse *AC*, hvis ene bestanddel *C* har stærk affinitet til *B*. Lader man nu *B* virke på *AC*, vil *B* og *C* på grund af deres stærke affinitet forene sig under så stærk varmeudvikling, at der bliver tilstrækkelig varme til, at forbindelsen *AB* kan dannes. Mange eksempler kan nævnes. Klorundersyringanhydrid *Cl₂O* dannes ved indvirkning af klor på kviksølvoxyd:



Klorkvælstof dannes ved indvirkning af klor på en salmiakopløsning:



Kort sagt, den samtlige varmetoning må være positiv, for at processen kan foregå af sig selv. I visse tilfælde kan man

få en endoterm forbindelse i stand ved at tilføre energi i en anden form end varme; således kan man få kvælstof og ilt til at forene sig ved elektriske udladninger.

En konsekvens af den nævnte teori er endvidere, at »når en kemisk* proces kan indtræde under bestemte ydre forhold, da må den modsatte kemiske proces være en umulighed under de samme ydre forhold«. Meningen hermed er, at dersom en kemisk proces ved en given temperatur er exoterm, da er den modsatte proces umulig ved samme temperatur. Dette holder ikke stik. Bringer man f. ex. ækvivalente mængder af klorbrinte og ammoniak ind i et givet rum, vil en del af stofferne forene sig til salmiak; bringer man derimod fast salmiak ved samme temperatur ind i et rum, vil en del af salmiakken spaltes. I første tilfælde har vi med en exoterm proces at gøre, i sidste tilfælde med en endoterm. I begge tilfælde ender man med en ligevægtstilstand, hvor trykket kun afhænger af temperaturen.

74. Det er en selvfølge, at *Jul. Thomsen* havde nøje kendskab til kemiske processer, som ikke fulgte den regel, at varme-toningen er et mål for affiniteten. Årsagen hertil kunde være, at man må tilføre stofferne en kendelig energimængde for at få dem til at træde i virksomhed. På den ene side stræber atomerne efter stabilere ligevægtstilstande, på den anden side virker »inertien, en bestræbelse efter at bevare status quo«. Stofferne er ikke altid i dipsonibel tilstand, men må først bringes i en sådan. Undertiden er en forandring af tilstandsform tilstrækkelig, i andre tilfælde opvarmning; i begge tilfælde opnås en større bevægelighed hos molekylerne. Dog ser man ofte, at selv luftarter, som har stærk affinitet til hinanden, ikke forener sig ved almindelig temperatur (f. ex. ilt og brint); i sådanne tilfælde behøver man blot at indlede processen ved en stærk lokal opvarmning eller på anden måde, hvorefter processen i reglen vil fortsættes af sig selv.

I nogle tilfælde er en dybere forandring nødvendig, f. ex. med kulstof**, der »ikke direkte kan indgå i nogen kemisk for-

* Tidsskrift for Fysik og Kemi 1; 169; 1862.

** Termokemiske Undersøgelser, S. 323.

bindelse ved almindelig varmegrad (måske med undtagelse af fluor)«. Et kulstofmolekyl er et kompleks af atomer; skal kulstoffet indgå i forbindelser som CO , CO_2 og CH_4 , må dets molekyl først spaltes i atomer, hvortil kræves en betydelig energi.

Lignende kan siges om andre kemiske processer; når f. ex. klor og brint danner klorbrinte, må klor- og brintmolekylerne spaltes, förend atomerne kan forene sig til klorbrinte. Varmetoning er således en differens mellem en varmeudvikling og et varmeforbrug. For kulstoffets vedkommende er dette varmeforbrug særlig stort, for at det kan komme i reaktionsdygtig tilstand. Det viser sig tydelig ved dannelsen af svovlkulstof. Kulstof og svovl har ved almindelig temperatur ingen tilbøjelighed til at forene sig; men ved glødhede kan man få dem til at forbinde sig med hinanden. Dannelsesvarmen er negativ; »men dette* hidrører fra den store varmemængde, som må tilføres kulstoffet for at gøre det skikket til at indtræde i forbindelsen«. Undertiden er der andre årsager, der bevirker, at resultatet bliver varmeabsorption, skønt den »rene kemiske reaktion« er ledsaget af varmeudvikling. Ammoniumkarbonat dekomponeres af eddikesyre under varmeabsorption, idet der forbruges varme til opløsningen og derved at kulsyren går over i luftform, hvorved der udføres et ydre arbejde.

75. Et andet eksempel kan udledes af Thomsens undersøgelser. Det fremgår af disse, at varmetoningen ved opløsning af svovlsyre i vand kan udtrykkes således: $\frac{x \cdot x}{\dots}$

$$(H_2S O_4, \quad n H_2 O) = \frac{n \cdot 17860}{n + 1,7983} \text{ kal.}$$

hvor n er antallet af vandmolekyler for hvert molekyl svovlsyre. Forsøgstemperaturen var 18° . Ved 0° vilde varmetoningen have en noget anden værdi, som kan beregnes ved kendskab til opløsningernes varmeyde. Bringer man svovlsyren sammen med is, vil varmetoningen formindskes med $18 \cdot 80 = 1440$ kal. for hvert grammolekyl is. For en vis værdi n_0 af ismolekylernes antal

* Termokemiske Undersøgelser, S. 222.

** Termokemiske Undersøgelser, S. 47.

må varmetoningen derfor blive nul; $n > n_0$ vil altså give en negativ varmetoning, processen vil da foregå under varmeabsorption. Også her kan man naturligvis anvende den forklaring, at processen ikke er rent kemisk, idet isen skal bringes i flydende tilstand. Lignende betragtning kan anvendes ved enhver kuldeblanding eller i det hele ved enhver opløsning, der dannes under varmeabsorption. Forklaringen strækker dog ikke til. Vi har her at gøre med endoterme processer, der forløber frivilligt. Ved hjælp af den 2. hovedsætning og de deraf afledede funktioner vil vi senere sammenfatte dem under et fælles synspunkt.

76. 1869 kom Jul. Thomsens undersøgelser over affinitetsforholdene* mellem syrer og baser i vandig opløsning. Resultatet kan kort udtrykkes således: Når to syrer i vandig opløsning virker på en base i vandig opløsning, og basen ikke er tilstrækkelig til at neutralisere syrerne, deler den sig imellem disse således, at der dannes to salte, og en del af begge syrerne forbliver i fri tilstand. Basen deler sig ikke mellem syrerne efter Berthollets lov, som kræver en deling i ligefremt forhold til det antal ækvivalenter, der af hver syre er tilstede. Heller ikke deler den sig mellem syrerne i forhold til deres affinitet til basen, såfremt neutralisationsvarme skal betragtes som et mål for affiniteten. Thomsen indfører da et nyt begreb, *aviditeten*, hvorved forstås den begærlighed eller styrke, hvormed en syre stræber efter neutralisation.

Når f. ex. 1 ækvivalent natriumhydroxyd bringes sammen med 1 ækv. svovlsyre og 1 ækv. salpetersyre, forener $\frac{2}{3}$ af basen sig med salpetersyre og $\frac{1}{3}$ af basen sig med svovlsyre; salpetersyrens aviditet siges da at være dobbelt så stor som svovlsyrens. Thomsen beregnede processens omfang ved at måle varmetoningerne. *Ostwald* fandt senere resultater, der stemmede med Thomsens, ved at måle rumfangsforandringerne. Det går ikke an at skille et af stofferne ud fra de andre ved analyse, da man jo så vilde forandre dets koncentration og forstyrre ligevægten.

* Tidsskrift for Fysik og Kemi 8; 1, 129 og 223; 1869.

Da svovlsyrens neutralisationsvarme er betydelig større end salpetersyrens, så følger af ovenstående, at man ved indbyrdes virkning af de samme stoffer snart kan få varmeudvikling, snart varmebinding. Sætter man svovlsyre til en ækvivalent mængde natriumnitrat, vil den uddrive $\frac{1}{3}$ af salpetersyren under varmeudvikling; sætter man derimod salpetersyre til en ækvivalent mængde natriumsulfat, vil den uddrive $\frac{2}{3}$ af svovlsyren under varmebinding, alt i fortyndede opløsninger.

Thomsen kom til det resultat, at syrernes relative aviditet var afhængig af basens natur, men indenfor visse grænser uafhængig af vædskernes fortyndingsgrad og af temperaturen. Dette kan dog ikke være helt rigtigt.

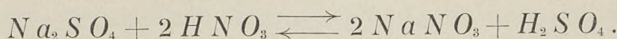
Ifølge *Arrhenius'* teori om de frie ioner må man nu antage, at syrernes relative aviditet er nøje knyttet til brintionernes koncentration, ligesom basernes kemiske egenskaber afhænger af hydroxylionernes koncentration; ligevægtstilstandene i elektrolyter er således førte tilbage til stoffernes dissociationsgrad. Da denne afhænger af fortyndingen og af temperaturen, må aviditeten også påvirkes deraf.

77. Thomsen indså, at aviditetsfænomenerne ikke lod sig indordne under hans affinitetsbegreb. »Denne delvise fortrængning af den ene syre ved den anden kan ikke betragtes som et affinitetsfænomen i den forstand, i hvilken jeg opfatter affinitet«. Thomsen viste, at man her kunde anvende en teori, som få år forud (1867) var opstillet af *Guldberg* og *Waage** og sædvanlig kaldes *massevirkningsloven*, en lov som trods Thomsens bekræftelse først mange år senere er bleven almindelig kendt. Denne lov er bygget på molekylarkinetiske forestillinger. Tænker man sig en blanding af forskellige stoffer i opløst eller luftformig tilstand, er det naturligt at antage, at hvert enkelt stofs virkning er proportional med dets koncentration. Jo flere molekyler der findes i en cm^3 , desto større sandsynlighed er der for sammenstød mellem de forskelligartede molekyler. Den kemiske virkning er derfor proportional med den *aktive masse*, det vil sige massen pr. rumenhed. Anvendes dette på reaktionen

* Ostw. Klass. Nr. 104.

$A + B = A' + B'$ mellem de fire stoffer A , B , A' og B' og kaldes de aktive masser p , q , p' og q' , kan man udtrykke den hastighed, hvormed processen går fra venstre til højre, ved $k p q$, hvor k kaldes aktivitetskoefficienten eller hastighedskoefficienten; hastigheden i modsat retning bliver $k' p' q'$. Dersom $k p q = k' p' q'$, er der kemisk ligevægt.

Lad os nu tænke os de 4 stoffer Na_2SO_4 , HNO_3 , $NaNO_3$, H_2SO_4 i en vandig opløsning; det oprindelige antal ækvivalenter er henholdsvis α , β , γ , δ . Processen er da



Når ligevægtstilstanden er indtrådt, har x ækvivalenter af de to første omsat sig til x ækvivalenter af de to sidste, så at det endelige antal af ækvivalenter er $\alpha - x$, $\beta - x$, $\gamma + x$, $\delta + x$. Man må da have

$$k(\alpha - x)(\beta - x) = k'(\gamma + x)(\delta + x)$$

$$\text{eller} \quad c^2(\alpha - x)(\beta - x) = (\gamma + x)(\delta + x)$$

hvor $c^2 = \frac{k}{k'}$ er konstant for alle værdier af α , β , γ , δ . Sætter man nu $\alpha = \beta = 1$ og $\gamma = \delta = 0$, hvilket vil sige, at man bringer 1 ækvivalent Na_2SO_4 sammen med 1 ækvivalent HNO_3 i opløst tilstand, fås

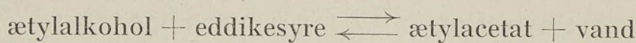
$$c^2(1 - x)^2 = x^2 \quad \text{eller} \quad c = \frac{x}{1 - x}$$

Ved denne reaktion fandt Thomsen $x = \frac{2}{3}$, så at man får $c = 2$. Indsætter man denne værdi i ovenstående lign. får man ved at løse den med hensyn til x et udtryk, der gælder for alle blandingsforhold af de 4 stoffer. Thomsens* undersøgelser gav god overensstemmelse mellem forsøg og beregning.

78. Sammen med Julius Thomsen skal nævnes *Berthelot*, som foretog en mængde undersøgelser af lignende art. Også han indså, at varmetoningen ved en kemisk proces afhænger ikke alene af de kemiske faktorer, men også af adskillige fysiske, f. ex. temperatur, tilstandsform, ydre og indre arbejde. For at sammenligne forskellige varmetoninger må man eli-

* Termokemiske Undersøgelser, S. 128.

minere disse sidste faktorer. Berthelots standpunkt kan udtrykkes således: *Enhver kemisk proces, som forløber uden mellemkomst af fremmed energi, stræber henimod den størst mulige varmeudvikling.* Denne sætning, som kaldes »det største arbejdes princip«, blev opstillet af Berthelot 13 år efter Thomsens første arbejde (1853—54). Til fremmede energier henregner Berthelot tilført varme, elektricitet, lysstråler og kemisk virksomme stråler; dog er dette ikke tilstrækkeligt. For at forklare de kemiske processer, som foregår i opløsninger under varmebinding, indfører han en ny fremmed energi, som han kalder disgregationsenergi*. Men dette standpunkt er ikke holdbart. For det første kan man ikke påvise en sådan energi, for det andet indrømmes herved, at selv når man udelukker enhver ydre påvirkning, så er varmeudviklingen alene ikke afgørende for processens gang. Det viser sig også, at Berthelot har stor vanskelighed ved at gøre rede for en kemisk ligevægts-tilstand, hvor to modsatte virkninger ophæver hinanden. Og dog havde Berthelot selv allerede 1862 sammen med *Péan de St. Gilles* undersøgt en proces, der giver et udmærket eksempel på kemisk ligevægt, nemlig



Vi vil vælge det simpleste tilfælde, altså bringe et gram-molekyl alkohol sammen med et grammolekyl eddikesyre eller et grammolekyl ætylacetat sammen med et grammolekyl vand. Processen vil fra venstre eller højre side skride frem til et vist punkt, så standser den; opløsningen indeholder da $\frac{1}{3}$ molekyl alkohol + $\frac{1}{3}$ molekyl eddikesyre + $\frac{2}{3}$ molekyl ætylacetat + $\frac{2}{3}$ molekyl vand. Her ligesom ved andre reciproke processer er altså ikke tale om maximum af varmeudvikling. Den nævnte proces er ved almindelig temperatur meget langsom, idet det varer mange dage, inden ligevægten er nået; takket være denne langsomhed kunde opløsningens syreindhold bestemmes nærsomhelst ved titrering med en base, uden at der foregik nogen kendelig forskydning, medens det stod på.

* Planck: Grundriss der Thermochemie, S. 24.

Först 1894 opgav Berthelot sit princip og gjorde overgangen fra den termiske affinitetsteori til den termodynamiske, som skyldes *van't Hoff*.

79. Det ses, at der i flere henseender var stor lighed mellem Thomsens og Berthelots standpunkter. Begge mente, at en ren kemisk proces gik i en sådan retning, at der udvikledes varme, og begge indførte nye begreber for at forklare endöterme processer. Nu ved man, at det Berthelot'ske princip er en regel med mange undtagelser. Der gives en mængde *reciproke* processer, som man, ved at vælge et passende udgangspunkt, kan få til at gå den ene eller den anden vej; er processen *exoterm* i den ene retning, må den være *endoterm* i den modsatte retning. Ved enhver kemisk proces dannes der stoffer, som modsætter sig dens fremgang, og kun hvis disse fjernes (deres koncentration bliver nul), kan processen fortsættes til ende.

Vi skal senere se, under hvilke betingelser Berthelots princip har gyldighed. Berthelot søgte at hævde sit standpunkt mange år efter, at det havde vist sig uholdbart. Jul. Thomsens standpunkt var aldrig så ensidigt som Berthelots; han nåede imidlertid næppe at blive helt fortrolig* med de nyere termodynamiske begreber. Dette kan dog ikke formindske beundringen for hans storværk, hvis resultater fremdeles er betydningsfulde for termokemien.

Massevirkningsloven.

80. Bringer man to eller flere stoffer, som kan virke på hinanden, sammen i et lukket rum, vil der efter en vis tids forløb indtræde en fysisk-kemisk ligevægt. Den endelige til-

* Man ser f. ex., at Jul. Thomsen i »Termokemiske Resultater« 1905 bruger udtrykket »fri energi« om frigjort varme og anvender betegnelsen »reciproke processer« om processer, som ikke er det efter nutidens definition (S. 323 og 330.)

stand vil for givne stofmængder afhænge af temperaturen og trykket; ved at ændre en af disse størrelser forstyrrer man i reglen ligevægten, og systemet undergår en forandring.

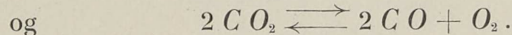
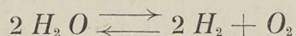
Den tid, der går inden ligevægten er indtrådt, kan undertiden være overordentlig lang. Forsøg har vist, at ilt og brint kan være i årevis sammen i et lukket rum, uden at der sker nogen kendelig vanddannelse. Og dog er der ikke ligevægt; de to luftarters forening ved almindelig temperatur foregår bare så langsomt, at man ikke kan mærke den. Det samme gælder en mængde andre kemiske processer, f. ex. kulstofs forening med ilt ved almindelig temperatur.

