

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVI**, 10.

DE THERMODYNAMISKE
HOVEDSÆTNINGERS GRUNDLAG
OG FORMULERING

AF

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN
EJNAR MUNKSGAARD

1939

Printed in Denmark
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S, København.

1. Indledning.

I et foregaaende Arbejde¹ er der gjort et Forsøg paa en almindelig Karakteristik af de energetiske Fænomener, saaledes som de erfaringsmæssigt fremstiller sig for Iagttageren. Det var Grundtanken i dette Forsøg, at en i Naturen indtrædende Forandring af et stofligt System, der befinder sig i Hvile, altid er betinget af, og for de reversible Grænsetilfældes Vedkommende alene bestaar i, en Transport af energetiske Kvantiteter mellem Tilstande, der er kendetegnede ved deres energetiske Potentialer. En saadan Kvantitetstransport betegnedes derfor som en energetisk Grundproces. Det kunde godtgøres, at Studiet af de energetiske Fænomener ud fra dette Synspunkt frembød væsentlige Fordele, specielt kunde det vises paa Grundlag heraf, at der fandtes en simplere og mere harmonisk Relation mellem Varme og Arbejde end den hidtil i Thermodynamiken antagne.

Hvad der i særlig Grad kendetegner den nævnte Behandling af de energetiske Problemer, er den Symmetri, hvormed de forskelligartede Elementer indtræder i Beskrivelsen af Fænomenerne, og den formelle Almindelighed, der derved kommer til at beherske de tilhørende matematiske Relationer. Erkendelsen af denne Symmetri fører

¹ J. N. BRØNSTED: Om Relationen mellem Varme og Arbejde. D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Meddelelser, XV, 4 (1937).

til en simpel Skematisering indenfor Energetiken og bidrager til paa frugtbar Maade at overføre Synspunkter og Erfaringer fra et energetisk Omraade til et andet.

Det er nærværende Afhandlings Formaal udfra det beskrevne Betragtninggrundlag at naa til en præcis og harmonisk Formulering af de energetiske Hovedsætninger, idet der herved betegnes de Principer af alment og omfattende Indhold, hvorved de i Naturen foregaaende makroskopiske Forandringer beskrives. At der ved Opstillingen af dette energetiske System i visse Henseender vil vise sig Afvigelser fra den traditionelle Thermodynamik, kan ventes allerede udfra den bestaaende Forskel i Opfattelsen af Varme-Arbejds-Relationen, som der ovenfor er hentydet til. Denne Forskel vil ogsaa i nærværende Afhandling blive gjort til Genstand for udførlig Betragtning, idet det ifølge Sagens Natur er vigtigt, at saadanne Afvigelser fra tidligere Synspunkter fremtræder med størst mulig Klarhed.

Til Gennemførelsen af dette Forsøg kræves i forskellige Retninger en videre Udbygning af Systemet i Detaljer og nøjere Definitioner af indgaaende Begreber. Navnlig gælder dette de thermiske Begreber, saavel Varme som Entropi og Temperatur. En væsentlig Del af Afhandlingen beskæftiger sig med Spørgsmaal af denne Art.

Det skal bemærkes, at der efter Thermodynamikens Grundlæggelse ved MAYER, JOULE, CLAUSIUS og WILLIAM THOMSON og efter Fæstnelsen og Anerkendelsen af dette klassiske thermodynamiske System fra visse Sider har været forsøgt at indføre nye Synspunkter til Opnaaelse af formelle Simplifikationer i de thermodynamiske Problemers almindelige Behandling. Hidtil har disse Forsøg dog været uden større Held. Særlig maa den »Energetik«, som er opbygget af WILHELM OSTWALD, siges at have lidt

Skibbrud overfor Klassicismens energisk haandhævede Standpunkt. Der skal dog ikke lægges Skjul paa, at dette Resultat for en væsentlig Del skyldes Svagheden i den detaljerede Gennemførelse af Systemet, snarere end i dets grundlæggende Ide. Det kan derfor ikke paa Forhaand betragtes som udelukket, at fortsatte Bestræbelser for Simplifikation af Thermodynamikens Methode kan føre til brugbare Resultater.

Specielt maa den for det OSTWALD'ske System karakteristiske Spaltning af Energien i to Faktorer af væsensforskellige Egenskaber, som vistnok kan siges i særlig Grad at være kommen i Miskredit, allerede her betegnes som en Betragtning, der er af væsentlig Betydning for den thermodynamiske Methodik. Den er i nøje Overensstemmelse med Grundtanken ogsaa i nærværende Afhandlings Forsøg paa en simplificeret og rationaliseret Fremstilling af de energetiske Grundfænomener.

2. Det almindelige Arbejdsbegreb. Arbejdsprincippet.

Det almindelige Arbejdsbegreb er opstillet paa Grundlag af det mekaniske Arbejdsbegreb udfra Analogibetragtinger. Efter Mekanikens Terminologi er der til Transporten af en Massepartikel mellem to faste Punkter i et Kraftfelt knyttet et »Arbejde«, som under konstante Betingelser, d. v. s. naar Partiklen er tilstrækkelig lille til ikke kendeligt at paavirke Kraftfeltet, og idet den Vej, ad hvilken Partiklen transporteres fra Begyndelsespunktet 1 til Slutningspunktet 2, holdes uforandret, er proportional med den transporterede Masse. Under disse simple Betingelser vil altsaa følgende Ligning være gyldig:

$$\delta A = (\varphi_1 - \varphi_2) \delta m, \quad (1)$$

hvor δA er Arbejdet, nærmere bestemt Arbejdstabet, ved den betragtede Transport, δm den transporterede Masse og $\varphi_1 - \varphi_2$ en Størrelse, der er bestemt ved Beliggenheden af de faste Punkter, mellem hvilke Partiklen bevæger sig gennem Feltet. Dette er en Arbejdsdefinition for de specielt betragtede Processer, i hvilke alene Massen er variabel. Er Kraftens Retning fra 1 til 2, siges Differensen $\varphi_1 - \varphi_2$ at være positiv, Arbejdstabet δA i Ligning (1) vil i saa Fald ogsaa være positivt. Selve Transporten vil vi betegne som den mekaniske Grundproces.

Ligning (1) tillader Sammenligning af Arbejder, der er knyttet til Transporten af forskellige Masser ad samme Bane. Til Opstilling af det almindelige mekaniske Arbejdsbegreb som et Paradigma for det almindelige energetiske Arbejdsbegreb vil det være tilstrækkeligt at betragte Tilfælde, hvori Transporten af Masse foregaar saa langsomt, at Bevægelsesenergi kan udelukkes. I saa Fald vil efter Mekanikens Terminologi den totale til en sammenkoblet Transport af to eller flere Massepartikler knyttede Arbejdssum, d. v. s. den algebraiske Sum af alle Arbejdstab ved Processen, være Nul. Denne Sætning kan anses for at fremstille den almindelige mekaniske Arbejdsdefinition, idet det paa Grundlag heraf er muligt at bestemme Arbejdet ved en vilkaarlig mekanisk Proces i Forhold til Arbejdet i et valgt System, hvori kun Massen er variabel.

Vi har altsaa for to sammenkoblede mekaniske Grundprocesser: $\delta A' + \delta A'' = 0$, eller almindeligt: $\sum \delta A = 0$, idet det herved vel maa erindres, at δA har den ved (1) givne begrænsede Betydning. For to sammenkoblede Grundprocesser følger, at:

$$(\varphi'_1 - \varphi'_2) \delta m' = (\varphi''_1 - \varphi''_2) \delta m'', \quad (2)$$

saaledes, at Værdien for $\varphi''_1 - \varphi''_2$ kan bestemmes, naar Værdien for $\varphi'_1 - \varphi'_2$ er konventionelt fastsat. Denne Fremgangsmaade kan ikke føre til Modsigelse.

Et mekanisk System, hvori alene den her beskrevne Grundproces har Lejlighed til at forløbe — bestaaende f. Ex. af et Lod, der har Adgang til at bevæge sig parallelt med Jordens Gravitationskraft — vil vi betegne som et mekanisk Arbejdsreservoir. Ved Sammenkobling af Arbejdsreservoiret med et vilkaarligt andet mekanisk System vil efter den ovenfor indførte Definition Arbejdstabet i dette kunne bestemmes som identisk med Arbejdsgevinsten i Reservoiret. Mekanisk Arbejde er saaledes direkte konstaterbart i de for Arbejdsreservoiret konventionelt fastsatte Enheder.

Efter Mekanikens Grundprinciper er imidlertid en Ligning af den ved (1) givne Form af langt mere almen Betydning, idet det Arbejde, der er knyttet til Transport af Masse mellem to givne Punkter, er uafhængigt af den Vej, ad hvilken Transporten ledes. Dette betyder, at de indgaaende Størrelser φ_1 og φ_2 kan erstattes af Funktioner Φ_1 og Φ_2 , hvis Værdi ogsaa ved vilkaarlig Transportvej alene afhænger af de paagældende Punkters Beliggenhed i Kraftfeltet. Vi skriver i Overensstemmelse hermed:

$$\delta A = (\Phi_1 - \Phi_2) \delta m \quad (3)$$

og betegner de i Parenthesen indgaaende Funktioner som Potentialer. Samtidig vil Udtrykket:

$$\Sigma \delta A = 0, \quad (4)$$

der ovenfor var opstillet som en Definition af Arbejdsbegrebet under de indskrænkende Forudsætninger, at Trans-

portvejen var fastlagt, forfremmes til Udtrykket for et Grundprincip for de mekaniske Processer. Vi vil betegne dette som det mekaniske Arbejdsprincip.

Vor Opgave er nu at overføre det mekaniske Arbejdsbegreb og det mekaniske Arbejdsprincip til Omraader af ikke-mekanisk Art. I Forsøget herpaa vil vi som første væsentlige Forudsætning for Behandlingen fastslaa den allerede i den foregaaende Afhandling gennemførte Grundforestilling, at alle i Naturen foregaaende Forandringer omfatter og for ideale Grænsetilfælde Vedkommende alene bestaar af Transport af energetiske Kvantiteter imellem forskellige Tilstande. Udover en saadan Transport af Kvantitet vil der rent logisk set kunne tænkes en Dannelse eller en Tilintetgørelse af Kvantitet, men saadanne Fænomener er efter vor Grundforestilling udelukket fra de nævnte ideale Grænsetilfælde. Den energetiske Grundproces, hvormed en saadan Kvantitetstransport vil blive betegnet, er derfor ganske analog med den som den mekaniske Grundproces betegnede Transport af Masse i et Kraftfelt.

De energetiske Kvantiteter er med Hensyn til deres energetiske Karakter at sidestille med Masse. De er i visse Tilfælde Størrelser, der er direkte givne ved simple fysiske Maalemetoder, f. Ex. gælder dette om Rumfang, Stof- og Elektricitetsmængde. I saa Tilfælde kan den indtrædende Forandring siges at være en umiddelbart iagttagelig Grundproces, karakteriseret paa aabenbar Maade af Kvantitetens Konstans. En analog Beskrivelse vil dog være af almindelig Gyldighed, f. Ex. omfatte ogsaa den thermiske Grundproces, som senere vil blive særlig behandlet, og hvori Entropien optræder som den energetiske Kvantitet.

I Overensstemmelse med Behandlingen af de rent me-

kaniske Processer vil vi til enhver energetisk Grundproces, der er karakteriseret ved Arten af den transporterede Kvantitet, og som er givet ved sit fuldstændige Forløb, koordinere en Arbejdsværdi, der i Analogi med Ligning (1) udtrykkes ved:

$$\delta A = (\varphi_1 - \varphi_2) \delta K. \quad (5)$$

Kvantiteten δK er infinitesimal, hvorved sikres, at Transporten ikke forandrer Størrelserne φ_1 og φ_2 , der i energetisk Henseende kendetegner henholdsvis Begyndelses- og Slutningstilstanden for Kvantiteten. Ifølge denne Definitionsligning er Arbejdet proportionalt med den overførte Kvantitetsmængde, idet kun denne er variabel. δA betegnes som Arbejdstabet. Ved Ændring af Processens Retning vil Arbejdstabet være udtrykt ved (5) efter Fortegnsforandring.

Til yderligere Udvikling af det almindelige Arbejdsbegreb vil vi indføre den erfaringsmæssigt begrundede Forudsætning, at den fuldstændige Reversibilitet, der er karakteristisk for de rent mekaniske Processer, ogsaa behersker Grundprocesser af anden, vilkaarlig Art. Betegnelsen »Reversibilitet« benyttes her som Udtryk for, at de paa-gældende Grundprocesser, hvis sammenknyttede Forløb er sikret ved en »Arbejdskobling«, forløber gennem en Lige-vægtstilstand i den Forstand, at infinitesimale Ændringer i Størrelsen φ i Ligning (5), d. v. s. i de deltagende Systemers Tilstande, er tilstrækkelige til at fremkalde Ændring af Retningen i de sammenkoblede Grundprocesser. Realisationsbetingelsen herfor er paa iøjnefaldende Maade afhængig af Processens Art. I visse Tilfælde vil Reversibiliteten kunne sikres ved en direkte Kobling til mekaniske Arbejdsreservoirer, idet de paa-gældende Processer er rent mekanisk

afbalancerede. I andre Tilfælde — f. Ex. gælder dette den thermiske Proces — maa Processen, hvis Reversibiliteten skal overholdes, gennemføres ad Omveje, f. Ex. under Anvendelse af en infinitesimal Kredsproces som den CARNOT'ske, eller en Række af saadanne Kredsprocesser. Denne Forskel er i experimentel Henseende særdeles væsentlig, men principielt maa det siges at være uden Betydning, om Reversibiliteten er direkte eller indirekte realiserbar. Grundlaget for vor Betragtning er dens principielle Gennemførlighed i alle Tilfælde.

Udfra denne Forudsætning er det almindelige Arbejdsbegreb fixeret ved Ligningen $\Sigma \delta A = 0$, der udsiger, at det totale til reversible Grundprocesser knyttede Arbejdstab er Nul. For et vilkaarligt System, sammenkoblet med et Arbejdsreservoir ved direkte eller indirekte Kobling, saa at Systemet som Helhed fungerer reversibelt, følger heraf, at Arbejdstabet i det reagerende System er lig Arbejdsgevinsten i Arbejdsreservoiret. Til Arbejdstabet er der ved reversible Processer knyttet en ækvivalent Arbejdsgevinst, hvis Størrelse direkte kan konstateres i de for Arbejdsreservoiret konventionelt fastsatte Enheder.

De her fremførte Sætninger er Arbejdsdefinitioner. Vi vil i Analogi med Behandlingen af de mekaniske Processer udvide Betydningen af Ligning (5), idet vi postulerer, at Arbejdet δA er uafhængigt af Vejen. Dette betyder, at (5) kan omskrives til:

$$\delta A = (P_1 - P_2) \delta K, \quad (6)$$

hvor P_1 og P_2 er Potentialer, d. v. s. Funktioner, der alene afhænger af Tilstanden af de to Systemer, mellem hvilke Kvantitetstransporten finder Sted, og hvis Differens

derfor kan bestemmes ved et enkelt Arbejdsforsøg. Samtidig med denne Transformation vil Ligningen

$$\Sigma \delta A = 0, \quad (7)$$

der ovenfor var opstillet som en Definition af Arbejdsbegrebet under de indskrænkende Forudsætninger, at Transportvejen var fastlagt, forfremmes til et almindeligt Grundprincip. Vi vil betegne dette som Arbejdsprincippet.

En Grundproces, hvorved Kvantiteten transporteres fra et højere til et lavere Potential, har vi betegnet som positiv, medens en modsatrettet Grundproces er betegnet som negativ. Fortegnet for det ved (6) udtrykte Arbejdstab, der er det samme som Fortegnet for Grundprocessen, kan imidlertid ikke bestemmes ved Betragtninger af den anførte Art og lader sig i Virkeligheden kun fastsætte konventionelt. Man kan f. Ex. vedtage, at Gravitationspotentialet i Nærheden af Jordoverfladen tiltager med Højden over denne. Mest rationelt sker Fortegnsbestemmelsen ved Inddragning af irreversible Forandringer under Betragtningerne, idet man ved den hertil knyttede Grundproces fastsætter Kvantitetstransporten som positiv.

At Arbejdet ved en Grundproces er uafhængigt af Vejen, saaledes som Arbejdsprincippet postulerer, betyder, at en Proces, der forløber i et kvantitetsafsluttet, arbejdskoblet System, og som alene for Kvantiteten δK 's Vedkommende har medført en endelig Potentialændring, idet denne Kvantitet i Begyndelsestilstanden I og Slutningstilstanden II befinder sig henholdsvis ved Potentialet P_1 og P_2 , er karakteriseret af et bestemt Arbejdstab, hvis Størrelse er $(P_1 - P_2) \delta K$. Dette Arbejdstab i Systemet vil vise sig som Arbejdsgevinst i Reservoirret. Den samtidig indtrædende, infinitesimale Ændring af alle Potentialer i Systemet, der

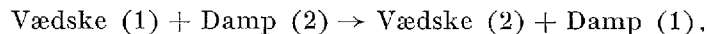
muligvis kunde opfattes som arbejdsforaarsagende, derved at endelige Kvantitetsmængder transporteredes gennem infinitesimale Potentialdifferenser, skal saaledes efter Grundlaget for vor Betragtning ikke medtages ved Arbejdsberegningen. Dette vigtige Forhold, der er i Sammenhæng med den GIBBS'ske for kemiske Systemer gyldige Fundamental-ligning: $\sum KdP = 0$, i hvilken Summationen skal udstrækkes over de indgaaende Potentialer, Temperatur, Tryk og kemisk Potential, vil blive belyst i anden Forbindelse i det følgende.

Er Tilstand I og II identiske, hvilket er ensbetydende med, at Systemet har gennemløbet en Kredsproces, er Arbejdstabet $= 0$, og der vil intet Arbejde kunne registreres i det tilkoblede Arbejdsreservoir. Da Processer af den her beskrevne Art ogsaa kan betegnes som Processer i Systemer af invariable Kvantitetsmængder, ses det, at der kan tillægges saadanne Systemer en alene af Tilstanden afhængende potentiel Energi, hvis Differens $II_I - II_{II}$ er identisk med Arbejdstabet. Er Systemet arbejdsafsluttet fra Omgivelserne, f. Ex. derigennem at det benyttede Arbejdsreservoir medregnes til Systemet, vil den potentielle Energi forblive konstant.

Den potentielle Energi er altsaa et Begreb, der indtræder som Arbejdsfunktion for Systemer, der er fuldstændig kvantitetsafsluttede fra Omgivelserne. Er der Adgang for Kvantiteter udefra, vil selve Arbejdsbegrebet vel være anvendeligt uden Indskrænkning, idet Kvantitetsflytningen indenfor Systemet kan foregaa uanfægtet, men Ændringen i potentiel Energi vil nu i Almindelighed være ubestemt. Hvis den i en vis Del af Processen tilførte Kvantitet fjernes i en anden Del af Processen, saaledes at Processen, bestemt ved Begyndelses- og Slutningstilstanden, kan siges at

være kvantitetsafsluttet, vil Begrebet potentiel Energi naturligvis igen være anvendeligt, idet Kvantitetskommunikation af denne Art er identisk med Arbejdskommunikation. Tilføres Kvantiteten δK ved Potentialet P_2 og fjernes den ved Potentialet P_1 , vil Arbejdstabet i Systemet være $(P_1 - P_2) \delta K$, men medens denne Forandring i det helt kvantitetsafsluttede System vilde være Resultatet af en Grundproces, hvis Ækvivalens maatte optræde i det paa Forhaand afgrænsede System, vil man i det her betragtede Tilfælde, hvor Processen er medført af Kvantitetskommunikationen, være henvist til at søge Arbejdsækvivalensen udenfor Systemet.

Det er endvidere vigtigt at lægge Mærke til, at Arbejdsprincippet, i Kraft af sin Stilling som det almengyldige Udtryk for Tilstedeværelse af Reversibilitet ved de energetiske Processer, maa danne Grundlaget for alle de almindelige og specielle Ligevægtsudtryk, der optræder i Thermodynamikken. Det vil ved Udledningen af disse, saaledes som vist i et enkelt Exempel i den tidligere Afhandling, ikke være nødvendigt at opsøge en praktisk gennemførlig eller anskuelig Reaktionsmekanisme, idet vi alment postulerer den principielle Gennemførlighed af en hvilkensomhelst energetisk Grundproces paa reversibel Maade. F. Ex. udledes den CLAPEYRON'ske Damptryksformel ved Anvendelse af Arbejdsprincippet paa den reversible Omdannelse:



hvor (1) og (2) svarer til hver sin af hinanden uendelig nærliggende Faseligevægte. Formlen faas da umiddelbart ved i Udtrykket for Arbejdsprincippet at indsætte de sammenkoblede spatiskke og thermiske Arbejder: $(v'' - v')$ dp og

$(S' - S'') dT$, som den til Realisation af den nævnte Proces nødvendige Transport af de angivne Kvantiteter gennem de infinitesimale Potentialdifferenser repræsenterer. Omvendt vil naturligvis en hvilkensomhelst af disse Ligninger, hvis den anses for bevist paa anden Maade, f. Ex. gennem den i den klassiske Thermodynamik anvendte Bevisførelse, kunne tjene som Grundlag for Opstillingen af Arbejdsprincippet i dets almindelige Form.

Det her fremførte Arbejdsbegreb er, som ovenfor betonet, baseret paa det energetiske Kvantitetsbegreb, der betragtedes som defineret udfra kendte fysiske Maalemetoder. Den termiske Kvantitet, som vi anvendte i ovenstaaende Exempel, danner principielt ingen Undtagelse herfra. I visse Henseender vil man dog formentlig tillægge Entropien en særlig Stilling, dels paa Grund af Begrebets historiske Udvikling og den særlige Behandlingsmaade, det underkastes i den traditionelle Thermodynamik, dels paa Grund af dets tilsyneladende mindre haandgribelige Kvantitets-karakter. Det vil være vor Opgave i det følgende Afsnit at fuldstændiggøre vort Arbejdsbegreb ved Paavisning af, hvorledes Entropien paa simpel Maade kan indføres i Thermodynamiken som den termiske Kvantitet.

3. Entropi-, Varme- og Temperaturdefinition.

Det er, som fremhævet i den foregaaende Afhandling, et Hovedsynspunkt for vor Behandling af energetiske Fænomener, at de reversible termiske Processer ikke adskiller sig i væsentlige Henseender fra andre reversible energetiske Processer, og at derfor Begrebet den termiske Grundproces, defineret som en Transport af den termiske Kvantitet fra et thermisk Potential til et andet, op-

træder sideordnet med Grundprocesser af anden Art. For den thermiske Kvantitet indførtes herved Betegnelsen Entropi, idet det under Anvendelse af den sædvanlige thermodynamiske Temperaturskala kunde vises, at det saaledes indførte Begreb var identisk med Entropien i den traditionelle Betydning.

I Postulatet om de reversible Processers Formulering som Grundprocesser, d. v. s. som Processer, der er karakteriseret alene som Transport af Kvantitet, vil der i og for sig være indeholdt tilstrækkeligt Grundlag for Entropidefinition. Af Hensyn til den vigtige Sammenhæng, som kan opstilles mellem Entropi, Varme og Temperatur, og til vort Formaal, at undgaa som Basis for Fremstillingen at benytte thermiske Begreber, der alene hviler paa traditionelle thermodynamiske Forestillinger, vil det dog være nødvendigt nærmere at præcisere den antydede Definition af Kvantiteten og at udvikle Sammenhængen mellem denne og de øvrige thermiske Begreber paa uafhængigt Grundlag. Vi vil herved gaa ud fra, at Fysikens Methode til Paavisning af Temperaturulighed og til Sammenligning af smaa Temperaturforskelle umiddelbart kan akcepteres.

Den thermiske Grundproces vil forløbe mellem to Systemer af forskellig Temperatur, naar disse bringes i reversibel, thermisk Kommunikation. Herved vil de to Systemer, som vi vil tænke os i Form af »Kalorimetre«, d. v. s. stofflige Systemer, der kun kommunikerer thermisk med Omgivelserne, begge undergaa visse Forandringer, som i Overensstemmelse med vor Opfattelse skyldes Optagelse og Afgivelse af den thermiske Kvantitet. Vor første Opgave vil være at definere Kvantiteten i Relation til den indtraadte Forandring. Denne vil bl. a. bestaa i »Temperaturændringer«, og man vil til Bestemmelse heraf kunne benytte Ud-

slaget paa et »empirisk« Thermometer eller en Række af empiriske Thermometre, d. v. s. Systemer, der ved Temperaturændringer forandrer sig paa maalelig Maade. For smaa Temperaturændringer vil, som Erfaringen viser, de forskellige Thermometerudslag, naar bortses fra ganske specielle Muligheder, der er uden Betydning for vor Opgave, være indbyrdes proportionale. Et enkelt af dem vil altsaa kunne benyttes som Maal for Temperaturændringen.

Den Entropimængde, der optages i et Kalorimeter under givne Betingelser, vil vi paa Basis af disse Betragtninger definere som proportional med Temperaturændringen i Kalorimetret, maalt som ovenfor angivet. Den optagne Entropimængde vil blive regnet positiv, hvis den medførte Temperaturændring efter sædvanlig Konvention for Temperaturmaaling er positiv. Idet ogsaa den nævnte Proportionalitetsfaktors numeriske Værdi fastsættes konventionelt, er den under de givne Betingelser, d. v. s. i det givne Kalorimeter, optagne Entropimængde saaledes fuldstændig bestemt. Vi har faaet en speciel, under givne Betingelser brugbar Entropidefinition. Men det er naturligvis paa Basis heraf ikke muligt at sammenligne Entropimængder, optagne under ulige Betingelser, f. Ex. i Kalorimetre af forskelligt Kalorimetermateriale, eller ved forskellig Temperatur. Ja, Spørgsmaalet om et Størrelsesforhold for Entropimængder under ulige Betingelser er i Virkeligheden paa dette Stadium af vor Betragtning, hvor den almindelige Entropidefinition endnu ikke er fuldstændig fastslaaet, uden egentlig Mening.