Dersom man opvarmer blandingen af ilt og brint til antændelsestemperaturen, udløser man en stor mængde energi. idet de to luftarter meget hurtigt forener sig til vanddamp.

Vi vil nu omvendt gå ud fra et rum fyldt med vanddamp ved vilkårlig temperatur. Opheder man dette, vil dampen delvis dissocieres i ilt og brint; sænker man temperaturen, vil dissociationen gå tilbage. Dissociationsgraden, hvorved forstås den brøkdelen af stoffet, der er spaltet, afhænger både af temperatur og tryk. Dersom trykket er 1 atm., er dissociationsgraden* for vanddamp ved 2000^o abs. ikke stort mere end $\frac{1}{2}$ 0/0, ved 3000^o 14 0/0.

For spaltning af kuldioxyd i kuloxyd og ilt har man fundet, at dissociationsgraden* ved 2000^o er 2 0/0, ved 3000^o 55 0/0, forudsat at trykket er 1 atm. En forøgelse af trykket vil i begge tilfælde formindske dissociationen, medens en formindskelse af trykket vil fremme spaltningen.

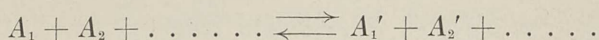
81. En sådan proces, som ved en lille ændring kan bringes til at gå i den ene eller den retning, kaldes *reciprok* eller *reversibel*; man anvender her tegnet \rightleftharpoons og skriver altså



Vi vil tænke os et homogent system, som indeholder

* Niels Bjerrum, Zeitschr. für physikal. Chemie 79; 513 og 537, 1912.

stofferne $A_1, A_2, A_3, \dots, A_1', A_2', A_3', \dots$, og antage at disse indvirker på hverandre efter ligningen



A_1 betyder 1 molekyl af stoffet A_1 , A_2 1 molekyl af stoffet A_2 o. s. v. Af hvert stof deltager altså kun eet molekyl i reaktionen. Systemet kan være luftformigt eller en flydende blanding eller en opløsning. For at reaktionen kan foregå fra venstre til højre, er det nødvendigt, at molekylerne A_1, A_2, \dots alle mødes i et punkt.

Et sådant sammenstød af molekyler behøver ikke nødvendigvis at medføre kemisk omsætning, det kan være mere eller mindre gunstigt. Men i alle tilfælde kan man sige, at reaktionen må desto hyppigere finde sted, jo flere sammenstød der sker, og dette antal må være proportionalt med koncentrationerne af stofferne A_1, A_2, \dots . Man kan derfor sætte reaktionshastigheden for processen fra venstre til højre

$$h = k c_1 c_2 \dots$$

hvor c_1, c_2, \dots er koncentrationerne, f. ex. udtrykt ved antallet af grammolekyler i 1 liter, og k er en konstant, som kaldes hastighedskoefficienten.

For reaktionshastigheden fra højre til venstre har man på samme måde

$$h' = k' c_1' c_2' \dots$$

De nævnte koncentrationer kaldes efter *Guldberg og Waage* de aktive masser.

I ligevægtstilstanden har man $h = h'$ eller

$$k c_1 c_2 \dots = k' c_1' c_2' \dots$$

hvoraf

$$\frac{c_1' c_2' \dots}{c_1 c_2 \dots} = \frac{k}{k'} = K.$$

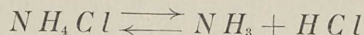
K kaldes *ligevægtskonstanten*; den afhænger af temperatur og tryk, men ikke af koncentrationerne.

Dersom de reagerende stoffer er luftformige, kan man i stedet for koncentrationer sætte de dermed proportionale partialtryk $p_1, p_2, \dots, p_1', p_2', \dots$ og får da

$$\frac{p_1' p_2' \dots \dots \dots}{p_1 p_2 \dots \dots \dots} = K_1$$

hvor K_1 er lig K gange en konstant faktor.

82. Til de reciproke processer hører alle dissociationer, både de termiske og de elektrolytiske. Opheder man salmiak, vil det afgive en damp, som delvis dissocieres i ammoniak og klorbrinte efter formlen



Kaldes partialtrykkene for salmiakdamp, ammoniak og klorbrinte p , p_1 og p_2 , fås

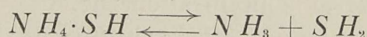
$$K_1 = \frac{p_1 \cdot p_2}{p}$$

Lad os antage, at blandingen sammentrykkes, således at trykket bliver n gange så stort, samt at partialtrykkene voxer i samme forhold. Man får da brøken $\frac{np_1 \cdot np_2}{np}$ som er større end K_1 . Der er altså ikke ligevægt. Følgelig vil der ske en forandring, som består i at salmiakdampens partialtryk bliver større, de to andre partialtryk mindre. Dissociationen går tilbage. Dersom fast salmiak er tilstede, er p konstant, og man får

$$p_1 p_2 = \text{konstant.}$$

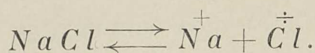
Er der intet overskud af bestanddelene tilstede, bliver $p_1 = p_2$; det samlede tryk bliver da konstant, kun afhængigt af temperaturen. Tilsætter man overskud af en af bestanddelene, således at f. ex. p_1 bliver større, må p_2 blive mindre, dissociationen går altså tilbage. Fjerner man et af dissociationsprodukterne, går det modsat, dissociationen fortsættes og bliver tilsidst fuldstændig. Opvarmes salmiak i nærværelse af natriumhydroxyd, som strax binder klorbrinten, bliver dissociationen fuldstændig allerede ved ret lav temperatur.

Ganske lignende slutninger gælder for spaltningen af ammoniumsulfhydrat



og af fosforpentaklorid $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

samt for en elektrolytisk dissociation som

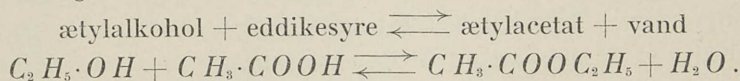


Indføres dissociationsgraden α , fås i alle disse tilfælde

$$k \frac{1-\alpha}{v} = k' \frac{\alpha^2}{v^2} \quad \text{eller} \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v},$$

idet v er rumfanget af et grammolekyl af stoffet, og intet overskud af bestanddelene er tilstede. Forøges v , må α blive større, dissociationen skrider fremad; formindskes v , bliver α mindre, dissociationen går tilbage.

83. Et udmærket eksempel på en reciprok proces i en flydende blanding er omsætningen



Man bringer 1 grammolekyl alkohol sammen med 1 grammolekyl eddikesyre, og processen går fra venstre til højre. Efter en vis tid, som ved almindelig temperatur er adskillige dage, er ligevægten indtrådt. Lad os antage, at x molekyl alkohol og eddikesyre er omdannet; med de sædvanlige betegnelser har man da

$$k c_1 c_2 = k' c'_1 c'_2$$

eller idet rumfanget er v

$$k \frac{(1-x)^2}{v^2} = k' \frac{x^2}{v^2}$$

hvoraf

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Forsøg gav $x = \frac{2}{3}$, så at man får $K = 4$.

Går man ud fra 1 mol* ætylacetat og 1 mol vand, ender man med samme ligevægtstilstand, altså i begge tilfælde med

$$\begin{array}{l} \frac{1}{3} \text{ mol alkohol} + \frac{1}{3} \text{ mol eddikesyre} + \frac{2}{3} \text{ mol ætylacetat} \\ \quad \quad \quad + \frac{2}{3} \text{ mol vand.} \end{array}$$

Hvis man, efter at ligevægten er nået, forøger en af koncentrationerne på venstre side, fortsættes processen til højre, så at der dannes mere ætylacetat og vand. Forøger man en af koncentrationerne på højre side, går processen til venstre. Be-

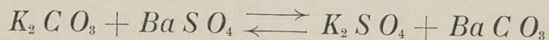
* mol betyder grammolekyl.

gynder man fra først af med en blanding af n mol alkohol og 1 mol eddikesyre, får man

$$K = \frac{x^2}{(n-x)(1-x)}$$

hvoraf x kan findes, da K er bekendt.

84. Et af Guldberg og Waages forsøg bestod i at undersøge indvirkningen af kaliumkarbonat i vandig opløsning på bariumsulfat. Processen er reciprok og foregår således



Dette system består jo af en homogen opløsning og to faste stoffer, der i almindelighed betragtes som uopløselige; i virkeligheden er de dog begge tilstede i opløsningen med meget ringe koncentrationer, og man får da for opløsningen

$$k c_1 c_2 = k' c'_1 c'_2$$

idet c_1 og c_2 er koncentrationerne af K_2CO_3 og $BaSO_4$, c'_1 og c'_2 af K_2SO_4 og $BaCO_3$.

Da opløsningen er mættet med hensyn til $BaSO_4$ og $BaCO_3$, er c_2 og c'_2 konstante, så at man får

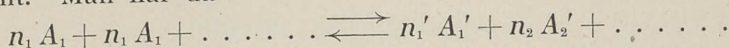
$$\frac{c'_1}{c_1} = \text{konstant}$$

I ligevægtstilstanden må forholdet mellem koncentrationerne af K_2SO_4 og K_2CO_3 altså være konstant, uafhængigt af begyndelseskoncentrationerne, hvilket forsøgene godtgjorde.

Berthollet var af den mening, at den kemiske virkning af et uopløseligt stof var lig nul. Dette er rigtigt, dersom stoffet er fuldstændig uopløseligt; et glaskar f. ex., som ikke påvirkes af sit indhold, kan ikke have nogen indflydelse på den kemiske ligevægt i et system, der befinder sig indenfor dets vægge. Et stof, som kaldes uopløseligt, har i reglen en ringe opløselighed og optræder altså med en vis aktiv masse, der får indflydelse på tilstanden.

85. Vi vil nu betragte det almindeligste tilfælde og antage, at n_1 molekyler af A_1 , n_2 molekyler af A_2 o. s. v. samvirker, hvorved der dannes n'_1 molekyler af A'_1 , n'_2 molekyler

af A_2' o. s. v. Systemet forudsættes fremdeles at være homogent. Man har da



Også her kan man sætte reaktionshastighederne proportionale med det antal af sammenstød, der finder sted, men for at omsætningen kan foregå fra venstre til højre, er det nødvendigt, at n_1 molekyler af A_1 , n_2 molekyler af A_2 o. s. v. mødes i samme punkt. Dersom et stof indgår i omsætningen med to molekyler, kan man sige, at to koncentrationer er ens, hvorfor dette stofs koncentration må optræde i 2. potens; dersom det indgår med n_1 molekyler, må vi få dets koncentration i n_1 te potens o. s. v. Reaktionshastighederne bliver altså

$$v = k c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots$$

$$\text{og } v_1 = k' c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \dots$$

I ligevægstilstanden får man

$$k c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots = k' c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \dots$$

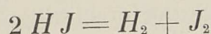
$$\text{eller } \frac{k}{k'} = K = \frac{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots}$$

For en luftformig blanding kan man i stedet for koncentrationerne sætte partialtrykkene, så at man får

$$K_1 = \frac{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \dots}{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots} \quad (54)$$

hvor K_1 er lig K gange en konstant faktor.

Som eksempel kan vi tage dissociationen af jodbrinte:



Kaldes partialtrykkene for jodbrinte, brint og joddamp p , p_1 og p_2 , fås

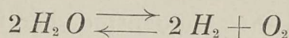
$$K_1 = \frac{p_1 p_2}{p^2}$$

Sammentrykker man blandingen, således at partialtrykkene bliver n gange så store, får man

$$\frac{n p_1 \cdot n p_2}{n^2 p^2} \text{ som er lig } \frac{p_1 p_2}{p^2} = K_1.$$

Sönderdelingen afhænger altså ikke af trykket. Dette vil altid være tilfældet med luftformige reaktioner, når antallet af molekyler ikke forandres ved omsætningen.

86. For dissociation af vanddamp



får man

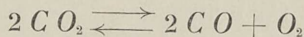
$$K_1 = \frac{p_1^2 p_2}{p^2}$$

idet p , p_1 og p_2 er partialtrykkene for vanddamp, brint og ilt. Gøres trykket n gange så stort, får man brøken

$$\frac{n^2 p_1 \cdot n p_2}{n^2 p} = \frac{n p_1 p_2}{p} \text{ som er større end } K_1.$$

Dissociationen vil da gå tilbage, hvorved p bliver større, p_1 og p_2 mindre.

Ganske det samme gælder for dissociation af kuldioxyd:



Indføres dissociationsgraden x , får man, idet x mol vanddamp eller kuldioxyd er spaltet til x mol brint eller kuloxyd og $\frac{x}{2}$ mol ilt, og rumfanget kaldes v

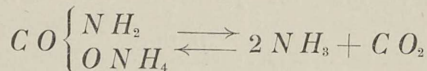
$$k \left(\frac{1-x}{v} \right)^2 = k' \left(\frac{x}{v} \right)^2 \frac{x}{2v}$$

eller

$$K = \frac{x^3}{2v(1-x)^2}$$

Formindskes v , bliver x mindre, dissociationen går tilbage. Forøgelse af v fremmer dissociationen.

Karbaminsurt ammoniak er et flygtigt salt, som ved sublimation spaltes i ammoniak og kuldioxyd:



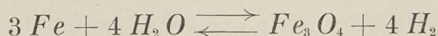
Med de sædvanlige betegnelser får man

$$K_1 = \frac{p_1^2 p_2}{p}$$

Er der overskud af det faste salt, bliver p konstant; man får

altså ved given temperatur $p_1^2 p_2 = \text{konstant}$, hvilket er bekræftet ved forsøg.

87. Flere af de nævnte tilfælde har vist, at når et fast stof er tilstede, vil massevirkningsloven vedblive at gælde for den homogene blanding, som er i berøring dermed. Det faste stof har en *konstant aktiv masse*, den dertil svarende koncentration bliver altså en konstant faktor i ligningen, som derved bliver simplere. Vi vil endnu se et eksempel, hvor to faste legemer er tilstede, nemlig ved reaktionen

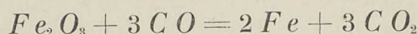


Leder man vanddamp henover ophedet jern, kan man omdanne alt jernet til jernmellemilte, dersom man bortleder brinten. Omvendt kan man ved hjælp af brint omdanne en vis mængde jernmellemilte fuldstændigt til jern, idet man skaffer vanddampen af vejen. Hvis derimod i første tilfælde brinten, i sidste tilfælde vanddampen ikke fjernes, vil der indtræde en ligevægtstilstand, hvor alle 4 stoffer er tilstede. Massevirkningsloven kræver da

$$K_1 = \frac{p_1^4}{p^4} \quad \text{eller} \quad \frac{p_1}{p} = \text{konstant},$$

idet p_1 og p er brintens og vanddampens partialtryk. For at en blanding af jern og jernmellemilte ikke skal påvirkes af en blanding af brint og vanddamp, må der altså være et bestemt forhold mellem disses partialtryk. Forsøg af Deville har godtgjort dette.

En lignende betragtning gælder for processen i en højovn



Man mente i sin tid at kunne forøge udbyttet ved at bygge ovnene meget høje, men blev skuffet. Massevirkningsloven forklarer dette, idet den viser, at processen standser, når forholdet mellem de to luftarters partialtryk har nået en vis værdi. Hertil kommer, at processens varmetoning er ubetydelig, hvoraf følger, at temperaturens indflydelse kun er ringe.

88. Erfaringen har vist, at dissociationsgraden af en luftart ikke forandres, hvis man ved konstant rumfang tilsætter

en indifferent luftart, d. v. s. en luftart som ikke har nogen kemisk virkning på stofferne.

Dette stemmer med Daltons lov, ifølge hvilken partialtrykkene ikke påvirkes af en fremmed luftart. Dersom tilsætningen af den indifferente luftart medfører rumfangsforøgelse, kan dissociationsgraden selvfølgelig undergå en forandring, som da udelukkende skyldes rumfangsforøgelsen.

Massevirkningsloven i dens oprindelige skikkelse fortæller intet om, hvorvidt ligevægtskonstanten afhænger af temperatur og tryk. Dette vil blive omtalt senere.

Ovenstående kinetiske betragtninger kan ikke gælde som noget egentligt bevis for massevirkningsloven. Et fuldgældigt, termodynamisk bevis er givet af *van't Hoff*, hvis undersøgelser over kemisk ligevægt og reaktionshastighed har haft grundlæggende betydning for den fysiske kemi.

Horstmann.

89. I lang tid havde man troet, at man i kemien kunde hjælpe sig med den 1. hovedsætning. Enhver kemisk proces betragtedes som en forvandling af potentiel energi til kinetisk energi (varme); exoterme processer var det naturlige, hvoraf fulgte at endoterme processer forklaredes på en temmelig kunstig måde. Det blev efterhånden tydeligt, at den 1. hovedsætning var utilstrækkelig, fordi den ikke udsiger noget om *retningen* af en kemisk proces. Ved hjælp af den 2. hovedsætning har man erhvervet sig en synsmåde, som omfatter alle kemiske eller fysisk-kemiske processer. Enhver proces, der foregår *af sig selv*, kan udrette arbejde; hvis man nemlig vil standse den, må man udøve en modstand. Det system af legemer, der deltager i processen, siges derfor at besidde *fri energi*, som kan omsættes til arbejde på forskellig måde. Det er da naturligt at knytte begrebet affinitet til begrebet arbejde. Hvor stort et arbejde man kan vinde ved en kemisk proces, afhænger af

måden hvorpå den forløber; størst er arbejdet, når processen forløber reversibelt. Man sætter derfor *affiniteten lig det maximale arbejde, som kan vindes ved en kemisk omsætning* (Van't Hoff).