I Overensstemmelse med den i den tidligere Afhandling antydede Fremgangsmaade vil vi definere Entropien almindeligt som en Størrelse, der tilfredsstiller den specielle Definition og tillige er reversibelt transportabel. Dette

betyder, at vi, naar to Kalorimetre under vilkaarlige Betingelser er i reversibel thermisk Kommunikation, definitionsmaessigt vil fastsaette, at den af det ene Kalorimeter optagne Entropimængde er = den af det andet Kalorimeter afgivne. Denne Definition, der er i Overensstemmelse med Analogipostulatets Karakterisation af den thermiske Grundproces som en Kvantitetsflytning, fører, som man let ser, til en entydig Fastsættelse af Entropimængdens Størrelse. Er nemlig de konventionelle Temperaturændringer i Kalorimetrene I og II ved den betragtede Proces henholdsvis dt_1 og dt_2 og de tilsvarende optagne Entropimængder $C_1 dt_1$ og $C_2 dt_2$, hvor C_1 og C_2 er Konstanter (der kunde betegnes som Kalorimetrenes konventionelle Entropikapaciteter), og er i et analogt Forsøg, hvori den reversible Kommunikation imellem de to Kalorimetre foregaar ad en anden Vej, Temperaturændringerne henholdsvis dt_1 og dt'_2 , de tilførte Entropimængder altsaa henholdsvis $C_1 dt_1$ og $C_2 dt'_2$, saa vil for den totale Proces, der faas ved Kombination af de nævnte to Processer, forløbende i modsatte Retninger, Entropitilvæksten være $C_2(dt_2 - dt'_2)$. Denne maa imidlertid ifølge Arbejdsprincippet for den reversible Proces være = 0, hvoraf $C_2 dt_2 = C_2 dt'_2$. Naar Kalorimeter I ved reversibel Kommunikation afgiver en vis Entropimængde, vil den i II optagne være uafhængig af Processens Mekanisme. Definitionen af Entropi som en reversibelt transportabel Størrelse vil altsaa ikke kunne føre til Modsigelse.

Det vil bemærkes, at der ikke er Tale om et Bevis for Ligestorhed af optagne og afgivne Entropimængder, men kun om en Paavisning af Tilladeligheden af den definitionsmaessige Fastsættelse af Identitet. Denne Forskel er sikkert særlig iøjnefaldende for Entropikvantiteten. Men det maa erkendes, at en Sammenligning af Kvantiteter

under forskelligartede Betingelser ganske alment er principielt uigennemførlig, saa at man ikke uden specielle Definitioner er i Stand til at tillægge Paastanden om Kvantitetens Konstans en Mening, selv om vi har at gøre med Kvantiteter, hvis fysiske Bestemmelse forekommer umiddelbart let gennemførlig. I Virkeligheden maa Kvantitetsdefinitionen for at være energetisk tilfredsstillende ganske alment gøres afhængig af en Methode, der svarer til den for Entropien anvendte. Det vil dog formentlig være unødvendigt her at betragte dette mere erkendelsestheoretiske Spørgsmaal for de Kvantiteters Vedkommende, der ikke er af thermisk Art.

Den givne Definition af en Entropimængde som den reversibelt transportable thermiske Kvantitet har først og fremmest Betydning for Systemer af forskellig Temperatur. Ved Temperaturhomogenitet vil Entropitransport altid være reversibel, vi har da at gøre med den »neutrale« Grundproces. Ved Temperaturforskellighed derimod er Grundprocessen »aktiv«, d. v. s. den vil være knyttet til en Frembringelse enten af Varme eller af Arbejde. Det er med Lovene herfor, den thermiske Energetik i Hovedsagen beskæftiger sig.

Om Varmebegrebet, det 2det grundlæggende thermiske Begreb, hvormed Energetiken opererer, gælder, som allerede tidligere gjort opmærksom paa, at det, saalænge de betragtede Fænomener er reversible, ikke vil frembyde særlige Ejendommeligheder fremfor de analoge Begreber, der i den tidligere Afhandling blev betegnede som ækvipotentielle Energiarter. Det exceptionelle, der betegner Varmens Særstilling i Energetiken, fremkommer først ved Inddragning ogsaa af de irreversible Fænomener under vore Betragtninger. Varme er derfor trods den tilsyneladende

Simpelhed, hvormed den optræder i den sædvanlige Thermodynamik, i Forhold til Entropien et mere sammensat Begreb, hvis egentlige Karakter først fremgaar af en mere udførlig Analyse.

I den tidligere Afhandling er Sammenhængen mellem Entropi og Varme fremstillet paa Grundlag af det foreliggende traditionelle Temperaturbegreb. Det er imidlertid, som allerede nævnt, Formaalet her at udvikle de thermiske Begreber paa uafhængig Basis under Anvendelse af entydige Definitioner. Vi vil derfor nu søge en Fastsættelse af Varmebegrebet og af dets Forhold til Entropien uden Anvendelse af de i den traditionelle Thermodynamik optrædende Relationer.

Denne Opgave vil ligesom den tilsvarende Opgave for Entropibegrebets Vedkommende falde i to Afsnit, af hvilke det første angaar Varmedefinitionen under tilnærmelsesvis konstante Betingelser, d. v. s. naar Varmen optages i et Kalorimeter, der herved forbliver tilnærmelsesvis uforandret. Vi vil i dette Tilfælde definere Varmeoptagelsen som proportional med Temperaturændringen i Kalorimetret, maalt paa et vilkaarligt »empirisk« Termometer. Denne Definition er aabenbart identisk med Entropidefinitionen. Idet vi iøvrigt indfører de samme Konventioner som ved Entropidefinitionen, er det saaledes klart, at der ved konstante Betingelser, d. v. s. ved Anvendelse af samme Kalorimeter, overhovedet ikke kan skelnes mellem tilført Entropi og tilført Varme, da Forholdet imellem dem er bestemt alene ved en konventionelt fixerbar Proportionalitetsfaktor.

Til almindelig Fixering af Varmebegrebet under vilkaarlige Betingelser vil vi definere Varmen som en Størrelse, der foruden at tilfredsstille den specielle Definition er irreversibelt transportabel. Dette betyder, at vi, naar to Kalorimetre under vilkaarlige Betingelser er i irreversibel

thermisk Kommunikation, definitions­mæssigt vil fastsætte, at den af det ene Kalorimeter optagne Varmemængde er = den af det andet Kalorimeter afgivne. At denne Definition fører til et entydigt Varmebegreb, er et alment Erfaringsresultat, idet Forholdet imellem de indgaaende Varmemængder, hver for sig bestemt ved den for konstante Betingelser givne Methode, erfarings­mæssigt er uafhængigt af den irreversible Ledningsproces's særlige Mekanisme. Det vil ogsaa følge af Varmepri­ncipet paa Grundlag af Relationen mellem Varme og Entropi, som er opstillet i det følgende.

Det er aabenbart, at Entropi- og Varmemængde efter de givne Definitioner ikke kan skelnes fra hinanden ved Udførelsen af et enkelt Kalorimeterforsøg under givne Betingelser, ja overhovedet ikke ved Processer, der foregaar ved konstant Temperatur. Det er ved deres forskellige Transportabilitetsforhold ved varierende Temperatur at disse to Begreber udviser deres specielle Ejendommeligheder. Det er utvivlsomt, at det er de simple experimentelle Realisationsbetingelser for den irreversible Varmetransport, der har været bestemmende for den Stilling, som Varmen indtager i den traditionelle Thermodynamik som det oprindelige og grundlæggende thermiske Begreb, medens den i Praxis mere vanskeligt gennemførlige reversible Grundproces har anvist Entropien dens Plads som det afledede thermiske Begreb. Principielt set er Forholdet imidlertid netop det omvendte, idet Entropitransportens Karakter af en Grundproces, der er ganske analog med andre, f. Ex. mekaniske, kemiske og elektriske Grundprocesser, medfører den største Simpeltid med Hensyn til den thermodynamiske Opfattelse af selve Entropibegrebet. Med Varmetransporten og saaledes ogsaa med det

almene Varmebegreb forholder det sig ganske anderledes. Den irreversible Varmeoverføring er en ensidig Proces, Varmen altsaa ikke alment transportabel, som Tilfældet er med en Kvantitet. Varmetransporten kan ikke betegnes som en Grundproces, og dens enestaaende Karakter bliver først forstaaelig i Forbindelse med Studiet af Lovene for de irreversible Processer i Almindelighed. Dette Spørgsmaal er allerede ret udførligt behandlet i den foregaaende Afhandling, men vi skal senere tilføje en supplerende Betragtning i Tilslutning til en Temperaturdefinition, der hviler paa de her givne Definitioner af Varme og Entropi.

Ud fra disse Definitioner af Varme og Entropi er nemlig det tredie thermiske Begreb, Temperaturen, simpelt tilgængelig. Ifølge det fremførte er Entropi- og Varmemængde proportionale ved enhver vilkaarlig valgt konstant Temperatur med en af Temperaturen paa entydig Maade afhængende Proportionalitetsfaktor. Man kan altsaa skrive:

$$\delta Q = T \delta S, \quad (8)$$

hvor δQ og δS er de optagne Mængder af henholdsvis Varme og Entropi, og T er en Proportionalitetsfaktor, der alene og entydigt afhænger af Temperaturen. Vi vil da uden Modsigelse kunne benytte selve denne Faktor som et Maal for Temperaturen, saaledes at Ligning (8) kan betragtes som en Temperaturdefinition. Anvendt paa en thermisk Overføring mellem to Temperaturer kan (8) skrives:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{\delta Q_1}{\delta Q_2} \right)_{\text{rev.}} = \left(\frac{\delta S_2}{\delta S_1} \right)_{\text{irrev.}}, \quad (9)$$

saaledes at Temperaturforholdet ses at være = Forholdet mellem de tilsvarende Varmemængder ved reversibel og = det omvendte Forhold mellem de tilsvarende Entropi-

mængder ved irreversibel Kommunikation. Vi vil betegne den saaledes fastsatte Skala som den thermiske Temperaturskala.

Det skal her bemærkes, at det tilsyneladende vilde være en naturligere og med nærværende Fremstilling overensstemmende Methode at søge Temperaturen defineret paa Grundlag af Arbejdsprincippet, der for Forløbet af en enkelt Grundproces i Forbindelse med et Arbejdsreservoir kan udtrykkes ved:

$$\delta A = (P_1 - P_2) \delta K.$$

Hvis nemlig Kvantiteten allerede er defineret, kan denne Ligning, saaledes som paapeget i det foregaaende Afsnit, i al Almindelighed tjene til Fastsættelse af Potentialforskellen $P_1 - P_2$. Da vi nu i dette Afsnit har opstillet den almene Definition af en transportabel Entropimængde δS , vil den thermiske Arbejdsformel:

$$\delta A = (T_1 - T_2) \delta S \quad (10)$$

jo netop fremstille en saadan Temperaturdefinition.

Der kan da heller ikke være Tvivl om, at vi ved denne Ligning har faaet fixeret et konsekvent og rationelt Temperaturbegreb. Vi vil betegne den herved givne Skala som den energetiske Temperaturskala. Men det maa bemærkes, at medens Definitionen af den thermiske Skala fixerer Temperaturens absolute Værdi eller, om man vil, Nulpunktet for Skalaen, kan man af (10) kun aflede en Temperaturdifferentiel, hvilket betyder, at vi ikke har Midler til at bestemme Nulpunktet paa den energetiske Skala. Ganske i Almindelighed har vi i Arbejdsprincippet et Midde til Fastsættelse af en Potentialskala, uden at det derved er muligt at fixere Potentialets Nulpunkt. Dette hæn-

ger sammen med den Tilknytning til Grundprocessen, som enhver Arbejdsformel er baseret paa, idet der jo herved altid kun er Tale om Flytning af Kvantitet mellem forskellige Potentialer. Absolutværdien for Potentialet vil kun indgaa i Relationer, der angaar Dannelse eller Tilintetgørelse af Kvantitet, og er derfor i Almindelighed uden Betydning i Energetiken. Kun for det thermiske Potential er Sagen anderledes. Muligheden for at fastsætte Temperaturen absolut i den thermiske Skala paa Basis af Kendskab til Varmemængden er nøje knyttet til det Faktum, at vi netop for den thermiske Kvantitets Vedkommende, og alene for denne, har at gøre med en Ændring af dens absolute Mængde, saaledes som vi iagttager ved Forløbet af den irreversible Proces.

Vi vil til Sammenligning af de to her fremstillede Skalaer betragte en thermisk Grundproces, bestaaende i reversibel Transport af Entropimængden δS fra Reservoir I, hvis Temperatur i den thermiske og energetiske Skala er henholdsvis θ_1 og T_1 , til Reservoir II, hvis tilsvarende Temperatur er θ_2 og T_2 . For denne i Systemet I—II forløbende Grundproces gælder Arbejdsudtrykket (10), d. v. s. der vil indenfor Systemet foregaa et Arbejdstab, givet ved:

$$\delta A = (T_1 - T_2) \delta S,$$

og samtidig blive opsamlet en Arbejdsgevinst af samme Størrelse i et tilkoblet Arbejdsreservoir. Saafremt de i Systemet frembragte Forandringer kompenseres ved Overføring af Entropimængden δS fra et ydre Reservoir R_I , hvis thermiske Temperatur er θ_1 , til Reservoiret I og Overføring af samme Entropimængde fra II til et ydre Reservoir R_{II} , hvis thermiske Temperatur er θ_2 , vil I—II-Systemet slet ikke være blevet forandret, og det ydre Ar-

bejde kan siges at være dannet paa Bekostning af det thermiske Arbejdstab i R-Reservoirerne. Disse har, idet deres Funktion kun har bestaaet i neutral Varmeføring, ifølge Ligning (8) henholdsvis mistet Varmemængden $\Theta_1 \delta S$ og modtaget Varmemængden $\Theta_2 \delta S$, ialt altsaa mistet Varmemængden:

$$\delta Q = (\Theta_1 - \Theta_2) \delta S.$$

Da I—II-Systemet ikke har forandret sig, vil ifølge Varme-Arbejds-Ækvivalensprincippet, som vil blive opstillet i det følgende, Summen af Varme- og Arbejdstab i Omgivelserne være Nul. Vi faar altsaa:

$$(T_1 - T_2) \delta S = (\Theta_1 - \Theta_2) \delta S,$$

hvoraf man direkte kan fastslaa den thermiske og energetiske Skala som identiske. Men det maa udtrykkelig bemærkes, at denne Identitet af de to Skalaer ikke er forudsætningsløs, men, som fremhævet, er betinget af Ækvivalensprincippets Gyldighed.

Vi har ved disse Undersøgelser over Optagelse og Afgivelse af Entropi- og Varmemængder anvendt »Kalorimetre«, idet denne Betegnelse er benyttet i Overensstemmelse med ovenstaaende Definition og med almindelig fysisk Terminologi. Det indses imidlertid umiddelbart, at optagne eller afgivne Entropi- og Varmemængder ogsaa i Tilfælde af et System af ganske vilkaarlig Natur er underkastet de for disse thermiske Størrelser opstillede Transportabilitetsbetingelser. Det er derfor ikke forbundet med nogen Vanskelighed at bestemme de til et vilkaarligt System overførte Entropi- og Varmemængder, selv om de dertil svarende konventionelle Temperaturændringer som Følge af Systemets Komplicerthed ikke kan konstateres.

Naar vi ifølge det ovenfor fremsatte kan fastslaa, at der ved reversible Processer for Entropiens Vedkommende, ligesom for andre Kvantiteter, kun foregaar en Flytning fra en Tilstand til en anden, saa følger heraf, at Entropiforøgelsen i et System ved dets reversible og vilkaarligt kvantitetsvariable Overgang fra en given Tilstand I til en anden given Tilstand II er lige saa stor som Entropifor mindskelsen i det Entropireservoir, hvorfra Entropien overføres. Hvis System + Reservoir gennemløber en reversibel Kredsproces, kan man derfor slutte, at Entropimængden i Systemet herved ikke forandres, idet den analoge Sætning nødvendigvis maa være gyldig for Reservoir, der kun har været entropikommunicerende. I Systemer, der undergaar reversible Forandringer, er Entropien altsaa givet med Systemets Tilstand.

4. Energetisk Varmeudvikling.

Ved Siden af en Transport af Kvantitet, der er blevet fremstillet som karakteristisk for den reversible Proces, kan man som nævnt rent formelt tænke sig Processer, ved hvilke Kvantitet forsvandt eller opstod. Erfaringen lærer, at kun en enkelt af disse Processer i Virkeligheden er mulig, nemlig Dannelsen af Entropi, der er knyttet til den irreversible forløbende Grundproces. Denne Entropidannelse er ensbetydende med en Varmeudvikling, idet efter vor Opfattelse Ligning (8) i det foregaaende Afsnit er almen-gyldig. Da de i denne Ligning indgaaende Entropi- og Varmemængder kun er definerede som Størrelser, der tilføres et System udefra, bliver det Opgaven her at undersøge, hvorledes Mængderne af Entropi og Varme, der opstaar i et System ved irreversible Processer, principielt kan bestemmes, og hvorledes Almengyldigheden af den om-

talte Ligning (8) kan bevises. Tillige vil der naturligvis samtidig opstaa Spørgsmaalet om Relationen mellem de frembragte thermiske Størrelser og det tilsvarende Arbejdstab.

For rent mekanisk irreversible Processer og visse andre Processer af lignende Simpelhed foreligger der med Hensyn til Bestemmelsen af udviklet Varme og Entropi i og for sig intet særligt Problem, idet de Systemer, der her er Tale om, har Karakter af »Kalorimetre«, i hvilke »udviklede« thermiske Størrelser direkte kan identificeres med tilførte. Hvis f. Ex. to Metalstykker ved Gnidning mod hinanden under Overholdelse af Temperaturhomogenitet udviser en vis Temperaturstigning, vil man heraf beregne en Udvikling af Varme, som er lige saa stor som den Mængde af tilført Varme, der foraarsager samme Temperaturstigning. Analogt gælder, hvis Temperaturstigningen fremkaldes i en Leder ved Passage af en elektrisk Strøm. I andre Tilfælde, f. Ex. hvis der foregaar kemiske eller spatiske Grundprocesser, er en saadan Simpelhed ikke til Stede.

Vi vil med det Formaal at søge en almindelig Fixering af Varmeudviklingsbegrebet først betragte en vilkaarlig differential Grundproces, bestaaende i Transport af en Kvantitet δK fra en given Tilstand med det højere Potential P_1 til en anden given Tilstand med det lavere Potential P_2 . Efter vore tidligere meddelte Forudsætninger vil herved foregaa et Arbejdstab af Størrelsen:

$$\delta A = (P_1 - P_2) \delta K.$$

Hvis den differentiale Grundproces foretages paa reversibel Maade, vil et Arbejde af samme Størrelse som Arbejdstabet blive opsamlet i et tilkoblet Arbejdsreservoir.

Foregaar Processen derimod irreversibelt, vil intet ydre Arbejde blive registreret, og Systemets Slutningstilstand vil som Følge af det irreversible Fænomen, vi betegner som en Varmedvikling, udvise en Temperatur, der er infinitesimalt højere end Slutningstilstanden ved den reversible Proces. Skal de to Processer udvise samme Slutningstemperatur, maa der i det reversible Tilfælde tilføres eller i det irreversible Tilfælde bortføres en positiv Varmemængde δQ . Da denne Varmemængde saaledes ved iøvrigt ganske identiske Tilstandsforandringer udøver samme thermiske Effekt som det Fænomen, vi har betegnet som Varmedvikling, er det nærliggende at fastsætte, at Varmedviklingen — hvis Betydning og Værdi det er vor Opgave at fixere — definitionsmæssigt er identisk med Varmemængden δQ , der er direkte tilgængelig for Maaling.

Varmedviklingen ved en differential irreversibel Proces er saaledes defineret som den Varmemængde, der udefra maa tilføres ved den reversible Proces for at Reaktionsforløbet i de to Tilfælde skal blive det samme.

Er Processen af endelig Udstrækning, vil der ved dens irreversible Forløb naturligvis kunne ske endelige Ændringer i alle Potentialer. Idet vi atter identificerer Varmedviklingen med den Varmemængde, der maa tilføres, naar samme Proces forløber reversibelt, er det aabenbart, at den totale Varmedvikling maa være Summen af de i hvert Reaktionselement optrædende differentiale Varmedviklinger. Det er derfor nødvendigt til Bestemmelse af den søgte Varmemængde under det reversible Forløb at tilføre Varmen paa en saadan Maade, at Forandringen i Systemet Element for Element er identisk med Forandringen ved den irreversible Proces. Man kan sige, at det

drejer sig om en reversibel kinematografisk Reproduktion af det irreversible Reaktionsforløb. Den herved tilførte Varmemængde er da i Overensstemmelse med det for differentiale Processer anførte identisk med den irreversible Varmedvikling. Definitionen gælder ikke alene for afsluttede Systemer, men ogsaa for det Tilfælde, at Kvantiteter i vilkaarlig Mængde tilføres udefra. Det er denne Varme, der i den tidligere Afhandling er indført under Betegnelsen energetisk Varmedvikling. Denne er altsaa for en given irreversibel Proces defineret som den Varmemængde, der maa tilføres udefra, for at den givne irreversible Proces kan kinematografisk reproducere paa reversibel Maade. Vi skal nedenfor vise, hvorledes Betingelserne i denne Definition kan fixeres skarpere paa Grundlag af Ækvivalensprincippet, samt betragte dens Forhold til Begrebet »Varmedvikling« i den traditionelle Betydning.

Den ved den irreversible Grundproces frembragte Entropimængde faas paa Grundlag af en ganske analog Betragtning som den Entropi, der til reversibel kinematografisk Reproduktion af vedkommende Proces kræves tilført Systemet. Da tilført Varme og Entropi er sammenknyttet ved Ligning (8), vil den ovenfor beskrevne Tilførsel af Varmemængden δQ til det differentialt reagerende System være ensbetydende med Tilførsel af Entropimængden δS , bestemt ved denne Ligning. Følgelig vil ved den irreversible Proces samme Entropimængde være opstaaet i Systemet. Den i Begyndelsen af dette Afsnit fremsatte Anskuelse, at et Udtryk:

$$\delta Q = T \delta S, \quad (11)$$

konformt med (8), er af almen Betydning, gyldig saavel for tilførte som for irreversibelt frembragte Varme- og Entro-

pimængder, ses saaledes at være verificeret. Paa samme Maade vil for den integrale Proces Udtrykket:

$$Q = \int_1^2 T \delta S \quad (12)$$

ses at være almengyldigt, uafhængigt af, om de indgaaende thermiske Størrelser er tilførte eller udviklede i Systemet.

Det blev i Slutningen af det foregaaende Afsnit paavist, at Entropimængden i et System, der gennemløber en kvantitetsvariabel Kredsproces paa reversibel Maade, ikke forandres. Er den paagældende Kredsproces delvis irreversibel, saaledes at Entropi opstaar under en Del af Forløbet, vil efter det ovenanførte denne Kredsproces kunne kinematografisk reproducere paa reversibel Maade under Tilførsel af en Entropimængde, der er lig den irreversibelt frembragte. Systemets Entropiændring er altsaa den samme ved Kredsprocessens reversible og irreversibile Forløb, saaledes at den for den reversible Kredsproces opstillede Entropisætning ogsaa maa være gyldig for den irreversibile. Dette betyder, at Entropien i et System, der undergaar vilkaarlige Forandringer, er bestemt alene ved Systemets Tilstand, eller at den, i Overensstemmelse med sin Kvantitetskarakter, er en Tilstandsfunktion.

5. Ækvivalensprincippet.

Efter den i det foregaaende fremsatte Opfattelse af de reversible Processer som Processer, hvori energetiske Kvantiteter indgaar alene som transporterede, ikke som Størrelser, der frembringes eller tilintetgøres, vil det kunne hævdes, at ogsaa Varmeudvikling og Varmeforbrug efter den i det foregaaende Afsnit givne »energetiske« Defini-

tion er udelukket fra Optræden i Processer af den nævnte Art. Dette ses ogsaa umiddelbart ved Anvendelse af vort almindelige Postulat om Ugennemførligheden af Varme-Arbejds-Transformationen paa reversible Processer. Det følger heraf, at energetisk Varmeabsorption overhovedet er en Umulighed, og at energetisk Varmeudvikling med dertil knyttet positivt Arbejdstab er forbeholdt de irreversible Processer.

Som Indledning til den Undersøgelse over den kvantitative Sammenhæng imellem Arbejdstab og Varmeudvikling ved de irreversible Processer, som skal foretages i dette Afsnit, vil det være hensigtsmæssigt at betragte det traditionelle Princip om Ækvivalensen mellem Varme og Arbejde. Det er utvivlsomt at denne, ogsaa som Mayer-Joule-Principet betegnede, Sætning ikke omhandler Arbejde i den almindelige Betydning, hvori Begrebet optræder i den nærværende Afhandling, men alene mekanisk Arbejde eller visse andre Arbejdsformer af lignende Simpelt. Ogsaa Varmeudviklingsbegrebet, der indgaar i Ækvivalensprincippet, er det simple Begreb, hvis Størrelse er tilgængelig ved den sædvanlige Kalorimeteranordning. Det er Identiteten af disse Størrelser:

$$\delta A = \delta Q,$$

som det klassiske Ækvivalensprincip postulerer.

Om denne Ligning er først at bemærke, at den simple Sammenhæng, der udtrykkes heri mellem Varme og Arbejde, er betinget af, at en Varmemængde bestemmes paa den i Afsnit 3 angivne Maade som en Størrelse, der er irreversibelt transportabel. Hvis man i Forsøg med to Kalorimetre under ulige Betingelser omdanner samme Arbejds- mængde til Varme, vil Ækvivalensprincippet m. a. O.

forlange, at de thermiske Effekter, der frembringes i de to Kalorimetre, staar i numerisk samme Forhold til hinanden som de tilsvarende thermiske Effekter ved direkte thermisk Kontakt mellem Kalorimetrene. Man finder imidlertid i den traditionelle Thermodynamik Ækvivalensprincippet ofte begrundet med Henvisning til den experimentelle Paavisning af, at der altid kræves samme Mængde Arbejde til Frembringelse af en bestemt Temperaturstigning i et givet Kalorimeter¹. Dette er naturligvis en ganske utilstrækkelig Fixering af Begrebet. I visse Tilfælde, f. Ex. i den CLAUSSUS'ske Behandling af Varmekraftmaskinen, anses Varmen for reversibelt transportabel. Endvidere finder man undertiden Varmen defineret ved Hjælp af Ækvivalensprincippet², uden at der dertil er knyttet en Paavisning af dens karakteristiske Transportabilitetsbetingelser. Dette kan naturligvis ikke føre til nogen Ækvivalenslov. Til Trods for den Usikkerhed, der saaledes præger Varmebegrebet definitions-mæssigt, kan det dog siges, at det almindeligvis med Hensyn til sin Anvendelse indføres i Overensstemmelse med den i Afsnit 3 givne Definition, og vi vil derfor antage, at denne Definition kan opstilles ogsaa som den klassiske Thermodynamiks. Naturligvis er det kun Varme som tilført eller bortført, der herved defineres.