90. *Horstmann* må nævnes som den første af de forskere, der indførte nye termodynamiske forestillinger i kemien. En enkelt forløber havde vist sig allerede 1864, nemlig *Schröder van der Kolk**, som i sin afhandling »Über die mechanische Energie der chemischen Wirkungen« fremsætter interessante tanker om kemiske processers retning. Idet han går ud fra *Sainte Claire-Devilles* anskuelse om dissociation, fremhæver han, at stoffer, som ved opvarmning går over i en anden tilstand under varmeudvikling, ikke ved afkøling vender tilbage til den forrige tilstand (exempler N_2O , H_2O_2 og O_3). Hvis de gjorde det, måtte de under gendannelsen enten optage varme fra omgivelserne eller pludselig afkøles under deres temperatur, fordi den i stofferne forhåndenværende energi ikke er tilstrækkelig til at frembringe den oprindelige tilstand. Muligvis findes der undtagelser; affiniteten kan tænkes at være så stærk, at den kan tage den til forbindelsen nødvendige energi fra omgivelserne. Sådant sker ved kuldeblandinger, hvor de stærke molekylære kræfter har afkøling som sekundær virkning; men »undtagelsen er måske dog kun tilsyneladende«. *Schröder van der Kolk* fremhæver ret klart forskellen mellem kemisk energi og affinitet, idet han bemærker, at forbindelsesvarmen ligeså lidt er et mål for affiniteten, som den ved et frit faldende legemes slag mod jorden udviklede varme belærer os om tyngdekraftens særlige egenskaber. Man måler forbindelsesvarmen, der kan betragtes som et mål for den tabte energi og altså er et produkt, hvis ene faktor er affiniteten eller den kemiske tiltrækningskraft, medens den anden faktor er den under virkningen af denne kraft indtrædende molekylære stillingsforandring, som sikkert er meget sammensat, idet kraften næppe er uafhængig af molekyl-

* Pogg. Ann. 122; 439 og 658; 1864.

» » 131; 277; 1867.

lernes gensidige stilling. Da disse stillinger er ubekendte, lader intet sig sige om kræfterne. Derfor er det ikke sikkert, at de stærkere forbindelser viser den største forbindelsesvarme, idet der egentlig ikke er nogen sammenhæng mellem de to størrelser. Det ses, at Schröder van der Kolk skimter den nye retning, men »det er ikke let at give en god definition af affiniteten«.

91. Horstmanns grundlæggende arbejder* fremkom i begyndelsen i halvfjerserne. Allerede 1869 havde han gjort opmærksom på, at Clausius' ligning (15) ligeså vel gælder for salmiaks fordampning, der tildels er en dissociation, som for den almindelige fordampning.

I sin anden afhandling (1872) slår Horstmann til lyd for anvendelsen af den 2. hovedsætning i kemien. Ved hjælp af denne sætning finder han en relation af ganske samme udseende som Clausius', nemlig

$$r = A T \frac{dp}{dt} dv$$

hvor r er omdannelsensvarmen ved en tilstandsforandring, dv den hermed følgende rumfangsforøgelse og de øvrige størrelser har den sædvanlige betydning, altså $A = \frac{1}{J}$.

Horstmann benytter den til at finde salmiaks fordampnings- (og dissociations-)varme og finder, at denne voxer med temperaturen, i overensstemmelse med at dissociationen skrider fremad. Ved samme formel finder Horstmann den varmemængde, der frigøres ved binding af krystalvand i saltene $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ og $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, endvidere sønderdelingsvarmen for $CaCO_3$, endelig vandets fordampningsvarme ved 25° , som han har brug for ved flere af sine beregninger. Horstmann finder her 586,7 kal. i god overensstemmelse med Regnaults værdi 589,1; ved at fradrage den varme, der bruges til det ydre arbejde $p dv$, hvor p er den mættede damps spænding, og som findes at være 33,1 kal., fås den indre forbrændingsvarme lig 553,6 kal.

* Horstmann: Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Ostwalds Klass. Nr. 137.

Horstmann bemærker, at samme formel kan anvendes på enhver kemisk sonderdeling, som er ledsaget af rumfangsforandring. Betragter man temperaturen som afhængig variabel, viser formelen at sonderdelingstemperaturen altid lader sig forandre ved tryk, når rumfangsforandring finder sted. Her forudsættes, at varmen er den eneste årsag til sonderdelingen, at altså forbindelsen kan fremstilles igen ved afkøling under konstant tryk eller ved trykforøgelse under konstant temperatur. Der må ikke under varmens indflydelse opstå en virkning af kemiske kræfter, som gør sonderdelingsprodukterne ude af stand til at forene sig igen; thi en sådan kemisk virkning kan, som erfaringen viser, *ikke forhindres ved ydre tryk*. Derfor kan ligningen ikke anvendes på spaltningen af $KClO_3$. »Her har man ikke med en ren varmekirking at gøre, men med en kemisk reaktion, som af en eller anden grund først begynder ved højere temperatur; det viser sig tydeligt derved, at processen ikke er ledsaget af varmekirking, men af varmeudvikling« (Smilgn. Schröder van der Kolk).

92. I begyndelsen af sin tredje afhandling »Theorie der Dissociation« (1873) kendetegner Horstmann dissociationen som en reaktion, ved hvilken varmen har at overvinde de kemiske kræfter, men som kun strækker sig over *en del* af en masse, uagtet denne *i alle sine dele er underkastet de samme indflydelser*. Nogle molekyler spaltes, andre ikke, der gives en grænsetilstand, og når denne er nået, vil ingen forandring ske, så længe de ydre omstændigheder bliver de samme. Dissociationsgraden afhænger af disse omstændigheder, navnlig af temperatur, tryk og rumfang samt af de reagerende stoffers relative mængder.

Hvorledes skal man forklare, at der indtræder en sådan grænsetilstand? Horstmann slutter sig her til Clausius' anskuelse, at ved alle forandringer i naturen vil *entropien vokse*. Dette må også gælde dissociationsfænomener; grænsetilstanden indtræder, når entropien er bleven så stor som den kan blive ved de pågældende ændringer. Men hvorledes forandrer entropien sig under en dissociation? Horstmann svarer hertil,

at den formindskes, når varme ved konstant temperatur opdannes til kemisk arbejde, medens den forøges ved, at de spaltede molekylers atomer fjerner sig fra hverandre og ved at de uspaltede molekyler rykkes fra hver andre. Han tænker sig det tilfælde, at en luftart spaltes i luftformige bestanddele ved konstant rumfang, og kommer til den slutning, at entropien vil være størst, når så mange molekyler som muligt er spaltede, men så lidt varme som muligt brugt og når desuden samtlige luftarters molekyler hver især er fjernede længst muligt fra hverandre. Dette kan i almindelighed ikke finde sted ved fuldstændig sonderdeling, derfor spaltes kun en del. Reaktionen må ophøre i det øjeblik, da en fortsættelse vilde gøre entropien mindre. For en hvilken som helst dissociation må ligevægtsbetingelsen være

$$\delta S = 0$$

»Denne ligning indeholder hele teorien for dissociation«.

Horstmann indfører, ligesom Clausius, begrebet disgregation, en størrelse der er bestemt ved smådelenes indbyrdes stillinger, og kommer derved til en ligning, hvoraf han udleder vigtige resultater. Da Horstmann senere har befriet sig for dette begreb, skal vi nøjes med at gengive resultaterne.

Når et fast legeme spaltes i et fast og et luftformigt stof, som følger Mariotte-Gay-Lussacs lov, fremgår det af Horstmanns ligning, at trykket kun afhænger af temperaturen. Dette var experimentelt påvist ved dissociation af kalciumkarbonat, forbindelser af ammoniak med kloriderne og ved krystalvandsforbindelserne (Debray, Lamy, Isambert). Horstmann antyder, at kuldioxydets tryk må være forskelligt over arragonit og kalkspat, ligesom damptrykket har vist sig at være forskelligt over de to modifikationer af fosfor (Troost og Hantefeuille). Det bemærkes, at ved mange metalkarbonaters dissociation kan der indtræde en forstyrrende virkning, idet de frie oxyder ved høj temperatur undergår en sådan forandring, at de bliver ude af stand til at genoptage kuldioxyd ved afkøling. »Sådanne tilfælde hører ifølge vor definition ikke mere til de egentlige dissociationsfænomener«.

Horstmann anvender dernæst sin ligning til at vise, at når et luftformigt legeme spaltes i luftformige bestanddele, vil dissociationsgraden og dermed damptrykket — ligesom i forrige tilfælde — kun afhænge af temperaturen. Dette bekræftes af erfaringen; som eksempler nævnes PCl_5 (Cahour) og $C_5H_{11}Br$ (Wurtz). Både teori og forsøg viser, at hvis der er overskud af et af dissociationsprodukterne, går dissociationen tilbage. Det er massevirkningsloven, der her gør sig gældende. Ifølge samme lov kan tilsætning af et fast sonderdelingsprodukt ikke forandre dissociationsgraden, hvilket også er bekræftet ved forsøg. Ved dissociation af $CaCO_3$ vil altså tilsætning af CO_2 have indflydelse, af CaO derimod ikke.

Dernæst omtales flere andre kemiske omsætninger, nemlig mellem vanddamp og jern, mellem H_2SO_4 og $NaCl$ i vandig opløsning og mellem en opløsning af K_2CO_3 og $BaSO_4$. Det vises, at i første tilfælde vil forholdet mellem partialtrykkene af vanddamp og brint være konstant ved en given temperatur; dette bringes i sammenhæng med, at for hvert molekyl H_2O der spaltes vil der dannes et molekyl brint, så at det ydre arbejdede ophæves.

»De to andre tilfælde kan ikke så indgående gøres til genstand for beregning, da man ikke kender relationen mellem et salts disgregation i opløsning og dets koncentration. Imidlertid ved man, at disgregationen forandrer sig med koncentrationen, og dette er tilstrækkeligt til at drage en vigtig slutning. Der- som alle fire stoffer er tilstede i opløsningen, som ved vevir- kningen mellem Na_2SO_4 , HNO_3 , $NaNNO_3$ og H_2SO_4 , så må også den relative mængde af hvert stof have indflydelse på dissociationsgraden, eftersom disgregationen for hvert især for- andrer sig med fremadskridende omsætning«.

Horstmann gør opmærksom på, at Jul. Thomsens under- søgelser har stadfæstet dette. Hvert af stofferne udøver sin mas- sevirkning, og der er kun ligevægt ved et bestemt forhold mel- lem de reagerende stoffers relative mængder. Kaldes disse p , q , p' , q' , da gælder ligningen $apq = p'q'$, hvor a er en konstant.

»Jeg vil bemærke, at teorien vilde føre til en relation af denne form, hvis man vilde antage, at et salts disgregation i fortyndede opløsninger afhænger på lignende måde af molekylernes afstand som en permanent luftarts disgregation, en antagelse som også ellers har sandsynligheden for sig«.

Ved det tredje eksempel er kun to af de reagerende stoffer (K_2SO_4 og K_2CO_3) i opløsning, de to andre ($BaSO_4$ og $BaCO_3$) er faste og kan derfor ifølge teorien ingen indflydelse have på dissociationsgraden. Dette er bekræftet ved Guldberg og Waages forsøg, som viser, at forholdet mellem K_2SO_4 og K_2CO_3 i opløsningen ikke afhænger af forholdet mellem de to faste stoffers mængder, hvorimod det afhænger af temperaturen, hvad teorien kræver.

Horstmanns undersøgelser fører til, at temperaturens indflydelse på dissociationsgraden under visse omstændigheder er umærkelig, f. ex. når $\frac{Q}{T}$ er lille (Q er varmetoningen, T temperaturen) og når samtidig de reagerende stoffers disgregation kun forandrer sig lidt med temperaturen. »Noget sådant synes efter Péan de Gilles og Berthelots opgivelser at være tilfældet ved organiske syrers omsætning med alkohol«.

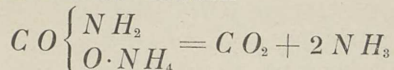
Man har tidligere tænkt sig, siger Horstmann*, at kunne forklare dissociationsfænomenerne ved at antage, at enkelte molekylers temperatur var forskellig fra middeltemperaturen, hvorved reaktionen kunde begunstiges i en bestemt retning. Han selv var en tidlang af denne mening, men indså, at man der ved stødte på modsigelser; bl. a. kunde den kendsgerning, at faste legemers masse er uden indflydelse på dissociationen, ikke få en tilfredsstillende forklaring derved. Da man kender så lidt til hvad der foregår med det enkelte molekyl, skal man ikke gå statistikens vej, men benytte de love, som har almen gyldighed uafhængigt af enkelte molekylers afvigelser. En sådan lov er sætningen om entropiens voxen. Dersom entropien forøges ved spaltning af molekylerne, så kan der som helhed kun ske spalt-

* Horstmann henviser her til Naumann: Thermochemie, S. 55 ff.

ning, selv om enkelte molekyler under tilfældigt gunstige betingelser forener sig igen. Til en vis dissociationsgrad svarer maximum af entropi; når denne tilstand er nået, er der fysisk-kemisk ligevægt, som dog må tænkes at være af dynamisk art.

Det er muligt, at en reaktions *hastighed* afhænger af, hvorvidt der findes molekyler som fjerner sig fra gennemsnitsbetingelserne*. Sandsynligvis er mange processer, som forløber med stor langsomhed, kun mulige, fordi sådanne molekyler forefindes. I modsætning hertil kan man tænke sig reaktioner, som nok vilde medføre entropiforøgelse, men som alligevel ikke finder sted, fordi ingen af de mulige tilfælde kan bringe molekylerne under de nødvendige betingelser. Også ved dissociationsfænomener må sådanne forhold antages at gøre sig gældende, hvorved enkelte molekyler ligesom baner vejen og får processen til at skride fremad. Men hvorledes det end går, må der være stabil ligevægt, når entropien har nået sit maximum.

93. I sin 4. afhandling behandler Horstmann dissociationen af karbaminsurt ammoniak, et fast stof, der spaltes i to luftformige bestanddele efter formlen



Også i dette tilfælde er dissociationsspændingen ganske på samme måde som dampspænding afhængig af temperaturen. Men hvad sker, når en af bestanddelene er tilstede i overskud? Horstmann giver ved hjælp af sin teori en med massevirkningsloven stemmende løsning af spørgsmålet. Det antages, at 1 molekyl af et fast stof spaltes i m molekyler af den ene bestanddel og n af den anden. Blandingen vil da være i ligevægt, når de to luftformige bestanddeles partialtryk p_1 og p_2 tilfredsstiller ligningen

$$p_1^m \cdot p_2^n = k,$$

hvor k er funktion af temperaturen alene. For dissociation af salmiak, $NH_4Cl = HCl + NH_3$, har man $m = n = 1$, altså $p_1 \cdot p_2 = k$.

* Horstmann: Thermodynamik chemischer Vorgänge. Ostwalds Klass. Nr. 137, S. 41.

For karbaminsurt ammoniak har man $m = 1$, $n = 2$, altså $p_1 \cdot p_2^2 = k$. Det ses, at i begge tilfælde vil den ene bestanddels partialtryk synke, hvis den andens partialtryk stiger. Til sætter man overskud af en af bestanddelene, vil dissociationen altså trænges tilbage, men overskud af NH_3 (p_2) vil virke stærkere end overskud af CO_2 (p_1). Forsøg af Horstmann, også af Naumann, har godtgjort dette.

94. I sin 5. afhandling (1881) omtaler Horstmann *Isamberts* undersøgelser over dissociationsspændingen af ammoniumhydrosulfid, $NH_4 \cdot SH = NH_3 + SH_2$. Det viser sig, at også disse forsøg bekræfter Horstmanns teori.

Til slutning omskriver Horstmann sin ligning

$$r = A T \frac{dp}{dt} dv.$$

Ser man bort fra det faste legemes rumfang i sammenligning med de luftformige bestanddele og sættes mv i stedet for dv , idet der ved dissociationen dannes m molekyler og v er rumfanget af et grammolekyl, fås ved hjælp af ligningen $pv = RT$

$$r = m A R \frac{T^2 dp}{p dt}.$$

Denne ligning benyttes til at finde r .

Det betydningsfulde skridt, som Horstmann gjorde ved at indføre den 2. hovedsætning i læren om kemisk ligevægt, vakte en del modstand. *Naumann* og andre mente, at det måtte stride mod de gængse hypoteser om molekulære processer. Horstmann* kunde hertil med rette svare, at de slutninger, som han havde draget fra et termodynamisk standpunkt, var ganske uafhængige af værdien af vore hypoteser om de molekulære bevægelser. »Ved isens smeltning f. ex. er vi i den henseende endnu den dag i dag fuldstændig i mørke, og dog har formlen allerede for 20 år siden rigtigt forudsagt smeltepunktets sænkning ved trykforøgelse«.

Rayleigh udtalte sig 1875 i lignende retning som Horstmann, altså til gunst for anvendelsen af den 2. hovedsætning

* Ber. chem. Ges. 4; 849; 1871.

ved de kemiske problemer. Alligevel gik der adskillige år, før end man for alvor betrådte den nye vej. Imidlertid indførtes nye funktioner af *Massieu* (1877), *Gibbs* (1878) og *Helmholtz* (1882).

Helmholtz og den 2. hovedsætning.

95. Omtrent samtidig med Horstmanns banebrydende arbejde fremkom *Gibbs'* afhandlinger, som først senere har vakt opmærksomhed. Så meget desto heldigere var det, at *Helmholtz*,* som 1847 havde ydet den 1. hovedsætning sin værdifulde støtte, nu atter greb ind; ved hjælp af de to hovedsætninger fandt han nye sætninger, som har fået stor betydning.

Helmholtz gør opmærksom på, at det for at kende en kemisk proces ikke er nok at finde varmetoningen; de fleste kemiske processer er ledsagede af forandringer i tilstandsform og tæthed, og disse forandringer kan på to måder frembringe eller forbruge arbejde, dels nemlig i form af varme, dels i form af anden energi. Her må det Carnot-Clausius'ske princip træde til. Det er bekendt, at der gives kemiske processer, af sig selv forløbende, som frembringer kulde. For sådanne havde man tidligere ikke haft nogen tilfredsstillende forklaring; de betragtedes som processer, der gik *imod* affiniteten. »Der er ingen tvivl om, at navnlig i de tilfælde, hvor de mægtigere affinitetskræfter virker, falder den stærkere varmeudvikling sammen med den større affinitet, forsåvidt som denne lader sig erkende ved de kemiske forbindelsers fremkomst og spaltning. Men de to falder dog ikke i alle tilfælde sammen. Når vi nu betænker, at de kemiske kræfter ikke alene kan frembringe varme, men også andre energiformer, det sidste endog uden at der behøver at indtræde nogen tilsvarende temperaturændring i de samvirkende legemer, som f. ex. ved de galvaniske batteriers arbejdsydelser, så synes det mig utvivlsomt, at man også ved kemiske

* Die Thermodynamik chemischer Vorgänge. 1882—83. Ostwalds Klass. Nr. 124.

processer må skelne mellem den del af affinitetskræfterne, der frit kan forvandles til andre arbejdsformer, og den del, der kun kan vindes som varme. Jeg vil tillade mig at kalde disse to dele af energien *den frie* og *den bundne energi*. »Under forudsætning af den Clausius'ske lovs uindskrænkede gyldighed skulde det altså være værdierne af den frie energi, ikke af den ved varmeudvikling sig ytrende samlede energi, der afgør, i hvilken retning den kemiske affinitet kan blive virksom«.

96. Det var ved undersøgelse af galvaniske elementers elektromotoriske kraft, at Helmholtz kom ind på denne vej. Ligesom William Thomson havde han tidligere ment, at det arbejde, som strømmen fra et galvanisk element kan yde, var ækvivalent med den algebraiske sum af varmetoningerne ved de kemiske omsætninger, der foregår i elementet. Denne anskuelse var desuden bleven bekræftet ved Daniells element, hvis elektromotoriske kraft både ved beregning og ved måling fandtes at være 1,1 volt.

Edlund (1876) var den første, der experimentelt viste, at den elektriske energi og varmeenergien ikke altid var lige store. Undersøgelser af *Braun*, *Czapski* og af *Jahn* godtgjorde, at der var mange undtagelser. Ved at anvende Carnots princip bragte Helmholtz med eet slag klarhed i dette indviklede spørgsmål. Idet E betyder den elektromotoriske kraft, U den til de kemiske processer under udvikling af elektricitetsmængden 1 svarende varmetoning, T temperaturen, fandt Helmholtz følgende ligning for de reversible elementer

$$E = U + T \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (55)$$

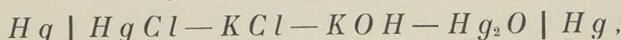
Her forudsættes, at E og U er angivne i samme enhed, hvilket lader sig gøre, da E er et udtryk for den energi, som frembringes, når enhed af elektricitet går igennem elementet.

Det ses, at hvis den elektromotoriske kraft er uafhængig af temperaturen ($\frac{dE}{dT} = 0$), vil E være lig U , det vil sige at den kemiske energi U netop medgår til at vedligeholde strømmen; elementet vil da arbejde uden temperatur-

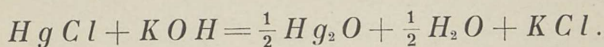
ændring. Dersom $\frac{dE}{dT} > 0$, vil E være større end U , hvorefter følger, at elementet vil afkøles, medens strømmen går, og altså yde en del af arbejdet på bekostning af sin egen varme eller af den varme, som det tager fra omgivelserne. Hvis endelig $\frac{dE}{dT} < 0$, får man E mindre end U , hvorefter følger, at elementet opvarmes under brugen og afgiver varme til omgivelserne. At den ældre anskuelse gjaldt for Daniells element, hænger altså sammen med, at dets elektromotoriske kraft temmelig nøje er uafhængig af temperaturen.

At et element er reversibelt vil sige, at hvis man sender en vis elektricitetsmængde igennem elementet, først i den ene retning, derefter i den modsatte, da vil det atter befinde sig i den oprindelige tilstand. Ethvert reversibelt element kan anvendes som akkumulator, og omvendt må en god akkumulator være reversibel.

Meget interessant er et af Bugarszky* konstrueret element med sammensætningen



hvor strømmen fremkommer ved omsætningen



Denne proces foregår under varmeabsorption; man har funden $E = 7566$ kal., $U = -3280$ kal., $\frac{dE}{dT}$ må altså være temmelig stor. Vi har her en endoterm proces, som kan yde et elektrisk arbejde, atter et eksempel på, at en af sig selv foreløbende endoterm reaktion har fri energi.

97. Helmholtz undersøger nøjere de nye funktioner. Han tænker sig et vilkårligt system af legemer, der alle har samme temperatur T ; systemets indre energi kaldes U . Systemets tilstand afhænger af T og af et vist antal uafhængige parametre p_a . Tilfører man systemet varmemængden dQ , får man ved hjælp af 1. hovedsætning

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_a \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right) dp_a \right] \dots \dots (56)$$

* Nernst: Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 690.

$P_a dp_a$ er det arbejde, som kan vindes ved ændringen dp_a og som enten kan overføres til omgivelserne eller forvandles til kinetisk energi indenfor systemet. Det simpleste tilfælde fås, når den eneste uafhængig variable foruden temperaturen er rumfanget og dette forandrer sig under konstant tryk; man får da

$$dQ = dU + p dv.$$

Helmholtz indfører funktionen

$$F = U - TS \dots \dots \dots (57)$$

F er ligesom U og S en entydig funktion af T og størrelserne p_a ; da U og S hver især indeholder en additiv konstant, må F også have denne egenskab. Vi kan for alle tre størrelses vedkommende gå ud fra en vis normaltilstand og betragte dem som overskud over de dertil svarende værdier

Det vises, at $P_a = -\frac{\partial F}{\partial p_a}$, hvoraf følger, at ved alle isoterme processer er F systemets potentielle energi; det er da naturligt at kalde F den frie energi, medens $TS = U - F$ kaldes den bundne energi; U er altså den totale energi.

Ved differentiation af (57) fås

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T},$$

men man har

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}^*,$$

så at man får

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \dots \dots \dots (58)$$

som tilligemed (57) giver

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \dots \dots \dots (59)$$

De to sidste ligninger udtrykker funktionerne S og U ved F og differentialkvotienten af F .

* Denne relation finder man let, dersom $dQ = dU + p dv$, ved at sammenholde ligningerne $dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial v} dv$ og $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{1}{T} p dv$. Relationen gælder dog i alle tilfælde (Ostw. Klass. Nr. 124, S. 26).

Ved simple ændringer fås

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \text{og} \quad \frac{\partial S}{\partial T} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

eller

$$\frac{\partial U}{\partial T} = - T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

Da $\frac{\partial U}{\partial T}$, som er systemets varmekapacitet ved konstante parametre, er en positiv størrelse, ses det at $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ må være negativ. Helmholtz viser, at F ved det absolute nulpunkt har en endelig værdi, samt at $\frac{\partial F}{\partial T}$ ved $T=0$ bliver uendelig stor, medmindre $\frac{\partial U}{\partial T}$ bliver uendelig lille. Derimod vil produktet TS blive nul ved $T=0$, selv om $\frac{\partial U}{\partial T}$ er endelig.

Idet reversibilitet er forudsat, har man $dQ = T dS$; er temperaturen konstant, fås $dQ = d(TS)$. Ved at gå ud fra en vis normalttilstand får man altså $Q = TS$. Heraf ses, at den bundne energi TS er den varmemængde, som man ved temperaturen T må tilføre legemet for at forøge dets entropi med S .

98. Helmholtz indfører ved denne lejlighed begreberne *ordnet* og *uordnet bevægelse*. Den »levende kraft«, som vi træffer i mekaniken, kan kaldes *ordnet bevægelse*, idet bevægede massedele, der ligger nær hverandre, har samme eller omtrent samme hastigheder. Ved *uordnet bevægelse* forstår man en sådan, hvor en massedels bevægelse ikke har nogen lighed med sine naboers. Idet varmen antages at høre til den sidste slags, forstår man at det kun tildels er muligt at forvandle varme til arbejde, og man kan betragte entropien som et mål for uordenen.

Det vises endelig, at ved alle isoterme forandringer ydes arbejde kun på bekostning af den frie energi, medens den bundne energi ændrer sig på bekostning af den tilførte eller afgivne varme.

Ved alle adiabatisk forandringer ydes arbejde på bekostning af både den frie og den bundne energi.

I alle andre tilfælde kan man opfatte sagen således, at alt

ydre arbejde ydes på bekostning af den frie energi, medens ethvert varmetab sker på den bundne energis bekostning, og endelig ved enhver temperaturstigning i systemet går fri energi over til bunden energi.

Det sidste kan ved irreversible processer også ske derved, at fri energi forvandles til levende kraft og denne ved gnidning eller på lignende måde delvis eller helt bliver til varme.

Et eksempel vil kunne oplyse ovenstående. En luftmasse er sammentrykket i en cylinder. Hvis nu luften udvider sig *isotermt* og samtidig udfører et arbejde, vil U være uforandret, eftersom en luftarts totale energi ikke afhænger af rumfanget. Derimod vil luftens entropi voxe på grund af rumfangets forøgelse, altså bliver leddet TS større, F ligeså meget mindre (se (57)). Hvis man omvendt sammentrykker en luftmasse *isotermt*, formindsker man dens entropi, altså også leddet TS ; da U bliver uforandret, forøges F i samme grad.

Lader man luftmassen udvide sig *adiabatisk* og samtidig udføre et arbejde, vil den tære både paa sin frie og sin bundne energi; totalenergien $U = F + TS$ vil da selvfølgelig aftage.

99. *Nernst* anvender i sin »Theoretische Chemie« hyppigt en relation af samme udseende og lignende indhold som *Helmholtz'* lign. (59), nemlig

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots (60)$$

hvor A er et det maximale arbejde, som en isotherm proces ved temperaturen T kan yde, altså lig formindskelsen i fri energi, U den samtidige formindskelse i systemets totalenergi.

Julius Thomsen målte som bekendt størrelsen U ved en mængde kemiske processer. *J. N. Brønsted* har foretaget en række af undersøgelser med reversible elementer; ved at måle den elektromotoriske kraft finder man A , som er det maximale arbejde, den strømfrembringende reaktion kan yde, altså lig affiniteten. Elementets elektromotoriske kraft E er nemlig et mål for den energi, der udvikles, når elementet afgiver elektricitetsmængden 1. Kun når de forskellige modstande er uendelig små, kan denne energi fuldstændig blive til arbejde; den er alt-

så lig det maximale arbejde A . Göres disse målinger ved forskellige temperaturer, kan man beregne $\frac{dA}{dT}$ og derefter finde U ved hjælp af (60). Der har vist sig god overensstemmelse mellem de således beregnede værdier af U og de experimentelt fundne. A er snart større, snart mindre end U ; A kan være positiv, medens U er negativ.

Det er bekendt, at diffusion er en frivillig proces. Overalt hvor der foregår diffusion, er der altså mulighed for arbejde (f. ex. osmotisk arbejde). Ved dannelsen af en kemisk forbindelse foregår der en blanding* af uensartede atomer; da en kemisk omsætning således er ledsaget af diffusion, forstår man at det arbejde, der kan vindes ved processen, kan være større end den ved de kemiske kræfter vundne energi. —

Hvis man danner et »Groves gaselement« af platinelektroder, som er omgivne af brint** under forskelligt tryk, får man en vis elektromotorisk kraft i overensstemmelse med, at to luftmasser med trykforskel kan udføre et arbejde. Systemet har fri energi.

Temperaturens indflydelse på ligevægtskonstanten.

100. Et meget vigtigt spørgsmål indenfor termodynamikken er det, hvorvidt den kemiske ligevægt afhænger af temperaturen. Massevirkningsloven i dens almindelige form

$$\frac{c_1'^{n_1} \cdot c_2'^{n_2} \cdot \dots \dots \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots \dots \dots} = K$$

indeholder intet herom, idet den er udledet under forudsætning af konstant temperatur. Ligevægtskonstanten K 's afhængighed af temperaturen er funden af *van't Hoff* for homogene og hetero-

* Wied. Ann. 22; 36; 1884.

** Gibbs: Thermodynamische Studien. Overs. af Ostwald. S. 398.
Brönsted: Grundrids af den fysiske Kemi, S. 159.

gene systemer af luftarter og fortyndede opløsninger og er udtrykt ved formlen

$$\frac{d \log K}{dT} = -\frac{r}{RT^2} \dots \dots \dots (61)$$

idet r betyder varmetoningen ved temperaturen T og under konstant rumfang. R er luftkonstanten.

Dersom processen er endoterm, er r negativ, og man ser da, at K vil voxe med temperaturen. Da K er produktet af slutningskoncentrationerne divideret med produktet af begyndelseskoncentrationerne, ses det at en temperaturstigning vil få processen til at gå fra venstre til højre i den sædvanlige reaktionsligning, altså i den retning, der kræver varmeforbrug. En temperatursænkning vil få processen til at gå i den retning, der giver varmeudvikling.

Dette princip kaldes af van't Hoff* *den bevægelige ligevægts princip*. Det lader os forudse, at systemer, hvis dannelse giver varmeudvikling, må være fremherskende ved lave temperaturer. Da jordoverfladens temperatur eller stuetemperaturen, ved hvilken de fleste iagttagelser gøres, er forholdsvis lav, kan man vente, at det største antal af ligevægtstilstande under almindelige temperaturforhold ligger i retning af de systemer, der dannes under varmeudvikling, og at følgelig størstedelen af de omsetninger, der foregår under de sædvanlige forsøgsomstændigheder, ledsages af varmeudvikling. Ved ganske lignende overvejelser kan man indse, at ved meget høje temperaturer vil de fleste kemiske ligevægtstilstande forskydes i retning af de systemer, der dannes under varmeabsorption, og at derfor flertallet af de forvandlinger, der fuldbyrdes under disse omstændigheder, ledsages af varmeabsorption.

101. Den bevægelige ligevægts princip er frit for alle indskrænkende hypoteser (smlgn. Berthelots teori om »det største arbejde«), og det stiller fysiske og kemiske fænomener på lige fod. Det kommer derved til at omfatte samtlige ligevægtsfænomener.

* Van't Hoff: Études de dynamique chimique. Bearb. af Ernst Cohen: Studien zur chemischen Dynamik, S. 223—235.

Betragter man r som konstant, kan man integrere lign. (61) og får

$$\log K = \frac{r}{RT} + C,$$

hvor C er en integrationskonstant.

Dersom K ved temperaturerne T_1 og T_2 har værdierne K_1 og K_2 , fås

$$\log K_1 = \frac{r}{RT_1} + C$$

og
$$\log K_2 = \frac{r}{RT_2} + C$$

hvoraf
$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Denne ligning kan tjene til at finde varmetoningen, dersom man kender de andre størrelser; hvis T_1 og T_2 ikke er meget forskellige, vil den fundne værdi være varmetoningen ved temperaturen $\frac{T_1 + T_2}{2}$.

I almindelighed er r afhængig af temperaturen og kan i visse tilfælde med voxende temperatur skifte fortegn*.

Kemisk ligevægt i luftblandinger og fortyndede opløsninger.