Men dernæst maa der med Hensyn til den experimentelle Begrundelse af Ækvivalensprincippet henledes Opmærksomheden paa følgende almindelige Forhold. Foreligger der som Opgave at sammenligne eller paavise Ligestorheden af to energetiske Størrelser, vil dette kunne foretages, saafremt de umiddelbart maales og udtrykkes i identiske En-

¹ Jfr. f. Ex. EUCKEN: Energie und Wärmeinhalt, p. 2, 1929.

² M. BORN: Phys. Zeitschr. **22**, 222 (1921).

heder. Man kan saaledes sammenligne og finde Udtryk for Forholdet imellem to Mængder af samme energetiske Kvantitet. Denne Metode kan ikke finde Anvendelse i det foreliggende Tilfælde, da det thermiske Arbejde og Varmen ganske vist begge udtrykkes som Produkt af Entropi og Temperatur, men den absolute Temperaturværdi, som ifølge Paavisningen i Afsnit 3 er nødvendig til Beregning af Varmemængden, først er tilgængelig netop paa Grundlag af det Ækvivalensprincip, hvis Gyldighed skal prøves. Men dernæst er en tilsvarende Mulighed for Sammenligning til Stede, saafremt to Størrelser af forskellig Art viser en fuldstændig gensidig Transformabilitet. Dette finder Udtryk ved Anvendelsen af Arbejdsprincippet, tiltrods for at de indgaaende Objekter, hvis indbyrdes Forhold man søger, maales i forskellige Enheder. Man taler i saa Tilfælde vel snarere om Ækvivalens end om Identitet. At 1 Volt-Coulomb er ækvivalent med 10^7 erg, betyder ikke alene, at det elektriske Arbejde 1 Volt-Coulomb kan omdannes til det mekaniske Arbejde 10^7 Erg, men ogsaa at den modsatte Omdannelse af 10^7 Erg til 1 Volt-Coulomb er mulig. Den fuldstændige Reciprocitet i Omdannelsen er Betingelsen for, at Ækvivalensen kan fastslaas.

Men denne Betingelse er jo i Forholdet mellem Varme og Arbejde ikke til Stede. Som udførligt paavist i den tidligere Afhandling, er Relationen ensidig, idet Arbejde vel kan omdannes til Varme, men den modsatte Proces under alle Omstændigheder er uigennemførlig. Hvad Erfaringen lærer os, er derfor ene og alene, at Arbejde ved Omdannelse til Varme præsterer en Varmemængde, der er proportional med Arbejdstabet. Den tillader meget vel den Mulighed, at Tilstedeværelsen af et ikke-energetisk Middel til Maaling af de paagældende Størrelser

i samme Enhed vilde afsløre en svigtende Ækvivalens ved Arbejdets Varmetransformation.

Naar Resultatet af de talrige Undersøgelsesmetoder, der har ført til Bestemmelse af det mekaniske Varmeækvivalent, synes at hvile paa Maalinger, der ikke alene angaar den irreversible Omdannelse af Arbejde til Varme, men ogsaa en reversibel Omdannelse af Arbejde til Varme eller af Varme til Arbejde, og naar denne genetiske Ækvivalens saa stærkt understreges i den traditionelle Behandling af Thermodynamiken, saa maa herom siges paa Basis af ovenstaaende almindelige Synspunkt, at saadanne Resultater altid vil være tilgængelige for, og efter nærværende Afhandlings Forudsætninger altid maa være underkastet, en Fortolkning, der principielt afviger fra den af den klassiske Thermodynamik givne. Man vil let se, at alle Metoder i Virkeligheden beror paa en Sammenligning af Arbejde, ydet i en reversibel Proces, med Varme, udviklet i den tilsvarende irreversible, idet det, der varierer fra Tilfælde til Tilfælde, alene er den Varme, der i samme Mængde tilføres udefra under det reversible og det irreversible Forløb.

Udfra Umuligheden af paa thermodynamisk Grundlag at bevise Existensen af den Ækvivalens af Varme og Arbejde, som Thermodynamiken hidtil har regnet med som en af dens Hovedsætninger, kunde det synes nærliggende at søge Ækvivalensprincippet erstattet med et ensidigt »Proportionalitetsprincip«, der holder sig til det rent erfaringsmæssige. Det er dog klart, at netop Umuligheden af Varmens Omdannelse til Arbejde forhindrer Ækvivalensprincippet i at kunne føre til nogen som helst thermodynamisk Modsigelse. Heller ikke Værdien af »Varmeækvivalentet«, d. v. s. det Antal mekaniske Arbejdsenheder, der medgaar

til Frembringelse af en Varmeenhed, berøres af Valget imellem de to Alternativer. Naar det endvidere betænkes, at Ækvivalensprincippet har en sikker ikke-thermodynamisk Basis, vil der, selv om vi erkender og fastholder dets i thermodynamisk Henseende svigtende Grundlag, ikke være Grund til at indføre noget Forbehold i Anvendelse af dette Princip paa de Omraader, indenfor hvilke det hidtil har været anvendt.

Det er tværtimod Formaalet i nærværende Afsnit at udvide Ækvivalensprincippets Domæne til Omfattelse af alle Arbejdsomraader. De nye Fænomener, der viser sig, naar vi gaar over til at betragte Varmefrembringelsen ved ikke-mekaniske Processer, og som utvivlsomt har været den væsentlige Aarsag til den Begrænsning i Princippet, som karakteriserer den klassiske Thermodynamik, bestaar i de samtidig med det irreversible Reaktionsforløb indtrædende Forandringer, som viser sig i det reagerende Systems »indre« energiske Egenskaber, og som er ejendommelige for Grundprocessen, og derfor bestaar, selv om den irreversible dannede Varme udvikles udenfor Systemet. Saa-danne Forandringer er vel principielt ogsaa til Stede, f. Ex. naar en Stofmængde flyttes fra et Gravitationspotential til et andet, men de er her af saa ringe Dimensioner, at de er uden Betydning for Problemet. Ved de kemiske, thermiske og spatiskke Processer vil der derimod foraarsages Ændringer i alle de indgaaende »indre« Potentialer, d. v. s. Tryk, Temperatur og kemisk Potential, og de mekaniske Processers Simpelt vil ikke længere være til Stede.

Vi har imidlertid i det foregaaende opstillet de almindelige Principer, hvorefter saavel Arbejdstab som Varmeutvikling ved den irreversible Proces kan bestemmes uafhængigt af deres Art. For Arbejdstabet gælder definitions-

mæssigt Ligning (3), hvilket saavel for differentiale som for integrale Processer betyder, at Arbejdstabet er lige saa stort som Arbejdstabet i Systemet, naar den betragtede irreversible Proces reproducere kinematografisk paa reversibel Maade. Og for Varmeudviklingen gælder definitions-mæssigt, at den er lig den Varmemængde, som maa tilføres ved denne reversible Reproduktion af Processen.

Idet vi i Overensstemmelse med Hovedtanken i nærværende Fremstilling generaliserer de for mekaniske Processer anerkendt gyldige Love til almen Anvendelighed, vil vi for irreversible Processer af vilkaarlig Art, og idet ovennævnte Definitioner for Arbejdstab og Varmeudvikling indføres, postulere, at det til de irreversible Processer knyttede Totalarbejdstab og den samtidig ved Processen udviklede Varmemængde er numerisk ækvivalente. Det kvantitative Indhold af dette Postulat, der kan formuleres ved Hjælp af Udtrykket:

$$\Sigma \delta A = \delta Q, \quad (13)$$

vil vi betegne som det almindelige Ækvivalensprincip. Men det bør dog ikke overses, at Iagttagelsesgrundlaget ogsaa angaar Fortegnet for de i (13) indgaaende Størrelser.

Vi opstiller dette Princip som gyldigt for de irreversible Processer, der her særlig har været taget i Betragtning, nemlig de kvantitetsafsluttede Processer. Men da selve Arbejdsbegrebet, som tidligere bemærket, bestaar uantastet, naar der foruden Kvantitetstransporten foregaar en Tilførsel af Kvantitet, og da ogsaa Varmeudviklingsbegrebet er lige vel defineret i afsluttede og ikke afsluttede Systemer, vil vi betragte Ækvivalensprincippet som alment.

Med Hensyn til den experimentelle Verifikation af Prin-

cipet gælder, at det herfor nødvendige Materiale til en vis Grad kan betragtes som identisk med det, den klassiske Thermodynamik har indsamlet som Bevis for »Energisætningen«. Det vil i alle Tilfælde principielt dreje sig om Betragtning af Processer, der kan forløbe i fuldstændig Afslutning fra Omgivelserne, idet Tilstanden I irreversibelt omdannes til Tilstanden II. Om en saadan Proces vil den klassiske Thermodynamik summarisk postulere, at den forløber uden Energiændring, selvom Tilstand I omdannes til Tilstand II i Kommunikation med Omgivelserne. Nærværende Fremstilling vil derimod, hvis der under den samme Tilstandsforandring optages Varmemængden Q fra Omgivelserne og udrettes Arbejdet A til Omgivelserne, definitions-mæssigt identificere disse Størrelser med henholdsvis Varmeudvikling og Arbejdstab ved den irreversible Proces. Ligestorheden af A og Q følger derefter paa Grundlag af Ækvivalensprincippet.

Problemer af denne Art vil iøvrigt blive nærmere behandlet i Afsnit 7, der omhandler Energibegrebet i Almindelighed. Paa dette Sted vil vi kun undersøge Ækvivalensprincippets Anvendelse paa de irreversible, rent thermiske Processer, der, som allerede berørt i den tidligere Afhandling, i visse Henseender frembyder særlig Simpelt.

Den irreversible Proces, der forløber, naar to Varmereservoirs eller Kalorimetre bringes i thermisk Kontakt, er i det foregaaende anvendt som Grundlag for selve Varmebegrebet, idet det definitions-mæssigt fastsættes, at den af det ene Kalorimeter afgivne Varme er lige saa stor som den af det andet Kalorimeter modtagne. Denne Varmetransport er imidlertid et Naturfænomen, der i sin ydre Form er uden Sidestykke. Uden en Analyse, der kan bringe

den ind under almindeligere Synspunkter, maa Varmen fortolkes substantielt som en Kvantitet, hvilket fører til thermodynamisk Konflikt, eller Tydningen maa baseres alene paa den molekularkinetiske Opfattelse. I det tidligere Arbejde er Varmebegrebet fortolket ved Paapegelsen af, at Varmeledningsprocessen er en Entropitransport, der som Følge af irreversibelt Forløb er ledsaget af en Varmeutvikling. Den fremstiller m. a. O. Virkeliggørelsen af den irreversible thermiske Grundproces, og dens enestaaende Art beror paa, at det alene er ved denne, at transporteret og frembragt Kvantitet er af identisk Art. At denne Opfattelse fører til en kvantitativ Overensstemmelse med Erfaringen, kunde vises paa Grundlag af Ækvivalenssætningen, og idet der benyttedes samme Temperaturskala ved Anvendelsen af det thermiske Arbejdsudtryk $\delta A = (T_1 - T_2) \delta S$ og ved Udtrykket $\delta Q = T \delta S$, der sammenknytter Varme og Entropi. Korrektheden af denne Behandling følger af den i Afsnit 3 af nærværende Afhandling givne Paa-visning af, at de to nævnte Temperaturskalaer netop under den indførte Betingelse, at Ækvivalensprincippet er gyldigt, vil være identiske.

Derimod kan der overfor denne Fortolkning af Varmeledningsfænomenet gøres gældende, at den ikke helt har frigjort sig for et Element af ufortolket Varmetransport, idet nemlig den Varme, som opstaar ved Irreversibiliteten, og som dannes i den mellem de to Kalorimetre etablerede Leder, hvis Temperatur varierer fra T_1 til T_2 , ifølge Ræsonnementet ledes videre til Omraader af lavere Temperatur ved en Proces, der er identisk med den, hvis Fortolkning søges.

Det er imidlertid ikke forbundet med Vanskelighed at opstille en fuldstændig energetisk Theori for Varmeled-

ningsfænomenet paa det allerede benyttede Grundlag, idet enhver Varmetransport opfattes som en under Varme- eller Entropidannelse foregaaende Entropistrømning. Vi vil til dette Øjemed tænke os en stationær thermisk Strøm gennem en Leder, der forbinder to Varmereservoirer, hvis Temperatur er T_1 og T_2 , maalt paa den thermiske Skala. Den stationære Tilstand er bestemt derved, at der overalt i Lederen gennem hvert Tværsnit passerer samme Mængde Varme Q pr. Tidsenhed. Den samtidig passerende Entropimængde S er i hvert Tværsnit givet ved:

$$Q = TS, \quad (14)$$

hvor T er Tværsnittets Temperatur. Entropistrømmen er saaledes ikke konstant, men vokser i Styrke med Afstanden fra den højere Temperatur T_1 .