102. Vi vil tænke os en luftblanding, hvor der foregår en kemisk omsætning, f. ex. en dissociation. Antallet af gram-molekyler af de enkelte luftarter er n_1, n_2, n_3, \dots . Ved den kemiske proces forandres de forskellige molekylers antal med dn_1, dn_2, dn_3, \dots , og vi kan da sætte

$$dn_1 : dn_2 : dn_3 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \dots$$

hvor $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ er antallene af de molekyler, som om-

* J. J. van Laar: Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, S. 80.

sættes ved den kemiske ændring, altså simple hele tal, positive eller negative, eftersom vedkommende molekylart opstår eller forsvinder ved omsætningen. Lad os f. ex. tænke på et system, der består af $n_1 HJ + n_2 J_2 + n_3 H_2$, og antage at ændringen består i, at to molekyler HJ spaltes i et molekyl J_2 og et molekyl H_2 ;

man har da $\nu_1 = -2, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1$.

For processen $2 H_2 O \longrightarrow 2 H_2 + O_2$

får man $\nu_1 = -2, \nu_2 = 2, \nu_3 = 1$ o. s. v.

Idet man ved koncentrationerne forstår forholdene

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots} = c_1, \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots} = c_2, \dots$$

finder man, at følgende interessante ligning gælder i ligevægts-tilstanden:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = a e^{-\frac{b}{T} \left(\frac{T}{p}\right)^\nu} \cdot T^c \dots \quad (61 a)$$

hvor a, b og c er konstanter, som afhænger af luftarternes beskaffenhed, e grundtallet for de naturlige logaritmer, $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \dots$, T den absolute temperatur og p trykket.

Størrelsen c er lig $\frac{\nu_1 c_{v_1} + \nu_2 c_{v_2} + \dots}{R}$, hvor $c_{v_1}, c_{v_2} \dots$

er varmfylderne ved konstant rumfang, R luftkonstanten. Produktet cR er altså lig den forandring, der foregår med summen af samtlige stoffers molekylvarmer. I mange tilfælde er summen af molekylvarmerne lig summen af atomvarmerne, så at man får $c = 0$, og ligningen bliver lidt simplere:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = a e^{-\frac{b}{T} \left(\frac{T}{p}\right)^\nu} \dots \quad (61 b)$$

Dersom antallet af molekyler er det samme før og efter omsætningen, har man $\nu = 0$, altså $\left(\frac{T}{p}\right)^\nu = 1$. Det ses, at trykket da er uden indflydelse på ligevægten.

Af formelen ses endvidere, at ved endelig temperatur og tryk kan ingen af koncentrationerne nogensinde blive lig nul, hvoraf følger, at en dissociation aldrig kan blive fuldstændig, men heller ikke helt forsvinde. Vanddamp må altså ved enhver temperatur indeholde lidt knaldluft, omend i så ringe grad, at det ikke kan mærkes.

Lign. (61 a) er udledet af *Planck*; i en anden form findes den også hos *Gibbs*.

103. Kaldes luftarternes partialtryk p_1, p_2, \dots , medens hele trykket er p , har man

$$p_1 = c_1 p, \quad p_2 = c_2 p \dots \dots \dots$$

eller

$$c_1 = \frac{p_1}{p}, \quad c_2 = \frac{p_2}{p} \dots \dots \dots$$

Man får da af (61 b)

$$\left(\frac{p_1}{p}\right)^{v_1} \cdot \left(\frac{p_2}{p}\right)^{v_2} \dots \dots \dots = a e^{-\frac{b}{T}} \left(\frac{T}{p}\right)^v$$

hvoraf

$$p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \dots \dots \dots = a e^{-\frac{b}{T}} \cdot T^v$$

Konstant temperatur giver

$$p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \dots \dots \dots = \text{konstant},$$

hvilket i virkeligheden er samme ligning som (54) i § 85. Ligevægtskonstanten for et vilkårligt luftformigt system afhænger altså ikke af trykket. At man ikke kan se dette af (61 b), kommer af at koncentrationerne her ikke er udtrykte på samme måde som ved omtalen af massevirkningsloven.

104. *Planck* behandler også ligevægten i en fortyndet opløsning, d. v. s. et system hvor antallet af en bestemt slags molekyler (opløsningsmidlet) har stor overvægt over de øvrige tilstedeværende molekyllarter (de opløste stoffer). Opløsningen kan være fast, flydende eller luftformig.

Lad n_0 være antallet af opløsningsmidlets molekyler, n_1, n_2, \dots antallene af de opløste stoffers molekyler, Ligesom ovenfor sætter vi koncentrationerne

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad \text{o. s. v.}$$

$$\text{og} \quad dn_0 : dn_1 : dn_2 : \dots = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \dots$$

hvor $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \dots$ er simple hele tal, som let kan ses af den kemiske ligning, der udtrykker omsætningen. Planck finder da ligevægtsbetingelsen

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots = \log K \dots \quad (61 c)$$

hvor K er funktion af temperatur og tryk, eller

$$c_0^{\nu_0} \cdot c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdot \dots = K$$

altså en ligning af samme form som (61 b).

Planck undersøger dernæst et system, der består af forskellige faser, og forudsætter at hver fase er en luftblanding eller en fortyndet opløsning. Herhen hører også det tilfælde, at fasen kun indeholder een molekyllart, som f. ex. et kemisk homogent bundfald, udskilt af en flydende opløsning; i dette tilfælde er koncentrationerne af de opløste stoffer nul. Man kommer til en ganske lignende relation som før, nemlig

$$\Sigma (\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots) = \log K \dots \quad (62)$$

idet summationen strækker sig over alle faserne. K er en temmelig indviklet funktion af temperatur og tryk, men dens variation med disse størrelser kan udtrykkes ret simpelt. Planck finder

$$\frac{d \log K}{dT} = -\frac{r}{RT^2} \dots \quad (63)$$

og

$$\frac{d \log K}{dp} = -\frac{s}{RT} \dots \quad (64)$$

hvor r er varmetoningen og s den rumfangsforøgelse, som finder sted, når systemet undergår en forandring under konstant temperatur og tryk.

105. Ligning (63) har samme udseende som van't Hoff's lign. (61), som altså har vist sig at have en udstrakt gyldighed. Der er dog den forskel, at r hos van't Hoff betyder varmetoningen ved konstant rumfang, hos Planck varmetoningen ved konstant tryk. Af (64) ser man, at hvis en proces er ledsaget af en rumfangsforøgelse, vil K aftage, når trykket voxer; processen

vil altså gå tilbage, når trykket forøges. Omvendt når processen er ledsaget af en rumfangsformindskelse.

Går en reaktion for sig uden varmetoning, har temperaturen ingen indflydelse på ligevægten; medfører reaktionen ingen rumfangsændring, har trykket ingen indflydelse på ligevægten.

Da K for endelige værdier af temperatur og tryk har en endelig værdi, viser (62), at ingen af koncentrationerne kan blive absolut nul, eller alle forekommende molekyllarter må være tilstede i hver enkelt fase. I et bundfald af en vandig opløsning må der altså være vandmolekyler, i dampfasen over en saltopløsning må der være saltmolekyler; ligeledes må der ved berøring af faste legemer, som hører til systemet, indtræde en delvis opløsning af det ene i det andet. Man kan også heraf forstå, at en luftart, en vædske eller et fast legeme aldrig kan helt befries for de sidste spor af fremmede opløste stoffer.

At ligevægtskonstanten K afhænger af opløsningsmidlets natur, skal forbigås her.

De omtalte sætninger forudsætter endelige værdier af temperatur og tryk. Når temperaturen nærmer sig til det absolute nulpunkt, ser man af (63), at såfremt varmetoningen r vedbliver at være endelig, vil $\log K$ nærme sig til at blive positiv eller negativ uendelig, alt efter retningen af vedkommende reaktion, hvilket igen hænger sammen med fortegnene af tallene ν . Heraf følger, at ved det absolute nulpunkt forløber reaktionen i den ene eller anden retning indtil fuldstændig afslutning. Da nu de reaktioner, der er mulige ved meget lave temperaturer, i almindelighed er exoterne (r positiv), kan man ikke vente ved det absolute nulpunkt at træffe molekyllarter, der ved omdannelse kan give varmeudvikling, forudsat at systemet er i termodynamisk ligevægt.

106. Som eksempel på dissociation i en vædske vil vi tage vandets elektrolytiske dissociation $H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{H}O$. Ved hjælp af ligningerne i § 104 kan man finde dissociationens afhængighed af temperaturen.

Lad os antage, at vi i ligevægtstilstanden har $n_0 H_2O + n_1 \overset{+}{H} + n_2 \overset{-}{H}O$. Koncentrationerne bliver da

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_0 + n_1 + n_2}.$$

Endvidere har man

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 = dn_0 : dn_1 : dn_2$$

og
$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1.$$

Lign. (61 c) giver da

$$-\log c_0 + \log c_1 + \log c_2 = \log K$$

Men $c_1 = c_2$, og c_0 kan sættes lig 1, da dissociationen er meget ringe, og man får

$$2 \log c_1 = \log K$$

Ved Hjælp af (63) får man da

$$2 \frac{\log c_1}{dT} = -\frac{r}{RT^2} \dots \dots \dots (65)$$

hvor r er den varmemængde, der kræves for at spalte et molekyl vand i brint- og hydroxylioner. Denne varmemængde er med modsat fortegn lig den varmetoning, der viser sig, når en enbasisk stærk syre neutraliseres af en stærk base i fortyndet opløsning. Denne varmetoning er funden af *Jul. Thomsen*, senere af *Wörmann*, som fandt

$$r = 27857 - 48,5 T \text{ kal.}$$

Man får da ved (65)

$$\frac{d \log c_1}{dT} = \frac{1}{2 \cdot 1,985} \left(\frac{27857}{T^2} - \frac{48,5}{T} \right),$$

idet $R = 1,985$ kal.

Udtrykket stemmer godt overens med målinger af vandets ledningsevne, foretagne ved forskellige temperaturer af *Kohlrausch* og *Heydweiller*, *Noyes* samt *Lundén*.

Man kan regne, at dissociationsgraden for rent vand ved 18° er $14,4 \cdot 10^{-10}$, hvilket vil sige, at af en liter vand er kun $0,00144$ mg spaltet i ioner.

Le Chatelier-Brauns sætning.

106 a. De af *van't Hoff* og *Planck* fundne udtryk for ligevægtskonstantens afhængighed af temperatur og tryk kan betragtes som specielle tilfælde af et princip, der er opstillet af *Le Chatelier** 1884 og nærmere udviklet af *Braun*** 1888. Princippet kan udtrykkes således: *Dersom et system er i ligevægt og man giver en af ligevægtsfaktorerne en ændring, vil der i systemet foregå en forvandling, som stræber at give den betragtede faktor en ændring med modsat fortegn.* Det ses, at sætningen er en udvidelse af den *bevægelige ligevægts princip* af *van't Hoff* (§ 100), som *Le Chatelier* også henviser til.

Opvarmer man et system, vil der ske en forandring, hvorved varme forbruges. Afkøling vil fremkalde en forandring, der medfører varmeudvikling. Opløsnings- og dissociationsfænomener frembyder mange eksempler herpå.

Føroger man koncentrationen af et stof i en blanding, hvor kemisk omsætning er mulig, vil der foregå en proces, som søger at formindske stoffets koncentration. Omvendt, dersom man formindsker en af koncentrationerne. Dette stemmer med massevirkningsloven.

Strækker man en stang, vil den afkøles, i overensstemmelse med at en afkøling alene vilde gøre stangen kortere; sammentrykker man den, vil den opvarmes. Det gælder dog kun, hvis stoffet har positiv udvidelseskoefficient; er denne negativ, vil stoffet bære sig ad på modsat måde.

Hvis et galvanisk element opvarmes, hvorledes går det da med dets elektromotoriske kraft? Den voxer, dersom elementet afkøles under strømmens gang; den aftager, dersom det opvarmes.

Dersom et galvanisk element udsættes for trykforøgelse, vil dets elektromotoriske kraft også forandre sig. Den vil voxe,

* Comptes rendus 99; 786; 1884.

Le Chatelier: Les equilibres chimiques, p. 48.

** Wied. Ann. 33; 337; 1888. — Fys. Tidsskr. 7; 1; 1908.

dersom den kemiske proces, der giver strøm, medfører rumfangsformindskelse; den vil synke, dersom omsætningen er forbunden med rumfangsforøgelse.

Af disse eksempler ser man, at sætningen udtrykker en vis akkommodationsevne i naturen. Sætningen kan derfor være vejledende i mange tilfælde, hvor det kun drejer sig om den kvalitative side af sagen.

Planck.

107. At læse Plancks termodynamiske afhandlinger er som at indaande den rene, klare luft. Den termodynamiske litteratur findes meget spredt og vækker på grund af sit indhold ikke megen opsigt. Derved kan man forstå, at termodynamikens sætninger ofte er længe om at trænge igennem. Endnu 20—30 år efter massevirkningslovens fremkomst hørte man den ikke nævne; på lignende måde er det gået med flere andre love. Med sin dybe indsigt har Planck formået at bringe klarhed i mange termodynamiske spørgsmål og at åbne nye veje. Hans hovedværk på dette område »Vorlesungen über Thermodynamik« har fået stor betydning, navnlig ved hans undersøgelser af den 2. hovedsætning og de deraf udledede funktioner.

Planck* gør opmærksom på, at den 2. hovedsætning ofte fremstilles på den måde, at forvandling af arbejde til varme fuldstændig kan finde sted, forvandling af varme til arbejde derimod kun ufuldstændigt, idet hver gang en varmemængde forvandles til arbejde, må nødvendigvis en anden varmemængde tjene som kompensation, f. ex. ved at gå fra en højere til en lavere temperatur. Dette er jo rigtigt i visse tilfælde, men udgør dog ikke sagens kerne, hvad et simpelt eksempel viser. Udvider en fuldkommen luftart sig isotermt udførende et arbejde, kan man sige, at den fra varmekilden (f. ex. en stor vandmasse)

* Vorlesungen über Thermodynamik, S. 74.

til luftarten afgivne varme *fuldstændigt* forvandles til arbejde, uden at ellers nogen energiomsætning finder sted. Herimod lader intet sig indvende. Ligeså sikkert er det dog, at man ikke kan forvandle *ubegrænsede* varmemængder fuldstændigt til arbejde. Efter en vis udvidelse kan luften ikke arbejde mere; for atter at blive arbejdsdygtig må den sammentrykkes.

Den 2. hovedsætning finder efter Plancks opfattelse sit væsentligste udtryk i forskellen mellem reversible og irreversible processer. Reversible processer er ideale grænsetilfælde, som har stor teoretisk interesse. I virkeligheden er ethvert naturfænomen irreversibelt; man kan nemlig aldrig helt undgå gnidning, varmeledning eller andre irreversible ledsagere. Det er derfor ikke muligt at vende en proces fuldstændigt om, således at alle legemer, der har deltaget i processen, bringes tilbage i den oprindelige tilstand.

Da den 2. hovedsætning er et erfaringsresultat, må man, for i det hele at kunne tale om et bevis for den, lægge en erfaringssætning til grund, hvorfra den lader sig udlede. Planck stiller følgende sætning i spidsen: »Det er umuligt at konstruere en periodisk virkende maskine, som ikke har anden virkning end løftning af en byrde og afkøling af en varmebeholder«. Her fastslås umuligheden af et perpetuum mobile af 2. art. Udfra dette grundlag beviser Planck den 2. hovedsætning i den sædvanlige form, nemlig at enhver i naturen forekommende fysisk eller kemisk proces forløber således, at summen af entropierne hos alle de legemer, der deltager i processen, bliver forøget; i grænsetilfælde, nemlig for reversible processer, bliver summen uforandret.

Planck erkender, at hans bevis i virkeligheden har samme udgangspunkt som det, Clausius, Will. Thomson eller Maxwell har brugt; han har kun foretrukket ovenstående form på grund af dens iøjnefaldende betydning for tekniken.

De termodynamiske funktioner.

108. Et af de vigtigste afsnit i Plancks termodynamik er undersøgelsen af, i hvilken retning et vilkårligt fysisk-kemisk system vil forandre sig, samt af ligevægtsbetingelserne. Navnlig for kemiske processer har dette spørgsmål stor betydning.

Vi vil tænke os et system af legemer, homogent eller heterogent, alle med temperaturen T , og spørge om betingelserne for en eller anden forandrings indtræden. *Modtager* systemet udefra varmemængden* Q samt arbejdet A , giver den 1. hovedsætning

$$dU = Q + A \dots\dots\dots (66)$$

idet dU er tilvæksten i systemets indre energi.

Kaldes systemets entropi S og omgivelsernes entropi S_o , giver den 2. hovedsætning

$$dS_o + dS \geq 0 \dots\dots\dots (67)$$

Det øverste tegn gælder for irreversible processer, lighedstegnet for reversible. Omgivelserne kan være den atmosfæriske luft, vædsken i et kalorimeter, et kars vægge eller andre ting.

Forudsættes nu, at omgivelsernes mulige rumfangsforandringer foregår på reversibel måde, har man

$$dS_o = -\frac{Q}{T}$$

og ved hjælp af (66) og (67)

$$dS_o = -\frac{dU - A}{T}$$

og

$$dS - \frac{dU - A}{T} \geq 0 \dots\dots\dots (68)$$

* Vi anvender samme betegnelser og fortegn som Planck (f. ex. Q i stedet for dQ) af hensyn til dem der kunde ønske at fordybe sig i Plancks egen fremstilling i »Vorlesungen über Thermodynamik«.

$$\begin{aligned} \text{hvoraf} \quad & T dS - dU \geq A \\ \text{eller} \quad & dU - T dS \leq A \dots\dots\dots (69) \end{aligned}$$

Da udtrykket på venstre side i almindelighed ikke er et totalt differential af en bestemt størrelse, kan man i reglen ikke integrere denne relation, hvilket vil sige, at den 2. hovedsætning ikke kan give os noget almindeligt udtryk for systemets endelige tilstand, medmindre man kender sådanne ydre betingelser, der tillader en integration. Vi skal nu betragte de vigtigste tilfælde.

109. *Første tilfælde. Processen er adiabatisk.* Da er $Q = 0$ og ifølge (66) $dU = A$, så at (69) giver

$$dS \geq 0$$

det vil sige, at systemets entropi enten tiltager eller bliver uforandret. Heraf ses, at *en adiabatisk proces ikke behøver at være isentropisk*; den er det kun, når den tillige er reversibel. Udvider en luftart sig pludseligt uden varmetilførsel, har vi en adiabatisk, men ikke isentropisk proces.

Det ses at dersom både $Q = 0$ og $A = 0$, får man også $dS \geq 0$; i et isoleret system kan entropien altså aldrig aftage.

110. *Andet tilfælde. Processen er isoterm.* Når temperaturen holdes konstant, fås af (69)

$$\begin{aligned} d(U - TS) &\leq A \\ \text{eller} \quad dF &\leq A \end{aligned}$$

idet $U - TS =$ den frie energi F .

For en reversibel proces fås altså

$$\begin{aligned} dF &= A \\ \text{eller} \quad F_2 - F_1 &= \Sigma A \dots\dots\dots (70) \end{aligned}$$

idet systemet går fra tilstand 1 til tilstand 2. Hele det tilførte arbejde bliver til fri energi, eller hele det af systemet udførte arbejde er lig tabet i fri energi. Er $F_1 = F_2$, som f. ex. ved en kredsproces, er det ydre arbejde lig nul, hvad man jo også må vente af en isoterm kredsproces.

Ved at sammenholde ligningerne $dU=Q+A$ og $dF=A$ ser man, at den frie energi F står i samme relation til det ydre arbejde som totalenergien U til summen af det ydre arbejde og den tilførte varme.

Forløber den isoterme proces irreversibelt, fås

$$dF < A$$

eller

$$F_2 - F_1 < \Sigma A$$

det vil sige, at tilvæksten i fri energi er mindre end det fra omgivelserne tilførte arbejde, eller tabet i fri energi større end det af systemet udførte arbejde. En irreversibel proces kan altså aldrig give så meget arbejde som en reversibel ved den samme tilstandsændring.

111. Dersom en isotherm proces foregår med forsvindende lille arbejdsydelse, som tilfældet er med de fleste kemiske processer, kan man sætte $\Sigma A = 0$ og får da, idet processen er irreversibel

$$F_2 - F_1 < 0$$

det vil sige, at den frie energi aftager. Denne formindskelse kan man benytte som mål for de kemiske kræfters arbejde (affinitet); ved at udtænke en reversibel vej, ad hvilken processen kan foregå, er man i stand til at finde dens størrelse.

Hvis man f. ex. isotermt fortynder en vandig saltopløsning, foregår der på grund af diffusionen en irreversibel proces. Den fortyndede opløsnings frie energi er da mindre end summen af vandets og den ikke fortyndede opløsnings frie energi, uafhængigt af om totalenergien tiltager eller aftager. Tabet i fri energi kan man måle ved at udføre fortyndingsprocessen ad reversibel, isotherm vej.

Som et andet eksempel nævner Planck en knaldluftmængde, som antændes ved en elektrisk gnist. Selve gnisten har kun betydning som udløsende faktor, idet dens energi er forsvindende i sammenligning med de andre forekommende energier. Det arbejde, som de kemiske kræfter udfører, måles ved det arbejde, som man kunde vinde ved kemisk forening af brint og ilt, når dette skete på reversibel måde.

Dersom man lader to luftarter blande sig isotermt og ved

konstant tryk, vil den frie energi også aftage. Det arbejde, som kan vindes ved blandingen, er beregnet af *Rayleigh**.

Ved hjælp af de nye relationer vil vi nu finde dette arbejdes størrelse. For systemet af de to luftarter har man for blandingen $F_1 = U - TS_1$, efter blandingen $F_2 = U - TS_2$, idet processen er isotherm og den indre energi U ikke forandres. Det maximale arbejde bliver da lig

$$F_1 - F_2 = T(S_2 - S_1).$$

Ifølge § 54 er $S_2 - S_1 = -n_1 R \log c_1 - n_2 R \log c_2$, hvilket efter § 53 er lig $n_1 R \log \frac{p}{p_1} + n_2 R \log \frac{p}{p_2}$, hvor n_1 er antallet af molekyler i den ene luftart, n_2 antallet af molekyler i den anden, p_1 og p_2 luftarternes partialtryk i blandingen, p blandingens tryk. Ved hjælp af Mariottes lov får man da

$$S_2 - S_1 = n_1 R \log \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 R \log \frac{v_1 + v_2}{v_2},$$

hvor v_1 og v_2 er luftarternes rumfang før blandingen, $v_1 + v_2$ blandingens rumfang. Vi får da tilsidst

$$F_1 - F_2 = n_1 R T \log \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 R T \log \frac{v_1 + v_2}{v_2},$$

hvilket stemmer med det af *Rayleigh* fundne.

112. Af udtrykket for den frie energi $F = U - TS$ kan man drage en meget vigtig slutning. Ved kemiske processer er det ofte således, at ændringen af det første led U har stor overvægt i forhold til ændringen af det andet led TS . Derfor kan man ofte i stedet for formindskelsen af F sætte formindskelsen af U , det vil sige, at man betragter varmetoningen som et mål for det kemiske arbejde, og man kan *for så vidt* opstille den sætning, at kemiske processer, der forløber uden ydre arbejde, går i retning af størst varmeudvikling (*Berthelots princip*). Der gives imidlertid tilfælde, hvor det andet led TS bliver stort, dets ændring ligeledes, så at man ikke kan se bort derfra. Dette kan ske på to måder, enten ved at T er stor, det vil sige,

* *Phil. Mag.* 49; 311; 1875.

at processen foregår ved høj temperatur, eller ved at S er stor, hvilket er tilfældet med luftarter og fortyndede opløsninger. Dersom nu tilvæksten af TS er forholdsvis stor, vil forandringen i U ikke have meget at betyde. Den frie energi kan da godt aftage, processen altså forløbe frivilligt, selv om U tiltager, hvilket jo vil sige, at processen er endoterm. Man forstår nu, at det navnlig er ved de høje temperaturer eller i luftarter og fortyndede opløsninger, at man møder de endoterme processer. Ved det absolute nulpunkt må alle kemiske processer antages at være exoterme.

113. Planck gör opmærksom på, at de nævnte sætninger angående den frie energi kun gælder for isoterme processer. For at se, hvorledes det går med den frie energi i andre tilfælde, må man differentiere udtrykket $F=U-TS$:

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Ved at benytte (69) får man

$$dF \leq A - SdT \dots \dots \dots (71)$$

Man ser, at med foranderlig temperatur bliver forbindelsen mellem det ydre arbejde og den frie energi mere indviklet. Er processen reversibel, fås

$$dF = A - SdT.$$

Nu har man den bundne energi $B=TS$, hvoraf

$$dB = TdS + SdT$$

eller

$$dB = Q + SdT$$

Dette udtryk viser, at den bundne energi dels voxer på bekostning af den tilførte varme Q , dels med størrelsen SdT , som tages fra den frie energi (smlgn. § 98).

114. *En luftarts frie energi* kan nu let findes. Man har for masseenheden af en luftart

$$U = c_v T + \text{konstant}$$

$$\text{og} \quad S = c_v \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{konstant}$$

hvoraf

$$F = c_v T (\text{konst.} - \log T) - \frac{RT}{m} \log v + \text{konst.} \dots (72)$$

For en *isoterm* ændring af luftarten haves ifølge § 110

$$dF \leq A,$$

som tilligemed (72) og ligningen $p v = \frac{RT}{m}$ giver

$$dF = -\frac{RT}{m} \cdot \frac{dv}{v} = -p dv \leq A.$$

Er forandringen reversibel, fås $A = -p dv$. Ved en irreversibel forandring gælder $A > -p dv$; dette betyder, at sammentrykningsarbejdet er større, eller udvidelsesarbejdet mindre end det arbejde, som man vilde forbruge eller vinde ved en reversibel rumfangsforandring.

115. *Tredje tilfælde. Processen er isoterm og isobar.*

Når foruden temperaturen også trykket er konstant, bliver det systemet tilførte arbejde

$$A = -p dv$$

Lign. (68) giver da

$$dS - \frac{dU + p dv}{T} \geq 0$$

eller det totale differential

$$d\left(S - \frac{U + p v}{T}\right) \geq 0 \dots \dots \dots (73)$$

Heraf ses, at funktionen $\phi = S - \frac{U + p v}{T}$ må tiltage; kun i grænsetilfælde, ved reversible forandringer, bliver den konstant.

(73) kan også skrives

$$d(TS - U - p v) \geq 0$$

eller $d(U - TS + p v) \leq 0 \dots \dots \dots (74)$

Funktionen $U - TS + p v$ kaldes *det termodynamiske potential*, og man ser, at denne funktion ved enhver isoterm-isobar proces må aftage, i grænsetilfælde blive konstant.

Ligevægtsbetingelser.

116. I et vilkårligt fysisk-kemisk system* kan ingen forandring indtræde, når den til en forandring nødvendige betingelse ikke kan opfyldes. For enhver virkelig indtrædende forandring gælder ifølge (68)

$$dS - \frac{dU - A}{T} > 0.$$

Lighedstegnet vilde nemlig svare til de ideale grænsetilfælde, som ikke forekommer i naturen. Altså må der være ligevægt, dersom ved enhver tilstandsforandring, der stemmer med systemets givne betingelser

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} \leq 0$$

Medens tegnet d svarer til den virkelige ændring, betyder δ en vilkårlig, virtuel, uendelig lille forandring. I de fleste tilfælde, som behandles her, er det således, at dersom en vis virtuel ændring stemmer med betingelserne, gælder det samme for den ændring, der fremkommer ved, at alle variationerne skifter fortegn. Heraf følger, at ligevægt i alle retninger kun er sikret, når for enhver ændring

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} = 0. \dots \dots \dots (75)$$

Denne betingelse er tilstrækkelig, men dog ikke nødvendig i alle tilfælde. Det hænder ikke sjældent, at termodynamisk ligevægt består, uden at (75) er opfyldt, det vil sige at en forandring udebliver, uagtet den både vilde tilfredsstille systemets givne betingelser og stemme overens med den 2. hovedsætning. Man må da antage, at en vis molekylær træghed eller »passiv modstand« gör sig gældende. Som eksempler kan nævnes en underafkølet vædske, overmættet damp, overmættet opløsning, et eksplosivt stof o. s. v. Vi skal nu betragte de vigtigste til-

* Planch: Vorlesungen über Thermodynamik, S. 107 ff.

fælde, hvor der er stadig ligevægt; den pågældende funktions art vil umiddelbart vise, om der er tale om maximum eller minimum.

116. *Første tilfælde.* Systemet er udelukket fra enhver varmeomsætning med omgivelserne. Man har da $Q=0$ samt $\delta U = A$, eftersom $\delta U = Q + A$. Ligning (64) giver da

$$\delta S = 0 \dots\dots\dots (76)$$

det vil sige, at ligevægtstilstanden udmærker sig ved maximum af entropi. Hvis der gives flere tilstande, hvor entropien er maximum, må der være mere end een ligevægtstilstand. Dersom nu entropien i den ene af disse tilstande er større end i nogen af de andre, må denne tilstand betyde absolut stadig ligevægt; enhver forandring udfra denne er umulig.

Dersom man foruden $Q=0$ også har $\delta U = A = 0$, er systemet fuldstændig isoleret, og man får samme ligevægtsbetingelse $\delta S = 0$.

117. *Andet tilfælde.* Temperaturen holdes konstant. Man kan da skrive (75) således:

$$\delta(TS - U) + A = 0,$$

men da $U - TS = F$, fås

$$-\delta F = -A \dots\dots\dots (77)$$

det vil sige, at ligevægtstilstanden udmærker sig ved, at den frie energi ikke kan aftage, uden at systemet udfører et arbejde, som er ækvivalent med den frie energis ændring.

Dersom det ydre arbejde er forsvindende som ved mangfoldige kemiske processer, så er $A = 0$, og man får

$$\delta F = 0 \dots\dots\dots (78)$$

I et system, hvor temperaturen er konstant, og det ydre arbejde er nul, vil der altså være ligevægt, når den frie energi har sit minimum. Gives der flere tilstande med minimum af fri energi, kan det være, at en enkelt tilstand udmærker sig ved absolut minimum; her vil altså være absolut stadig ligevægt.

I overensstemmelse hermed ser man undertiden, at et fy-

sisk-kemisk system, som forlader en ubeständig tilstand, ikke vælger den stadigste tilstand, men foretrækker en nærmere liggende, relativt stadig tilstand*, hvorfra det spontant eller ved ydre indvirkning kan foretage det næste skridt. Som eksempler kan nævnes, at fosfor og svovl kan udskille sig i flydende tilstand af opløsninger ved temperaturer, der ligger langt under størkningspunktet, ligeledes at et legeme i dampform ved afkøling kan gå over i flydende tilstand, skönt temperaturen er under smeltepunktet.

118. *Tredje tilfælde.* Temperaturen og trykket er konstante. Man har da

$$A = -p \delta v$$

og ved hjælp af (75)

$$\delta \left(S - \frac{U + p v}{T} \right) = 0$$

$$\text{eller} \quad \delta \Phi = 0 \dots \dots \dots (79)$$

Denne ligning kan også skrives

$$\delta (U - T S + p v) = 0$$

$$\text{eller} \quad \delta Z = 0 \dots \dots \dots (80)$$

hvor Z er det termodynamiske potential. I ligevægtstilstanden vil altså funktionen Φ have sit maximum, det termodynamiske potential sit minimum.

119. Ved et enkelt eksempel vil vi oplyse betydningen af de nævnte funktioner.

Lad os betragte et system, der består af noget salt og et kar med vand, det hele ved temperaturen T ligesom omgivelserne. Saltet bringes ned i vandet og karret lukkes. Dersom nu karret er varmeisolerende, vil der være ligevægt inde i karret, når entropien har nået sit maximum; temperaturen vil da være sunken til et bestemt punkt, og en vis mængde salt være opløst, med mindre der er vand nok til at opløse det hele.

Antages derimod, at karret er varmeledende, samt at det ydre arbejde er forsvindende lille (karret kan i dette tilfælde

* Zeitschr. f. physikal. Chemie 84; 385; 1913.

godt være åbent), vil processen være isotherm, idet omgivelserne, f. ex. en stue, forudsættes at have konstant temperatur. Der vil da være ligevægt, når den frie energi er bleven minimum.

Hvis vi tager systemets rumfangsforandringer med i betragtning og lader processen være både isotherm og isobar, vil der være ligevægt, når det termodynamiske potential er bleven minimum.

Dersom vi regner stuen med til systemet, kan dette betragtes som udelukket fra al energiomsætning med omverdenen; vi kan da i alle tilfælde sige, at der vil være ligevægt, når systemets entropi er bleven maximum.

Gibbs.

120. Vi har set, at termodynamiken kan nå til vigtige resultater uden hjælp af mekaniske hypoteser. Dette viser sig allertydligst i *Gibbs'* berømte afhandling »On the equilibrium of heterogeneous substances«, som fremkom 1876—78. Her er nedlagt en skat af nye tanker, men det har taget lang tid at hæve skatten, dels fordi afhandlingen kom frem i et lidet kendt tidskrift*, dels fordi fremstillingen er meget abstrakt og fattig på eksempler. Adskillige af Gibbs' resultater var i mange år ganske ukendte og er senere fundne påny af andre forskere ad andre veje. *Ostwald* oversatte værket 1891 under navn af »*Thermodynamische Studien*«; 1897 kom *Bancroft: The Phase Rule*, en udførlig fremstilling af den interessante *faseregel*. Ellers har hollandske forskere (van der Waals, Schreinemakers, Roozeboom og van Laar) hovedæren af at have givet Gibbs' tanker udbredelse. *Roozeboom* har gjort et stort arbejde på dette område og vist fasereglens rækkevidde i sit værk »*Heterogene Gleichgewichte*«, som han ikke nåede at få fuldført. *Planck* giver i sin *Thermodynamik* en klar oversigt over fasereglen.

* Trans. of the Connecticut Academy.

og adskillige mindre afhandlinger om samme emne er fremkomne i årenes løb.