Ved Passage af Entropimængden S gennem Temperaturintervallet dT vil det thermiske Arbejdstab være:

$$\delta A = -SdT, \quad (15)$$

hvor T maales efter den energetiske Skala. Som vi har set, kan denne erstattes af den thermiske Skala, under Forudsætning af Ækvivalensprincipets Gyldighed. Under samme Forudsætning vil der ved den irreversible Passage i Stedet for Arbejdet δA opstaa en lige saa stor Varmemængde:

$$\delta q = -SdT = -Qd\ln T \quad (16)$$

og følgelig Entropien:

$$\delta s = -Sd\ln T = -Q \frac{dT}{T^2}. \quad (17)$$

Da denne deltager i Entropistrømningen, vil Mængden af strømmende Entropi gennem de forskellige Tværsnit af Lederen ændres efter Ligningen:

$$dS = -S d \ln T, \quad (18)$$

hvoraf ved Integration fra T_1 til T_2 :

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = -\ln \frac{T_1}{T_2}, \quad (19)$$

idet S_1 er den Entropimængde, der forlader T_1 , og S_2 den, der ankommer til T_2 . Da (19) ogsaa kan skrives:

$$T_1 S_1 = T_2 S_2,$$

eller ifølge (14):

$$Q_1 = Q_2, \quad (20)$$

ses det, at den givne Fortolkning af Ledningsprocessen som en i Overensstemmelse med Ækvivalensprincippet forløbende Entropistrømning umiddelbart fører til den i det foregaaende givne Beskrivelse af Varmen som irreversibelt transportabel. Klarlæggelse af Ledningsprocessens energetiske Mekanisme giver saaledes samtidig den energetiske Forstaaelse af selve Varmebegrebet.

Ovenstaaende Analyse giver tillige et klart Indtryk af Betydningen af den Temperatur, ved hvilken den irreversible Varmedannelse foregaar, for Størrelsen af den frembragte Varme i en Proces, der er givet ved sin Begyndelses- og Slutningstilstand. Hvis f. Ex. det mekaniske Arbejde A omdannes til Varme i et Kalorimeter af Temperaturen T under Overholdelse af Temperaturhomogenitet under hele Forsøget, vil efter Ækvivalensprincippet den udviklede Varmemængde Q være uafhængig af T . I en Række af forskellige Forsøg af denne Art, afvigende fra hinanden alene ved Kalorimetrenes Temperatur, er Q altsaa uforandret. Foretages derimod Varmetilførslen til et Kalorimeter paa »indirekte« Maade, saaledes at Varmen først udvikles ved Temperaturen T_1 og derfra ledes ned til den

lavere Temperatur T_2 , hvorved Begyndelsestilstanden og Slutningstilstanden bliver identiske med Begyndelses- og Slutningstilstanden i det tilsvarende »direkte« Forsøg ved T_2 , saa vil Varmeudviklingen være forskellig i de to Tilfælde, idet der i det »indirekte« Forsøg til Varmemængden Q vil adderes den ved den irreversible Ledningsproces fra T_1 til T_2 udviklede Varme, hvis Værdi efter Formel (16) er:

$$Q'' = Q \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (21)$$

Lignende Forhold vil naturligvis gøre sig gældende ganske almindeligt ved de irreversible mekaniske eller lignende Processer, hvis den frembragte Entropi deltager i paafølgende irreversible Processer, saaledes f. Ex. hvis der ved Gnidning opstaar Temperaturforskelle, der derefter udjævnes ved thermisk Ledning. Forudsætningen for at den energetiske Varmeudvikling ved en mekanisk Proces kan bestemmes ved et simpelt Kalorimeterforsøg, d. v. s. Forudsætningen for, at den er identisk med den thermometriske, er altsaa, at der ikke under Forsøget opstaar Temperaturer, der i væsentlig Grad afviger fra Kalorimeterets Middeltemperatur i det paagældende Øjeblik.

Der skal sluttelig gøres opmærksom paa, at Gyldigheden af det almindelige Ækvivalensprincip tillader en skarpere Definition af de Betingelser, hvorunder den i det foregaaende Afsnit fastsatte Methode til Bestemmelse af Arbejdstabet og den energetiske Varmeudvikling kan gennemføres. Hvis det nemlig er givet, at den reversible Reproduktion af en irreversibel Proces kræver tilført udefra en Varmemængde, der er lige saa stor som det samtidig i et Arbejdsreservoir opsamlede Arbejde, saa vil denne Varmemængde for hvert enkelt Reaktionselements Ved-

kommende, og saaledes ogsaa for Totalprocessen, kunne tilvejebringes ved irreversibel Transformation af det tilsvarende Arbejdselement, efter at dette er opsamlet i Arbejdsreservoir et og dets Størrelse er konstateret. Der kræves i saa Fald ikke tilknyttet ydre Varmekilder af ubestemt Karakter, men den reversible Proces vil foregaa i et System, der i samme Grad som den irreversible, den reproducerer, er afsluttet fra Omgivelserne.

6. Det traditionelle Varmetoningsbegreb og Varme-Arbejds-Relationen.

Medens der efter Hovedsynspunkterne i nærværende Fremstilling ved de reversible Processer foregaar en Omsætning mellem forskellige Arbejdsarter i Overensstemmelse med Arbejdsprincippet, uden at Varme herved forbruges eller opstaar, vil der efter de traditionelle Forestillinger ved disse Processer kunne optræde saavel »Udvikling« som »Absorption« af Varme. Et saadant kalorisk Fænomen betegnes med et fra Thermokemien hentet Udtryk som Varmetoning. Vi skal nu underkaste denne Paastand en nærmere Prøvelse.

Der skal først erindres om, at den paa Arbejdsprincippet hvilende Beskrivelse af de reversible Processer udmærker sig ved den fuldstændige Symmetri, hvormed alle energetiske Kvantiteter og Potentialer indgaar saavel i de almindelige som i de specielle Formler. Paa Grundlag heraf maa, som ogsaa tidligere bemærket, enhver Usymmetri, der indføres i de reversible Processers Behandling, paa Forhaand henføres til en Skævhed allerede i Problemstillingen. Naar den traditionelle Opfattelse mener ved Siden af det thermiske Arbejde, der indtræder i de reversible Processer paa Linie med andre Arbejdsformer, at maatte

indføre en anden, speciel thermisk Energiform, maa det derfor meget nøje undersøges, hvormed en saa paafaldende Antagelse er begrundet.

Denne Undersøgelse vanskeliggøres noget derved, at Theorien for det reversible Varmefænomen paa intet Sted i den traditionelle Thermodynamik er fremstillet blot nogenlunde i Sammenhæng. Der findes ingen Angivelse af de almindelige Principer, hvorefter man kan paavise en optrædende reversibel Varmetoning eller maale dens Størrelse. Et Studium af de Tilfælde, hvori det omhandlede Varmefænomen betragtes som en særlig fastslaaet Realitet, giver dog det Indtryk, at det er Temperaturændringen i Systemet, der efter de traditionelle Synspunkter tjener som Kriterium for en optrædende Varmetoning, og at dennes Fortegn er bestemt ved Temperaturændringens Fortegn. Hvad angaar Størrelsen af den frembragte eller forbrugte Varmemængde, synes den at blive beregnet i Overensstemmelse hermed som den Varmemængde, der skal fjernes fra det reagerende System eller tilføres dette, for at den paagældende Proces skal foregaa isothermt. Det er i Henhold til denne Opfattelse, at den traditionelle Fremstillings Varmetoning i det tidligere Arbejde er blevet betegnet som den thermometriske Varmetoning, idet dog denne Betegnelse vil blive anvendt paa det nævnte thermometriske Fænomen saavel for reversible som for irreversible Processer.

Idet vi i Mangel af en klar Definition indenfor selve det Videnskabsomraade, der hævder Realiteten af den reversible Varmetoning, antager, at Begrebet lader sig fastsætte i Overensstemmelse med ovenstaaende Antagelse, viser der sig overfor dette Begreb straks den ovenfor omtalte principielle Betænkelse, beroende paa den herved

i Behandlingen indførte Usymmetri. Det maa nemlig hævdes, at en Temperaturændring ved den reversible Proces i ingen Henseende kan gøre Krav paa en principielt væsentligere Betydning end en Ændring i andre energetiske Potentialer, f. Ex. Tryk og kemisk Potential, som samtidig optræder i Systemet. Det er derfor vilkaarligt og irrationelt at antage Dannelsen af en ny Energiart paa Basis af en Temperaturstigning uden at gøre nogen tilsvarende Antagelse paa Basis af en Ændring i Tryk og kemisk Potential.

Denne Betragtning er af saa afgørende Betydning, at der allerede heri synes at være tilstrækkeligt Grundlag for Afvisning af den traditionelle Paastand om det reversible Varmetonningsfænomen. Men end mere slaaende viser sig Nødvendigheden heraf, naar man betænker Arbejdsprincipets Fordring, at det totale Arbejdstab i et reversibelt lukket System er Nul. Hvis Varme opstod eller forsvandt i et lukket System ved reversible Processer, vilde en saadan Proces kollideres med Ækvivalens- og Energiprincipet, idet der intet Ækvivalent vilde kunne paapeges for den opstaaede eller forbrugte Varme.

Ogsaa uden Antagelse af Arbejdsprincipet i dets fulde Almindelighed vil denne Konklusion kunne drages ved Betragtning af simple Tilfælde, i hvilke Arbejdsomsætningen fra alle Synspunkter er utvivlsom. Er det paagældende System f. Ex. en Luftart, der ændrer sit Rumfang reversibelt i Kommunikation med et Arbejdsreservoir, vil Arbejdstabet p δ v i Luftarten være knyttet til Arbejdsgevinsten δA i Reservoiret. Da disse to Arbejdsmængder ved Maaling i samme mekaniske Enheder viser sig fuldstændig identiske, vil det efter Ækvivalensprincipet være udelukket, at der herved kan ske Dannelse eller Forbrug af Varme,

der jo dog ogsaa efter de klassiske Anskuelser er en Form for Energi, hvis Opstaaen kræver sit Ækvivalent.

Den her nævnte Proces har for ideale Luftarters Vedkommende spillet en vigtig Rolle i Theorien for de reversible Varmefænomener og for Varme-Arbejds-Transformationen i det hele, idet den har været anset for paa en særlig anskuelig Maade at illustrere den formentlige Overgang fra Varme til Arbejde og omvendt. Komprimeres en ideal Luftart i thermisk Kommunikation med et stort Varmereservoir, vil nemlig den i Reservoiret optagne Varmemængde være lige saa stor som det tilførte Arbejde, og den komprimerede Luftart kan nu expandere irreversibelt uden at ændre sin Temperatur, hvorved Systemets oprindelige Tilstand genoprettes. Samtidig kan som det faktiske Nettoresultat noteres et kalorisk Fænomen, bestaaende i, at det tilførte Arbejde er omdannet til en ækvivalent Varmemængde. Efter den klassiske Thermodynamik¹ er det den reversible Kompression, der foraarsager det ydre Arbejdstab og Dannelse af den ækvivalente Varmemængde, der overføres til Reservoiret, medens den efterfølgende irreversibile Expansion er et uvirksomt Tillægssfænomen, der foregaar uden »Energiomsætning«. Efter nærværende Fremstilling derimod sker Arbejdstab og Varmedannelse naturligvis ved den irreversible Del af Processen, medens den reversible, hvis Totalarbejdstab er Nul, kun er ansvarlig for den Temperaturstigning, der optræder sammen med Ændring af de andre energetiske Potentialer, og som tillader den neutrale Overføring af en endelig Varmemængde til Reservoiret at finde Sted.

De særlig simple Forhold, der i fysisk Henseende udmærker de ideale Luftarter, gør disse til en vis Grad til far-

¹ Jfr. f. Ex. MÜLLER-POUILLET: Lehrbuch d. Physik III, 654 (1907).

lige Objekter for de energetiske Undersøgelser, der har principielle og almene Lovmæssigheder som Maal. Betragtning af det specielle er ofte en uheldig Vej til Forstaaelse af det almindelige. Ovenstaaende traditionelle Fortolkning af Expansionsprocessen og Resultater af lignende Art, der er omtalt i den tidligere Afhandlings Afsnit 6, er bemærkelsesværdige Exempler i denne Henseende. Til den herskende Uklarhed har utvivlsomt ogsaa bidraget Indførelsen af molekulartheoretiske Argumenter i den energetiske Betragtning, idet man identificerer den kinetiske Molekylenergi med »Varme«, opfattet mere som en abstrakt Artsbetegnelse end som en Størrelse eller Mængde, der er skarpt energetisk defineret¹.