I et par afhandlinger af 1873 indfører Gibbs nye grafiske fremstillingsmåder, hvoraf kun en enkelt skal nævnes her, nemlig entropi-temperatur-diagrammet. Den Carnotske kredsproces fremstilles sædvanligvis i rumfang-tryk-diagrammet (fig. 10). Nu vil vi vælge et koordinatsystem, hvor entropien er abscisse, temperaturen ordinat. For en uendelig lille del af en reversibel proces har man $dQ = T dS$; dersom AB fremstiller sammenhængen mellem S og T , vil den skraverede strimmels areal være lig dQ . Da Carnots

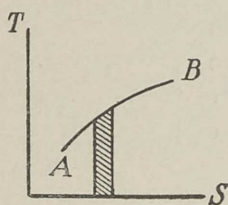


Fig. 10.

kredsproces består af to isotermer og to isentroper, vil den i dette system fremstilles ved rektanglet $MNOP$ (fig. 11). Figuren viser umiddelbart, at en hvilken-somhelst anden kredsproces mellem de samme grænser for entropi og temperatur vil yde mindre arbejde, idet den dertil svarende lukkede kurves areal vil omslutte et mindre areal end rektanglet.

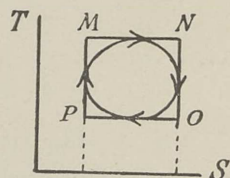


Fig. 11.

121. Den største del af Gibbs' værk handler om ligevægt i heterogene stoffer. Ligevægtsbetingelsen for et system, der er isoleret fra alle ydre påvirkninger, kan udtrykkes på to måder.

1. Den nødvendige og tilstrækkelige betingelse for ligevægt i et isoleret system er, at for alle mulige ændringer i systemets tilstand, ved hvilke energien bliver uforandret, er entropiens ændring nul eller negativ.
2. For ligevægt i et isoleret system er det nødvendigt og tilstrækkeligt, at for alle mulige ændringer i systemets tilstand, ved hvilke entropien bliver uforandret, er energiens ændring nul eller positiv.

Den første ligevægtsbetingelse kan skrives

$$(\delta S)_U \leq 0 \dots\dots\dots (81)$$

Den anden $(\delta U)_S \geq 0 \dots\dots\dots (82)$

S betyder systemets entropi, U dets energi.

Det bevises, at de to sætninger er ensgyldige. — Vi vil nu tænke os en stofmængde indesluttet i et stift og ubevægeligt hylster, som er uigennemtrængeligt og uangribeligt for ethvert af de indesluttede stoffer og er en fuldkommen isolator for varme. Vi vil antage, at elektriske og magnetiske virkninger er udelukkede, tyngdekraftens indflydelse ligeledes; dersom systemet består af heterogene dele, vil vi antage, at de ændringer i energi og entropi, som hidrører fra skillefladerne mellem de heterogene masser, er forsvindende; vi vil med andre ord udelukke hårrørsvirkninger. Ved *en fase* skal forstås en homogen del, der ad rent mekanisk vej kan fjernes fra de øvrige masser. Er der faste masser tilstede, antages trykket indenfor disse at være ens i alle retninger.

122. Vi vil først betragte energien i en homogen del af den givne masse. Ved homogen forstås fuldstændig ensartet i de mindste iagttagelige dele, både i kemisk og i fysisk henseende; stoffet behøver ikke at bestå af lutter ens molekyler; det gør heller ikke noget, om molekylerne i løbet af en tilstandsændring undergår forandringer, som f. ex. når en damp dissocieres ved opvarming eller når en forbindelse ioniseres. Det kommer an på, om den homogene tilstand er entydig bestemt ved temperatur og rumfang.

Med de sædvanlige betegnelser får vi for den homogene masse

$$dU = T dS - p dV \dots\dots\dots (83)$$

$T dS$ er altså den af massen reversiblt optagne varme, $p dV$ det af massen udførte arbejde.

Tænk vi os nu, at den betragtede masse består af forskellige stoffer, og at deres mængder forandrer sig, så må disse ændringer også have indflydelse på energien, og vi får da

$$dU = T dS - p dV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots \mu_n dm_n \dots (84)$$

hvor m_1, m_2, \dots, m_n er de forskellige bestanddeles masser,

og $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_n$ differentialkvotienterne af U med hensyn til $m_1, m_2 \dots m_n$.

De stoffer, hvoraf vi tænker os massen sammensat, må være bestemte således, at differentialerne $dm_1, dm_2 \dots dm_n$ er uafhængige. Det kan være, at lign. (84) må indeholde led, der svarer til bestanddele, som oprindeligt ikke er tilstede i den betragtede homogene masse, men som findes i andre dele af den givne masse.

Antallet af de uafhængige bestanddele må vælges så bekvemt som muligt og uafhængigt af alle teorier angående materiens beskaffenhed; det kan i visse tilfælde være større, i andre tilfælde mindre end antallet af de tilstedeværende grundstoffer.

Et stof kaldes en *virkelig bestanddel*, når mængden af dette stof i den betragtede masse både kan forøges og formindskes; et stof kaldes en *mulig bestanddel*, når det kan optages af den betragtede homogene masse, men ikke tages bort derfra.

123. Vi vil nu antage, at den hele masse er delt i flere homogene dele, samt at bestanddelene er de samme for hver del, og at hvert stof er en virkelig bestanddel.

For at skelne mellem de forskellige homogene dele eller faser, anvender vi mærker og får da ifølge (82) som ligevægtsbetingelse for hele systemet

$$\delta U' + \delta U'' + \dots \geq 0 \dots \dots \dots (85)$$

for alle forandringer, som ikke strider mod betingelsesligningerne. Disse må udtrykke, at den samlede entropi forbliver konstant, ligeså det samlede rumfang og den samlede mængde af hvert enkelt stof. Det kræves da, at

$$\begin{aligned} T' \delta S' - p' \delta v' + \mu'_1 \delta m'_1 + \mu'_2 \delta m'_2 + \dots \mu'_n \delta m'_n \\ + T'' \delta S'' - p'' \delta v'' + \mu''_1 \delta m''_1 + \mu''_2 \delta m''_2 + \dots \mu''_n \delta m''_n \\ + \text{o. s. v.} \geq 0 \dots \dots \dots (86) \end{aligned}$$

for alle værdier af variationer, ved hvilke

$$\delta S' + \delta S'' + \delta S''' + \dots = 0 \dots \dots \dots (87)$$

$$\delta v' + \delta v'' + \delta v''' + \dots = 0 \dots \dots \dots (88)$$

$$\delta m'_1 + \delta m''_1 + \delta m'''_1 + \dots = 0 \dots \dots \dots (89)$$

$$\delta m'_2 + \delta m''_2 + \delta m'''_2 + \dots = 0 \dots \dots \dots (90)$$

$$\delta m'_n + \delta m''_n + \delta m'''_n + \dots = 0 \dots \dots \dots (91)$$

Det er da nødvendigt og tilstrækkeligt, at

$$T' = T'' = T''' = \dots \dots \dots (92)$$

$$p' = p'' = p''' = \dots \dots \dots (93)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu'_1 &= \mu''_1 = \mu'''_1 = \dots \dots \dots \\ \mu'_2 &= \mu''_2 = \mu'''_2 = \dots \dots \dots \\ \dots &\dots \dots \dots \\ \mu'_n &= \mu''_n = \mu'''_n = \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} (94)$$

Ligningerne (92) og (93) siger os betingelserne for termisk og mekanisk ligevægt, nemlig at temperatur og tryk er ens igennem hele massen (tyngdens indflydelse har vi jo set bort fra).

I ligningerne (94) finder vi betingelsen for kemisk ligevægt; kalder vi μ_x vedkommende stofs *potential*, kan betingelsen udtrykkes således: *Enhver bestanddels potential må være konstant gennem hele massen.*

Dersom nogle af stofferne kun er mulige bestanddele i nogle af faserne, så kan δm for et sådant stof A_1 ikke være negativ. Man kan da skrive $\mu_1 = M_1$ for de faser, hvor stoffet er en virkelig bestanddel, men $\mu_1 \geq M_1$, for de faser, hvor stoffet er en mulig bestanddel. På samme måde fås $\mu_2 = M_2$, for de faser, hvor stoffet A_2 er en virkelig bestanddel, og $\mu_2 \geq M_2$ for de faser, hvor A_2 er en mulig bestanddel o. s. v. $M_1, M_2 \dots$ er konstanter, hvis værdier kun er bestemte ved disse ligninger.

Altså: potentialet af hver bestanddel må have en konstant værdi for alle dele af den givne masse, i hvilke dette stof er en virkelig bestanddel, og en værdi, der ikke er mindre end denne, for alle dele, hvor det er en mulig bestanddel.

Størrelserne μ kaldes ofte *kemiske potentialer* i modsætning til det termodynamiske potential, og vi ser, at det ke-

miske potential er en intensitetsfaktor ligesom temperatur og tryk, hvorimod rumfang og entropi er additive størrelser.

Tænker vi os, at massen m_1 i en af faserne får tilvæksten dm_1 , medens de andre variable ikke forandres, fås ved hjælp af (84)

$$dU = \mu_1 dm_1 \dots \dots \dots (95)$$

hvoraf ses, at μ_1 kan defineres som den energi, der er nødvendig for at give stofmængden m_1 forøgelsen 1 gram, forudsat at fasens entropi og rumfang forbliver konstante, de øvrige stofmængder ligeså.

Osmotisk tryk.

124. Gibbs anvender sin teori på ligevægt mellem osmotiske kræfter. Man tænker sig massen delt i to dele, hver især homogen og flydende, adskilte ved en skillevæg, som er gennemtrængelig for nogle bestanddele, uigennemtrængelig for andre. Vi får da ifølge (87) og (88)

$$\delta S' + \delta S'' = 0$$

$$\text{samt} \quad \delta v' = 0 \quad \text{og} \quad \delta v'' = 0,$$

eftersom rumfanget må være uforandret på begge sider af skillevæggen, når der er ligevægt. For hver af de bestanddele, der ikke kan gå igennem væggen, er

$$\delta m' = 0 \quad \text{og} \quad \delta m'' = 0,$$

derimod for hver af dem, der kan gå igennem

$$\delta m' + \delta m'' = 0.$$

Ved hjælp af disse ligninger og (86) fås følgende betingelser

$$T' = T''$$

og for de bestanddele, der kan gå igennem,

$$\mu' = \mu''.$$

Derimod får man *ikke* $p' = p''$.

Altså, når der er ligevægt, må temperaturen være den samme på begge sider, og der må være samme potential på begge sider for de bestanddele, der kan vandre igennem væggen; men trykket bliver forskelligt. Dette resultat er som bekendt senere godtgjort ved forsøg.

Har man to luftblandinger*, som er adskilte ved en halvgennemtrængelig væg, får man ligesom ovenfor $T' = T''$ og $\mu' = \mu''$ for de luftarter, der kan gå igennem. Heraf følger igen, at partialtrykket bliver ens på begge sider for de bestanddele, der kan gå igennem. Derimod bliver totaltrykket forskelligt.

Fundamentalligninger.

125. Vi har ifølge ligning (84) for en homogen masse

$$dU = TdS - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \dots \quad (96)$$

idet U er funktion af de $n + 2$ variable $S, v, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$. Hertil slutter sig ligningerne

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad -p = \frac{\partial U}{\partial v}, \quad \mu_1 = \frac{\partial U}{\partial m_1}, \dots, \mu_n = \frac{\partial U}{\partial m_n}$$

Vi får således ialt $n + 3$ relationer mellem de $2n + 5$ størrelser $U, S, v, m_1, m_2, \dots, m_n, T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$.

Dette stemmer med, at $n + 2$ af samtlige variable er uafhængige. Af disse relationer afhænger en stor del af den betragtede forbindelses egenskaber. En enkelt ligning, hvoraf alle disse relationer kan afledes, kaldes *en fundamentalligning* for det pågældende stof. Lign. (96) er en sådan, men der gives flere.

Gibbs indfører her efter *Massieus* eksempel adskillige karakteristiske funktioner**.

$$\text{Först sættes} \quad F = U - TS \dots \dots \dots (97)$$

hvoraf ved differentiation

* J. J. van Laar: Lehrbuch der mathematischen Chemie, S. 32.

** Thermodynamische Studien, S. 104.

$$dF = dU - TdS - SdT$$

og man får altså ved hjælp af (96)

$$dF = -SdT - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \dots (98)$$

Er F nu givet som funktion af $T, v, m_1, m_2, \dots, m_n$, kan vi udtrykke $S, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ ved de samme variable. Ved elimination af F får vi atter $n + 3$ ligninger mellem $2n + 5$ variable.

$$\text{Dernæst} \quad X = U + pv \dots \dots \dots (99)$$

og ved differentiation

$$dX = dU + pdv + vdp$$

samt ved (96),

$$dX = TdS + vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \dots (100)$$

Ved elimination af X fås ligesom ovenfor $n + 3$ relationer mellem $2n + 5$ variable.

$$\text{Sættes} \quad Z = U - TS + pv \dots \dots \dots (101)$$

$$\text{fås} \quad dZ = dU - TdS - SdT + pdv - vdp$$

og ved (96)

$$dZ = -SdT + vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \dots (102)$$

Ved elimination af Z får vi atter $n + 3$ uafhængige relationer mellem $2n + 5$ variable.

Integrerer vi (96) under den forudsætning, at hele stofmængden voxer fra 0 til en endelig værdi, medens dens natur og tilstand bliver uforandret, får vi

$$U = TS - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \quad (103)$$

samt ved hjælp af (97), (99) og (101)

$$F = -pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \quad (104)$$

$$X = TS + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \quad (105)$$

$$Z = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \quad (106)$$

Betragter vi (97), (99) og (101), genkender vi de tidligere omtalte funktioner, idet F er den frie energi, X varmfunktionen under konstant tryk, og Z det termodynamiske potential; i til-

slutning hertil kan man kalde U varmfunktionen for konstant rumfang.

126. Ligning (106) viser, at blandingens termodynamiske potential er lig summen af bestanddelenes masser, hver især multipliceret med dens kemiske potential. I tilfælde af en eneste bestanddel bliver det kemiske potential lig det termodynamiske potential for masseenheden, idet man får

$$Z = \mu m \dots \dots \dots (107)$$

og $m = 1$ giver $Z = \mu$. Da nu μ er ens i alle faser, må det samme være tilfældet med det termodynamiske potential.

Vi kan komme til det samme resultat på en anden måde. Lad os tænke os et stof i to faser, som er i ligevægt med hinanden, og hvor der altså findes samme tryk p og temperatur T , og lad os betegne indre energi, entropi og volumen pr. masseenhed i den ene fase ved u' , s' og v' , i den anden fase ved u'' , s'' og v'' . Går nu en masseenhed reversibelt fra den første fase til den anden, fås ifølge den 1. hovedsætning

$$u'' - u' = T(s'' - s') - p(v'' - v) \dots \dots (108)$$

hvoraf
$$u'' - T s'' + p v'' = u' - T s' + p v' \dots \dots (109)$$

Ligning (109) siger os netop, at *det termodynamiske potential pr. masseenhed er lige stort i begge faser*. Dette gælder for fordampning, smeltning, sublimation og for forvandling af et stof til en allotrop tilstandsform, når blot overgangen foregår reversibelt, isotermt og isobart. At det termodynamiske potential er ens i to faser, der er i berøring med hinanden, stemmer overens med, at trykket er funktion af temperaturen alene. Thi det termodynamiske potential for masseenheden af et givet stof er kun afhængigt af temperatur og tryk; følgelig vil ligning (109) kunne skrives under formen $p = f(T)$.

Faseloven.

127. Vi vil betragte et heterogent system, som indeholder n uafhængige bestanddele eller *komponenter* og findes i r faser, samt antage at alle n komponenter findes i hver fase. Er der ligevægt mellem forskellige faser, siges de at koeksistere. Da et system, som er i ligevægt, højst indeholder een damp- eller luftformig fase, følger heraf at to eller flere koeksistente faser må udsende ensartet damp. Som variable vil vi vælge temperatur T og tryk p samt bestanddelenes koncentrationer; stof-ernes absolute mængder er os ligegyldige.

Kaldes de n komponenters koncentrationer $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$, haves for hver enkelt fase

$$c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_n = 1 \dots \dots \dots (110)$$

For hver fase gives således $n-1$ variable, for samtlige faser $r(n-1)$, hvilket tilligemed temperatur og tryk bliver

$$(n-1)r + 2.$$

Det kemiske potential af hver komponent er for hver fase funktion af temperatur og tryk samt fasens sammensætning. For hvert enkelt stof fås da

$$\mu_1' = f_1'(T, p, c_1', c_2', c_3' \dots c_n') \text{ i første fase}$$

$$\mu_1'' = f_1''(T, p, c_1'', c_2'' \dots c_n'') \text{ i 2. fase}$$

.....

$$\mu_1^{(r)} = f_1^{(r)}(T, p, c_1^{(r)}, c_2^{(r)} \dots c_n^{(r)}) \text{ i } r. \text{ fase}$$

og, da hvert stof har samme potential overalt,

$$\left. \begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^{(r)} \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_n' &= \mu_n'' = \mu_n''' = \dots = \mu_n^{(r)} \end{aligned} \right\} (111)$$

hvilket ialt giver $n(r-1)$ relationer mellem $(n-1)r+2$ variable. Der bliver altså

$$(n-1)r+2-n(v-1)=n+2-r$$

uafhængig variable.

Man siger derfor, at et system af n komponenter i r faser har $n+2-r$ frihedsgrader.

Kaldes dette antal F , fås

$$F = n + 2 - r \dots \dots \dots (112)$$

Dette er Gibbs' berømte faselov. F kan selvfølgelig ikke være negativ, altså kan r ikke være større end $n+2$; man kan derfor også skrive

$$r \leq n + 2 \dots \dots \dots (113)$$

det vil sige, at *et system af n komponenter højst kan danne $n+2$ koeksistente faser*. Dersom $r=n+2$, er $F=0$, ingen variation er mulig; er fasernes antal mindre end $n+2$, har systemet en vis frihed, det kan eksistere ved forskellige temperaturer, tryk eller koncentrationer.

Her antog vi, at alle n komponenter fandtes i hver fase. Hvis dette ikke er tilfældet og mangler f. ex. en af bestanddelene i ϱ faser, får vi ϱ foranderlige koncentrationer færre, men samtidig ϱ relationer færre mellem μ 'erne, så at resultatet bliver det samme.

128. Et kortere bevis for faseloven findes i *Bryan: Thermodynamics*, p. 158. Et system af n komponenter er givet. Eftersom T og p er ens overalt og hver komponents potential er ens i alle faser, hvor den forekommer, har vi kun $n+2$ variable til vor rådighed, nemlig $T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$. Vi har set, at der for hver fases vedkommende mellem disse størrelser eksisterer en fundamentalligning, som kan skrives

$$p = \varphi(T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n) \quad (114)$$

I almindelighed kan antallet af betingelsesligninger ikke overgå antallet af variable, så at vi kan slutte, at der i almindelighed ikke kan dannes mere end $n+2$ faser i ligevægt af n komponenter.

Dette gælder også, dersom ikke alle komponenterne er tilstede i hver fase; potentialerne af de fraværende komponenter vil ikke indgå i fundamentalligningerne for de tilsvarende faser, men antallet af ligninger og antallet af variable vil være det samme som før.

Foruden de ovenfor nævnte variable (T , p og koncentrationerne) kan man tænke sig andre, f. ex. optiske egenskaber, specielt optisk aktivitet; højre- og venstredrejende former af et stof må betragtes som forskellige faser af en komponent. Antallet af uafhængige variable bliver i dette tilfælde forøget med een, altså lig $n + 3 - r$. Faseloven lyder da

$$F = n + 3 - r \dots \dots \dots (115)$$

Hvis antallet af uafhængige fysiske parametre ialt er k , fås

$$F = n + k - r \dots \dots \dots (116)$$

Af sådanne parametre skal endnu nævnes elektrisk spænding, elastiske kræfter og overfladespænding. I de fleste tilfælde har man kun at gøre med to fysiske parametre, nemlig temperatur og tryk.

Nernsts teorem.

129. *Nernst* har 1906 opstillet et teorem,* der lader sig udtrykke således: Ved det absolute nulpunkt har entropien for ethvert kemisk homogent fast eller flydende stof en værdi, som er uafhængig af stoffets tilstandsform og kemiske modifikation. Man kan med *Planck* gå et skridt videre og sætte den additive konstant, som udtrykket for entropi indeholder, lig nul. Teoremet lyder da: Ved det absolute nulpunkt har

* *Planck*: Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 266.

Planck: Über neuere thermodynamische Theorien.

Pollitzer: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

entropien for ethvert kemisk homogent fast eller flydende stof værdien nul.

Dette teorem fører til flere mærkelige slutninger, f. ex. at varmfylden c_p for ethvert stof af nævnte slags konvergerer imod nul, når temperaturen nærmer sig det absolute nulpunkt, ligeledes at udvidelseskoefficienten for et sådant stof konvergerer imod værdien nul under samme forhold. En mængde målinger af varmfylde og udvidelse ved meget lave temperaturer peger i samme retning.

Nernsts teorem står i nøje forbindelse med *kvanteteorien*, som er fremsat 1900 af *Planck* og udvidet af *Einstein* m. fl. Af samarbejdet mellem disse nye teorier kan man vente interessante resultater.

Vor naturopfattelse.

130. Da den 1. hovedsætning, energisætningen, i sin tid var bleven almindelig anerkendt og havde vist sig at omspænde hele naturlæren, lå det nær at antage, at alle naturfænomener bestod i bevægelser, af hvilke størstedelen dog ikke kunde iagttages direkte, da de foregik indenfor molekylernes og atomernes område. Hele fysiken skulde altså kunne henføres til mekaniken, hvorfor det gjaldt om at efterspore de forskelligartede bevægelser og udtrykke dem i ligninger. Denne mekaniske opfattelse førte i flere tilfælde til smukke resultater, f. ex. i den kinetiske luftteori.

I andre henseender var den utilstrækkelig. Så snart man kom ind på vædskers og faste legemers område, blev det vanskeligt eller umuligt ved hjælp af atomistiske forestillinger at finde almene sætninger. Derimod kunde man ved termodynamiske metoder beherske alle tre tilstandsformer og finde vigtige love for smeltning, fordampning, osmotisk tryk, dissociation m. m. Det viste sig altså, at man kunde komme fremad

uden altid at ty til mekaniske hypoteser. Tillige fik man øje for, at loven om energiens beståen i virkeligheden intet siger om energiens natur — et standpunkt, som *Mayer* fra først af havde indtaget. Den tanke kom da frem, om man ikke skulde forlade eller ialfald ændre det gamle grundlag.

131. *Ostwald** søgte i slutningen af forrige århundrede at erstatte den atomistiske anskuelse med den energetiske, som gik ud på, at energien var det eneste i naturen, der havde real existens. Hver gang man gennem sine sanser får et indtryk fra omverdenen, skyldes det en eller anden energiytning. Uden temperaturforskul får man ingen varmfornemmelse, uden at tilvejebringe trykforskul kan man ikke mærke luftens tryk, uden bevægelse kan følesansen ikke opfatte et legemes nærværelse o. s. v. Overalt kræves der et energetisk fænomen, nemlig overgang af energi fra højere til lavere intensitet, for at en fornemmelse kan komme i stand. Søger man en kærne bagved materiens egenskaber, finder man intet. Energien er det egentlig værende, materien er et kompleks af egenskaber hos den samling af energiarter, der i et givet øjeblik findes sammenknyttede på et givet sted.

Således omtrent lød den nye lære. Man skulde altså ikke, som man var vant til, betragte materien som bærer af energien, men lade energien stå på egne ben. Denne omlægning af tankerne vilde efterhånden, mente *Ostwald*, vise sig at være en lettelse. Der fremkom afhandlinger i det øjemed at udlede kendte love, f. ex. de stökiometriske, ad rent energetisk vej; disse arbejder havde dog et meget kunstigt præg over sig, og man mærkede snart, at man ikke kunde undvære det håndgribelige billede, som atomerne gav. Den energetiske opfattelse mødte derfor også stærk modstand, navnlig fra *Boltzmann*** og *Planck*.

132. En vægtig indvending mod den mekaniske opfattelse hidrørte fra den kendsgerning, at naturfænomenerne er irreversible (*Zermelo*, *Ostwald* o. fl.). Dersom alle naturfænomener

* *Ostwald*: Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus. Zeitschr. f. physikal. Chemie 18; 305; 1895.

** *Wied. Ann.* 57; 39; 1896.

var af mekanisk art, måtte de også være reversible, eftersom enhver rent mekanisk proces er reversibel. Det viser sig desuden, at i de differentiaalligninger, som udtrykker reversible processer, findes tidsdifferentialet altid i en lige potens, hvorfra følger, at tidens fortegn kan vendes om, uden at ligningen forandres. Dette gælder f. ex. pendulsvingninger og elektriske svingninger. Herhen hører også de i termodynamiken vel kendte processer, som i virkeligheden består af lutter ligevægtstilstande og forløber uendelig langsomt; her spiller tiden slet ingen rolle eller, som man også kan sige, den forekommer i nulte potens.

Et vilkårligt system af materielle punkter, som påvirkes af kræfter, der kun afhænger af punkternes stilling i rummet, måtte derfor før eller senere kunne vende tilbage til sin tidligere tilstand. Man kunde således vente i naturen at træffe processer, som stred imod den 2. hovedsætning. Irreversible processer i en rent mekanisk verden skulde egentlig være umulige, medmindre molekylerne var i stand til at sprede sig i det uendelige.

133. *Boltzmann* har ved at indføre sandsynlighedsbegrebet forsonet atomistiken med den 2. hovedsætning og derved bragt spørgsmålet til en vis afslutning. Selv om man kan vende tidens fortegn om, så følger deraf ikke, at en given proces ligeså godt kan gå i den ene retning som i den anden. Fænomenernes gang er bestemt ikke alene ved differentiaalligningerne, men også ved begyndelsesbetingelserne. Går man ud fra en luftmasse i en ganske bestemt begyndelsestilstand, er det ikke absolut umuligt, at den kan vende tilbage til denne, men sandsynligheden derfor er ubegribelig lille. Har man at gøre med et system, der bestaar af nogle få molekyler, eller med store synlige bevægelser, så er forholdene ret simple, og man kan let tænke sig tilbagevenden af en vis tilstand, men såsnart der foreligger et stort antal af molekyler, må man vente overgang fra en mindre sandsynlig til en mere sandsynlig tilstand, fra en mere ordnet til en mindre ordnet tilstand. I en blanding af brint og ilt er det ganske

ikke umuligt, at de forskelligartede molekyler i et givet øjeblik kunde have sådanne hastigheder, at de måtte skilles ad, brinten for sig og ilten for sig, men sandsynligheden derfor er forsvindende lille, medmindre molekylernes antal er ganske ringe. Den sandsynligste tilstand er den, hvor uordenen er størst, det vil sige, hvor de to luftarter danner en homogen blanding. Ligeså i andre tilfælde. Overalt træffer man sandsynlighed for blivende forandringer.

Foruden de store bevægelers energi, som man kan iagttagende, findes der en langt større energimængde skjult i de mindste dele, molekyler, atomer og elektroner. Og denne energimængde vedbliver at voxe på den førstes bekostning. Dette er ensbetydende med, at entropien stadig voxer.* Boltzmann kom til det resultat, at man kan sætte et systems entropi S proportional med logaritmen af sandsynligheden W for den tilstand, hvori systemet tænkes at befinde sig. Altså

$$S = k \log W,$$

hvor k er en konstant.

Ved at blive knyttet til sandsynlighedsbegrebet har den 2. hovedsætning antaget en form, hvorved adskillige emner kan bringes ind under statistiske synspunkter; dette har i den nyeste tid fået stor betydning.**

Boltzmanns forudsigelse af atomistikens uundværlighed er gået i opfyldelse. Den atomistiske anskuelse har gennem elektronteorien vundet nyt område og vist sine udviklingsmuligheder. Kun ved hjælp af den kinetiske atomistik er man i stand til at begribe de fænomener, der hører ind under ionisation og radioaktivitet. Modsætningen mellem mekanik og elektrodynamik, mellem materiens fysik og æterens fysik, synes herefter at ville blive mindre.

* Samme egenskab har *tiden*, målt ud fra et givet tidspunkt. I en verden, hvor alle intensitetsfaktorer var ophævede og entropien derfor havde nået sit maximum, vilde tiden stå stille (H. Hort Der Entropiesatz, S. 8).

** Planck: Acht Vorlesungen über Theoretische Physik.

Nyere indvendinger mod den 2. hovedsætning.

134. Man har fremsat den tanke, at entropien skulde kunne aftage i tågestjernerne. På grund af tyngdekraftens ringe størrelse i nærheden af en dampklode skulde molekyler med de store hastigheder nemlig kunne undslippe og danne en varmere masse, medens den tilbageblivende del, som beholdt molekylerne med de mindre hastigheder, samtidig blev afkölet. Systemets entropi skulde således være bleven mindre.

*Schwartzschild** har behandlet dette emne og er kommen til et andet resultat. Idet molekyler med hastigheder omkring h svarende til temperaturen T forlader kloden, vil tyngdekraften formindske deres hastigheder. Lad os kalde den udvandrede masses temperatur T' og den tilbageblevne masses slutningstemperatur T'' . *Schwartzschild* finder, at dersom tiltrækningen er forholdsvis lille, vil T' være større end T'' ; er tiltrækningen forholdsvis stor, vil T' være mindre end T'' . Men i alle tilfælde vil T' være mindre end T ; den undslupne masse vil altså være afkölet, ligeså vel som den del, der er bleven tilbage.

Slutningstilstanden frembyder altså en vis mængde potentiel energi, idet kloden er delt i to dele, og der er opstået en vis temperaturforskkel, alt på bekostning af kinetisk energi. Men kloden er ikke bleven delt i to dele, hvoraf den ene del er varmere end den oprindelige klode.

135. *Laue*** har fremdraget et interferensfænomen, som kunde synes at stride mod den 2. hovedsætning. Ved *Fresnel*s og ved *Michelson*s forsøg er det godtgjort, at to strålebundter med samme strålingsintensitet ved interferens kan danne to andre, hvis intensitet er forskellig, temperaturen dermed også. Altså er entropien aftaget, uden at ellers nogen forandring eller kom-pensation har fundet sted. På følgende måde kommer *Laue*

* Comptes rendus 157; 101; 1913.

** Annalen der Physik 20; 365; 1906.

til en løsning. Ved termodynamiske opgaver går man altid ud fra, at entropien er en additiv størrelse eller at et systems entropi er lig summen af delenes entropi. Forudsætter man dette, frembyder det nævnte interferensfænomen unægtelig en afvigelse fra den 2. hovedsætning.

Spørgsmålet er nu, om man i dette tilfælde skal opgive loven om entropiens voxen eller additionsteoremet. Den egentlige termodynamik kan ikke afgøre dette; det kan derimod Boltzmanns betragtningsmåde. Ifølge denne kan man udtrykke entropien S for et vilkårligt system således:

$$S = k \log W,$$

hvor W er sandsynligheden for systemets tilstand, k en konstant. Består systemet af to dele, har man for disse med tilsvarende betegnelser

$$S_1 = k \log W_1 \quad \text{og} \quad S_2 = k \log W_2.$$

Additionsteoremet giver

$$S = S_1 + S_2,$$

men dette gælder *kun*, når

$$W = W_1 \cdot W_2,$$

thi kun da er

$$\log W = \log W_1 + \log W_2.$$

Betingelsen for, at $W = W_1 \cdot W_2$, er at systemets to dele er fuldstændig uafhængige af hinanden.

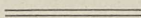
Hvorledes forholder det sig nu i det foreliggende tilfælde? To stråler, som kan bringes til interferens, er ikke indbyrdes uafhængige; de er udgåede fra samme lyskilde og er derfor *kohærente*, idet partialsvingningerne i den ene stråle står i nøje sammenhæng med svingningerne i den anden. Altså gælder additionsteoremet ikke længer, og så strider fænomenet ikke mod den 2. hovedsætning.

Dersom man inde i to tærninger* anbringer to små magneter, kan man ikke vente, at en række af kast vil give samme resultat, som hvis magneterne var borte. Sagen er, at tærningerne nu er kohærente, sammenknyttede ved kraftlinier. Tager man kohærensens med i beregningen, vil man både for

* Classen: Das Entropie-Gesetz, S. 27.

lysstråler og tærninger finde, at sandsynlighedsregningens love vedbliver at gælde; resultaterne er bare blevne forandrede.

Man kan med Planck* tænke sig den mulighed, at der til vort system af himmellegemer svarer et dermed kohærent system i det fjerne, og at de to systemer forholder sig ganske normalt, sålænge de er skilte fra hinanden, hvorimod de ved at træde i vevirksomhed kunde fremkalde tilsyneladende undtagelser fra entropiloven. På denne måde kunde faren for den såkaldte varmedød muligvis blive afværget, uden at det stred imod den 2. hovedsætning.



* Planck: Die Einheit des physikalischen Weltbildes, S. 28.

RETTELSESR OG TILFØJELSER

- S. 8, lin. 17 fra oven: læs varmemængde i stedet for varmegrad.
- S. 15—16. Det er interessant med Mayers udtalelser at sammenligne en ytring af Ørsted, gengivet i Fys. Tidsskr. 6, 161, 1907—08.
- S. 25, lin. 13 fra neden, læs luftarters istfr. luftartes.
- S. 45, lin. 2 fra neden, læs dette istfr. denne.
- S. 72, lin. 1 fra oven. læs fra istfr. frd.
- S. 76, lin. 9 fra neden, to stjerner mangler.
- S. 111, lin. 10 fra neden, læs exoterme istfr. exoterne.
- S. 126, lin. 7 fra oven, »(fig. 10)« flyttes to linier ned, efter ordet »ordinat«.

Ved henvisninger til Planck: Vorlesungen über Thermodynamik menes 1. udgave (1897), hvis ikke andet er bemærket.

log betyder overalt den naturlige logaritme.