Saavel af Symmetri Grunde som af Hensyn til Opretholdelse af Varme-Arbejds-Ækvivalensprincippet er det saaledes nødvendigt at afvise Antagelsen af en Dannelse eller et Forbrug af Varme ved den reversible Proces. Spørgsmaalet kan imidlertid ikke anses for paa udtømmende Maade diskuteret, uden at det særlige Forhold, som den klassiske Thermodynamik har opstillet i Forbindelse med Varme-Arbejds-Transformationen, er taget i Betragtning. Det er velbekendt, at en saadan Transformation ikke anses for mulig som isoleret Proces, men menes kun at foregaa i Forbindelse med visse ledsagende Processer, der betegnes som Kompensationer. Det er paa ingen Maade ualmindeligt, at dette Krav paa mere eller mindre aabenlys Maade tilsidesættes ved de til dette Emne knyttede Betragtninger, men i Realiteten er Fordringen derom utvivlsomt til Stede, og selve 2den Hovedsætning i Thermodynamiken er i den W. THOMSON'ske Formulering et Udtryk

¹ Jfr. f. Ex. R. CLAUSIUS: Die kinetische Theorie der Gase, p. 16 (1889—91).

for Nødvendigheden heraf. Til Afgørelse af, hvilken Rolle man kan tillægge disse Kompensationsprocesser, vil det nu være formaalstjenligt først at opstille en almindelig, rent skematisk Inddeling af Reaktionsformernes logiske Muligheder. Vi vil hertil benytte den klassiske Karakteristik, der er baseret paa Processens Entropiændring, og som ogsaa nærværende Fremstilling, i Overensstemmelse med Betragtningen i Afsnit 9, kan slutte sig til.

Vi finder, idet vi betragter kvantitetsafsluttede Systemer, følgende Muligheder:

1. Processer, ved hvilke Entropien forøges. Isolerede Processer af denne Art er irreversible.

2. Processer, ved hvilke Entropien ikke forandres. Disse Processer er reversible.

3. Processer, ved hvilke Entropien formindskes. Disse Processer, tagne for sig, er efter alle Synspunkter uigennemførlige.

Som allerede tidligere bemærket, vil en i Naturen virkelig forløbende Proces altid kunne opfattes som sammensat af Delprocesser, der i Tilfælde af reversible Totalprocesser alene vil være Grundprocesser, tilhørende den ovenstaaende Kategori 2. Ved denne Sammensætning af den reversible Totalproces vil Arbejdsprincippet overholdes og Entropikonstansen fremkomme som en naturlig Konsekvens af Reversibiliteten. Rent skematisk vil imidlertid den reversible Totalproces ogsaa kunne sammensættes af Processer, hørende under Kategorierne 1 og 3, idet Entropigevinsten i den ene tænkes at kompensere Entropitabet i den anden. M. a. O. den reversible Totalproces kan rent skematisk sammensættes af eller spaltes i to Delprocesser, af hvilke den ene er irreversibel og den anden umulig.

En nærmere Undersøgelse af dette Spørgsmaals Be-

handling vil vise, at den ovenfor skildrede Methode i den traditionelle Thermodynamik ikke alene betragtes som en skematisk Sammensætning af den reversible Totalproces, men ogsaa som dens genetiske Fortolkning i en Række vigtige Tilfælde. Tankegangen er den, at den umulige Proces bliver muliggjort ved Tilknytning af den irreversible som »Kompensation«. For visse Enkeltprocesser, særlig Varmekraftmaskinens Funktion, er denne Fortolkning behandlet i den tidligere Afhandling, og der skal herom eller om den thermiske Grundproces i Almindelighed her kun gøres opmærksom paa, at det ikke er muligt ved dens skematiske Sammensætning efter klassisk Methode at præcisere Processen i en saadan Grad, at Temperaturen af den Varmemængde, der er Genstand for den formentlige Arbejdsttransformation, lader sig bestemme. I hvilket Omfang, den nævnte Fortolkning tænkes gennemført almindeligt i den traditionelle Behandling, kan vanskeligt afgøres, da Problemet slet ikke synes at have paakaldt Opmærksomheden, men da der ikke er fastslaaet noget Princip, der tillader at adskille de for de forskelligartede Fortolkningsmetoder tilgængelige Tilfælde fra hinanden, og det heller ikke ses, paa hvilken Basis et saadant Princip skulde kunne opstilles, maa man principielt anse denne Methode for alment karakteriserende for den traditionelle Behandling af de reversible Processer.

Der kan dog ikke være Tvivl om, at den fuldkomne Vilkaarlighed, hvormed den omtalte Spaltning af den reversible Proces lader sig realisere, i sig selv berører Methoden og de paa dens Anvendelse beroende Konklusioner enhver theoretisk Betydning. Er Totalprocessen:

$$X \rightarrow Y \qquad (I)$$

og Delprocesserne:



og:



vil man nemlig som Partialproces (II) kunne indsætte en hvilkensomhelst imaginær Proces, idet Kompensationsprocessen (III) derefter altid vil kunne indrettes paa en saadan Maade, at:

$$X_1 + X_2 = X,$$

$$Y_1 + Y_2 = Y,$$

d. v. s. saaledes at Totalprocessen (I) fremkommer. F. Ex. skulde den reversible Udladning af et Akkumulatorbatteri kunne opfattes som en Omdannelse af Varme til elektrisk Arbejde og paafølgende irreversibelt, kompenserende Forløb af den kemiske Udladningsproces, medens omvendt Opladningen skulde opfattes som en spontan, mod Affiniteten foregaaende kemisk Ladningsproces, kompenseret af det tilførte elektriske Arbejdes Omdannelse til Varme. En saadan Opfattelse vilde være analog med CLAUSIUS's Fortolkning af Varmekraftmaskinen. De ovenstaaende Betragtninger udelukker dog saadanne i sig selv ganske unaturlige Fortolkninger fra nogen Realitetsbetydning, og den derpaa hvilende Argumentation for Muligheden af en Varme-Arbejds-Transformation maa erkendes ikke at føre til det tilsigtede Maal.

Det er et afgørende Punkt i de ovenstaaende Betragtninger, at en Temperaturændring ikke i al Almindelighed kan tages som Tegn paa en i Systemet foregaaende kalorisk Proces, naar der herved forstaas Dannelse eller

Forbrug af en Varmemængde, hvortil der svarer et Arbejdsækvivalent. At der optræder en »thermometrisk Varmetoning« er utvivlsomt, thi denne er, efter det ovenstaaende, defineret ved Temperaturændringen, men dette er et rent Terminologispørgsmaal, og at tillægge den Karakter af Varme i energetisk Forstand vilde føre til Konflikt med Energiprincipet. Kun hvis Systemet har »Kalorimeterkarakter«, er der — saaledes som benyttet i selve Varmedefinitionen — en simpel Sammenhæng mellem Temperaturændring og Varmemængde. Det følger heraf, at heller ikke til Bestemmelse af den til irreversible Processer knyttede og med Arbejdstabet ækvivalente Varmedevikling vil et Temperaturudslag kunne tjene, idet et saadant kun for en Del er betinget af Irreversibiliteten. Bestemmelse af denne Varmemængde maa, som beskrevet i forrige Afsnit, ske paa en anden Maade.

Til den Varmemængde, der beregnes paa Basis af et Temperaturudslag i et reagerende System, og som vi har betegnet som den thermometriske Varmedevikling, knytter der sig dog i visse Tilfælde først og fremmest for isotherme, irreversible Processer betydelig Interesse. Erindres det, at den ifølge den ovenfor vedtagne Definition, for en given Proces er identisk i Størrelse med den Varmemængde, som maa fjernes fra det reagerende System eller tilføres dette, for at den paagældende Proces kan forløbe isothermt, saa ses det, at denne Definition umiddelbart kun kan anvendes paa differentiale Processer. Ved Processer af endelig Udstrækning faas Varmedeviklingen ved Integration af de differentiale Varmedeviklingsselementer fra Begyndelses- til Slutningstilstanden gennem et endeligt Temperaturinterval.

7. Energi.

Det egentlige Grundlag for Thermodynamikens Energi-begreb er Sætningen om Varmens og Arbejdets Ækvivalens. Saalænge vore Betragtninger er indskrænkede til de reversible Processer, der paa udtømmende Maade er beskrevne ved Gyldighed af Arbejdsprincippet $\sum \delta A = 0$, vil Betegnelsen af Arbejdet som »Energi« og af Arbejdstabet som et Energital ikke medføre nogen ny Begrebsdannelse eller i det hele taget have nogen Realitetsbetydning. Lige saa lidt vil Betegnelsen af Varmen som »Energi« paa nogen Maade være et nyt Karakteristikum for Varme ved saadanne Processer, hvori der kun foregaar en Varmetransport paa reversibel Maade, d. v. s. ved konstant Temperatur. Hvis vi derimod under vore Betragtninger inddrager ogsaa de irreversible Processer, ved hvilke Arbejde efter vore Forudsætninger alment omdannes til Varme, vil den numeriske Ækvivalens, som herved viser sig at være til Stede, tilkendegive Existensen af et Fællesbegreb, der omfatter begge disse Størrelser, og for hvilket det vil være naturligt og nyttigt at indføre en særlig Betegnelse. Det er paa denne Basis, Energibegrebet i Thermodynamiken er frembragt. Hvis vi definerer den Energimængde, der opstaar i et i alle Henseender afsluttet System som Følge af deri foregaaende Processer, ved Ligningen:

$$\delta E'' = \delta Q'' - \delta A'', \quad (22)$$

der udtrykker, at denne Energimængde er den udviklede Varme minus Arbejdstabet, og hvis vi i denne Ligning indfører Ækvivalensprincippet: $\delta Q'' = \delta A''$, saa følger heraf:

$$\delta E'' = 0, \quad (23)$$

en Sætning, der betegnes som Energiprincipet. Der udsiges herved, at der ikke kan ske Energiændringer i et System, der er fuldstændig afsluttet fra Omgivelserne, idet Tilvækst og Tab indenfor Systemet vil ophæve hinanden. Sætningen kaldes ogsaa Thermodynamikens 1ste Hovedsætning eller Loven om Energiens Konstans. Da (22) er en Energidefinition, ses det dog let, at denne under forskellige Betegnelser optrædende Grundsætning ikke gaar ud over det, der allerede i Ækvivalensprincipet er postuleret som et direkte Udtryk for energetiske Erfaringer.

Der kendes i Thermodynamiken ingen Processer, der er sideordnede med Arbejds-Varmetransformationen. Energiprincipet er derfor en Lov af særlig Karakter, principielt ganske forskellig fra Loven om »Materiens Konstans«, med hvilken den ofte parallelliseres. En Relation imellem Stof og Energi, som Relativitetsteorien forlanger, ligger udenfor Thermodynamiken.

Energibegrebet er dog ikke udtømmende beskrevet ved Relationen (22), der alene redegør for Processer i afsluttede Systemer. Vi vil definitions-mæssigt fastsætte, at en Ligning af Formen (22) fremstiller Energertilvæksten i et System ogsaa for de Tilfælde, hvor Arbejdet og Varmen tilføres udefra til Systemet. Den almindelige Energidefinition gaar imidlertid videre, idet den ogsaa tager saadanne Forandringer af et System i Betragtning, som hidrører fra Tilførsel udefra af Kvantiteter af vilkaarlig Art. Vi vil med W. GIBBS¹ og i Overensstemmelse med de i den foregaaende Afhandling fremsatte Betragtninger definere Energien alment ved Udtrykket:

$$dE = \sum P dK, \quad (24)$$

¹ W. GIBBS: Collected Works I, Thermodynamics, p. 63 (1928).

idet dE betegner den Energimængde, som tilføres til det betragtede System, naar dette ved det deri herskende Potential P faar Kvantitetstilvæksten dK . For Energi, der efter (24) hidrører fra Kvantiteter, der kan betegnes som faktisk tilførte, er denne Ligning af ganske formel Karakter. At den kan anvendes som et almindeligt Energiudtryk, der ogsaa omfatter de ved (22) fremstillede Energiarter, følger deraf, at ogsaa disse sidste kan skrives paa den ved (24) givne Form. Vi har jo nemlig for Arbejdstabet og Varmeudviklingen de i det foregaaende opstillede og begrundede Formler:

$$\Sigma \delta A = \Sigma (P_1 - P_2) \delta K \quad (25)$$

og:

$$\delta Q = \Sigma T \delta S, \quad (26)$$

der begge er konforme med (24). Vi vil understrege denne Forskel ved at spalte den totale Energertilvækst i to Led:

$$\delta E = \delta E' + \delta E'', \quad (27)$$

af hvilke:

$$\delta E' = \Sigma' P \delta K \quad (28)$$

og:

$$\delta E'' = \Sigma'' P \delta K \quad (29)$$

fremstiller de Energioptagelser, der hidrører henholdsvis fra tilførte og indenfor Systemet transporterede eller opstaaede Kvantiteter, idet vi herved lader »Systemet« omfatte ogsaa de Afsnit af »Omgivelserne«, hvormed det kun er arbejdskommunicerende.

Ved Indførelse af (23) i (27) faas:

$$\delta E = \delta E' = \Sigma' P \delta K, \quad (30)$$

der direkte udtrykker, at Energertilvæksten i et System er = den udefra optagne Energi, og at derfor, i Overensstem-

melse med Ækvivalensprincipets Fordringer, Energien i et afsluttet System er konstant.

Det er af Betydning at bemærke den Væsenforskel, der karakteriserer de to Energibestanddele $\delta E'$ og $\delta E''$, hvori den totale Energertilvækst kan spaltes. Leddet $\delta E''$ er, som udtrykt ved Ligning (22), sammensat af Energimængder, der er genetisk og kvantitativt sammenknyttede ved de eksisterende Varme-Arbejds-Relationer. Energien $\delta E'$ derimod, der hidrører fra Kvantitetstilførsel udefra, repræsenteres ikke i noget Ækvivalensprincip og lader sig ikke almindeligt beregne paa Grundlag af dens faktorielle Sammensætning. En Omdannelse til andre Energiformer vilde nemlig kræve, at Kvantiteten δK enten blev frembragt eller tilintetgjort. Og en Beregning af Energimængden vilde forde, at Potentialets absolute Værdi var energetisk tilgængelig. F. Ex. maatte man for Rumfangsenergiens Vedkommende kræve, at i Udtrykket $dE = -pdv$ Rumfanget dv kunde tilintetgøres, og Trykket p bestemmes absolut. Ingen af disse Muligheder er til Stede. Kun hvis Entropi er den tilførte Kvantitet, er Forholdet anderledes, idet saavel Entropien kan opstaa, og Varme derfor dannes af Arbejde, som ogsaa det tilhørende Potential, Temperaturen, som vist i Afsnit 3, er tilgængelig for absolut energetisk Bestemmelse, netop paa Grundlag af Entropimængdens Inkonstans. Det er herigennem, at Varmen eller Produktet $T\delta S$ opnaar en Tilknytning til Arbejdet, som andre analoge Energier af Formen $P\delta K$ ikke er i Besiddelse af.

Den almindelige Ligning (24) har saaledes udelukkende formel Betydning. En Energertilvækst, som et System undergaar ved Tilførsel af et herhenhørende δK kan kun kompenseres ved Fjernelse af denne Kvantitet under Be-

tingelser i Systemet, der er identiske med Betingelserne under dens Tilførsel.

Ved Siden af den ved (23) udtrykte Sætning, der omfatter afsluttede Systemer, er der i den traditionelle Thermodynamik opstillet et Energiprincip, der omfatter Systemer, der er aabne for Kvantitetstilførsel. Dette Princip postulerer, at Energien er en Tilstandsfunktion, eller at Energiændringen ved Overgang af et System fra en Tilstand I til en Tilstand II vil være uafhængig af den Vej, ad hvilken Overgangen sker. Vi vil til Undersøgelse af denne Sætnings Forhold til Arbejds- og Ækvivalensprincippet og til Energidefinitionen (24) lade det betragtede System gennemløbe en reversibel Kredsproces i Kommunikation med et Arbejdsreservoir og et Antal Kvantitetsreservoirer. Er Potentialerne i Systemet P og i Reservoirerne P° , vil den i Systemet og i Reservoirerne optagne Energi være henholdsvis:

$$\Delta E = \oint P_1 dK_1 \quad (31)$$

og:

$$\Delta E^\circ = \oint P_1^\circ dK_1^\circ. \quad (32)$$

Er Arbejdstabet i Arbejdsreservoirret ΔA , gælder endvidere for Totalsystemet:

$$\Delta E + \Delta E^\circ = \Delta A. \quad (33)$$

Da Systemet, som Følge af Kvantitetens Karakter af Tilstandsfunktion, under en Del af Processen vil have afgivet til et Reservoir den samme Mængde af den paagældende Kvantitet, som det har modtaget fra samme Reservoir i en anden Del af Processen, og da Potentialet i Reservoirret, der kun kommunikerer med Hensyn til en

enkelt Kvantitet, alene afhænger af den heraf i ethvert Stadium af Processen afgivne Mængde, maa den Energi-mængde, som ialt er optaget i Reservoirerne, ved Kredsprocessens Afslutning være Nul:

$$\Delta E^{\circ} = 0. \quad (34)$$

Det samme maa da gælde for det reagerende System + Arbejdsreservoir, da disse i Forening med Kvantitetsreservoirerne udgør det afsluttede Totalsystem. Da det reagerende System er vendt tilbage til sin oprindelige Tilstand, og et Arbejdsudslag i Arbejdsreservoir, derfor vilde være opstaaet uden et dertil svarende Ækvivalent i andre Dele af Totalsystemet, maa man ifølge Arbejdsprincippet sætte $\Delta A = 0$. Men heraf følger:

$$\Delta E = 0, \quad (35)$$

hvilket betyder, at Reaktionssystemets Energi efter Kredsprocessen er uforandret.

Er den betragtede Kredsproces irreversibel, udkræves yderligere til Beviset et Entropireservoir, til hvilket den i Systemet irreversibelt dannede Entropi overføres. I saa Fald vil, som det let ses, Indførelse af Ækvivalensprincippet i Stedet for Arbejdsprincippet føre til samme Resultat som ovenfor.

Vi finder altsaa, at det er muligt paa Basis af disse to Principer og Energidefinitionen (24) at aflede et Energifprincip, der udtrykkes ved Paastanden om, at Energien af et System ikke ændrer sig, naar Systemet i vilkaarlig Kommunikation med Omgivelserne gennemløber en Kredsproces. Denne Sætning er ensbetydende med, at Energien er en Tilstandsfunktion, og med andre tidligere nævnte

Former, hvorunder Energiprincippet for aabne Systemer optræder i den traditionelle Fremstilling.

Det samme ses udfra vor almindelige Energidefinition (24) ved den GIBBS'ske Integrationsmethode. Tænkes et givet System opbygget af dets infinitesimale Kvantitets-elementer, omfattende Stof, Rumfang og Entropi, paa en saadan Maade, at disse tilføres fra givne Reservoirer i det Forhold, hvori de er til Stede i Systemet, vil alle kemiske Potentialer, saavel som Tryk og Temperatur, forblive konstante under Opbygningen. Ved Integration af Ligning (24), der under de fastsatte Betingelser er let gennemførlig, faas som almindeligt Udtryk for et Systems Energi:

$$E = \sum P_i K_i. \quad (36)$$

Denne Ligning viser, at E er en Tilstandsfunktion, da alle de sammensættende Faktorer P og K er Tilstandsfunktioner.

Efter Ligning (36) kan Energien af et System opfattes som sammensat af forskellige Energiformer, der hver for sig er Tilstandsfunktioner, og hvis Sum er Totalenergien:

$$E = E_1 + E_2 + \dots, \quad (37)$$

hvor:

$$E_1 = P_1 K_1,$$

$$E_2 = P_2 K_2,$$

o. s. v. Tænkes Systemet opbygget alene af Entropi, Rumfang og Stof, bliver Energiudtrykket:

$$E = TS - pv + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots, \quad (38)$$

hvor man kan sætte:

$E_S = TS$ = Thermisk Energi.

$E_v = -pv$ = Rumfangs- eller spatisk Energi.

$E_{n_1} = \mu_1 n_1$ = Kemisk Energi (1).

$E_{n_2} = \mu_2 n_2$ = Kemisk Energi (2)

O. S. V.

Ved almindelig Differentiation af (36) vil Energiændringen for hver Energiarts Vedkommende dele sig i to Led:

$$dE_1 = P_1 dK_1 + K_1 dP_1, \quad (39)$$

af hvilke det første repræsenterer den Tilvækst i den paa-gældende Energiart, som skyldes Tilførsel, Transport eller Produktion af den tilhørende Kvantitet, medens det andet hidrører fra en Potentialtilvækst, som er en Følge af Systemets vilkaarlige Ændring. Summen af de førstnævnte Energiændringer giver efter (24) den totale Energiændring, medens den sidstnævnte, som man let ser, i Følge den GIBBS'ske Fundamentalligning:

$$\sum K_1 dP_1 = 0 \quad (40)$$

har Summen Nul.

Ligning (40) kan betragtes som Udtrykket for et specielt »Energiprincip«, der indenfor de ved dets Form bestemte Rammer er af universel Gyldighed, i Modsætning til det analoge Udtryk (35), der kun gælder for afsluttede Systemer. Det er altsaa meget vel muligt for hver enkelt Energiart at operere med et Differential, der bestemmes af Potentialændringen ved konstant eller variabel Kvantitet, men ved Beregningen af den totale Energiændring vil disse Differentialer automatisk forsvinde.

Det er paa Grundlag af denne Betragtning aabenbart, at ingen Energimængde af Formen KdP kan indgaa i energetiske Processer som Ækvivalent for Arbejde eller Ener-

giændringer af Formen PdK, der ifølge (24) giver et fuldstændigt Udtryk for de Ændringer, som et Systems Energi undergaar i eller uden Kommunikation med Omgivelserne. Det vilde derfor være fuldstændig misvisende f. Ex. at opfatte den thermiske Energi TS som Varme efter den Definition, der i det foregaaende er givet af Begrebet en Varmemængde. Dette Synspunkt er af Interesse i det navnlig i Afsnit 6 behandlede Spørgsmaal om den reversible Varme-Arbejds-Transformation og bidrager til at belyse Arten af de Argumenter, hvorved den traditionelle Thermodynamik har søgt at løse dette Problem.

Den ovenstaaende Fremstilling benytter, som det ses, den i og for sig nærliggende Fremgangsmaade at definere Energien af et System og postulere de for Energien gældende Love paa Grundlag af de Forandringer, der foregaar med selve Systemet. Den klassiske Methode er forskellig herfra, idet det efter W. THOMSON og PLANCK er almindeligt at definere Energiændringen af et System ved dets Overgang fra Tilstand I til Tilstand II som det mekaniske Ækvivalent af alle »ydre Virkninger«, der ledsager denne Overgang, og at opstille dette Ækvivalents Uafhængighed af den særlige Mekanisme, hvorefter denne Overgang fra I til II finder Sted, som det egentlige Energi-princip¹. Hvis vi betegner »Systemet« med A og Omgivelserne med B, saaledes at $A + B$ er et fuldstændig afsluttet Totalsystem, er det altsaa den klassiske Methode til Bestemmelse af Energiændringen i A at undersøge Forandringerne i B. Da A og B imidlertid maa betragtes som principielt ganske sideordnede Enheder, maa denne

¹ WILLIAM THOMSON: Trans. Roy. Soc. Edinburgh **20**, 475 (1853).
M. PLANCK: »Das Prinzip der Erhaltung der Energie«, p. 104 (1913), og Thermodynamik, 9te Aufl., p. 40 (1930).

Methode umiddelbart synes formaalsløs. Den kan naturligvis være fordelagtig, i det Tilfælde at A er et indviklet System og B et simpelt, f. Ex. et Arbejdsreservoir. Men da dette ikke kan alment forudsættes, og f. Ex. ogsaa den Mulighed er til Stede, at A er simpelt og B indviklet, saa ses det ikke, at der i den anviste Methode skulde være givet et Energidefinitionsprincip, der paa nogen Maade har almindelig eller principiel Betydning.

Det maa endvidere bemærkes, at det »mekaniske Ækvivalent« af ydre Virkninger kun er principielt tilgængeligt, naar disse »Virkninger« er repræsenterede af de forskellige Arbejdsarter og Varme. Hvis der til Systemet eller dets Omgivelser føres Kvantitet, f. Ex. en kemisk Komponent, kan det mekaniske Ækvivalent heraf ikke umiddelbart angives. Selv uden en Definition af dette Ækvivalent kan Energiprincippet for aabne Systemer — saaledes som ovenfor vist ved Anvendelse af Ligning (24) — dog afledes og udtrykkes ved Paastanden om Energiens Tilstandsfunktionskarakter. Bestaar Problemet derimod i Angivelse af Størrelsen af den Energiændring, som et System undergaar ved en vilkaarlig Tilstandsforandring, saa kræves der, som i det hele taget ved Anvendelse af de thermodynamiske Funktioner, en Standardisering af de forskellige Kvantiteters Potentialer i valgte Normaltilstande. Dette er naturligvis Forudsætningen for Beregning af Energiændringen efter (24) og alle andre Ligninger, der udtrykker Energiændringen som Funktion af et Potential, der er forskelligt fra Temperaturen. Men det maa ogsaa være Forudsætningen for den klassiske Energidefinition, saafremt den skal udstrækkes til Gyldighed for Systemer, der paa vilkaarlig Maade er udsat for Indgreb fra Omgivelsernes Side.

8. Arbejdet og den integrale Proces.

Arbejdsbegrebet er i 1ste Afsnit blevet udviklet paa Basis af Betragtninger over den differentiale Proces, d. v. s. en Proces, i hvilken infinitesimale Kvantiteter transporteres gennem endelige Potentialdifferenser. At Arbejdet ved Processer af endelige Dimensioner kan faas ved Integration af det differentiale Arbejdsudtryk, naar Integrationsvejen er fastlagt, har ogsaa været benyttet som en selvfølgelig Slutning ved forskellige Problemers Behandling i det foregaaende. I dette Afsnit skal Spørgsmaalet om det integrale Arbejde betragtes med særligt Henblik paa de Synspunkter, der er herskende ved den traditionelle Behandling af dette Emne.

I Undersøgelsen af det Arbejde, der er knyttet til en integral Proces, vil det System, som omfattes af Processen, kunne være defineret som et fuldstændig afsluttet System, eller det kan være koblet til et ydre Arbejdsreservoir, eller der kan være Adgang for Tilførsel til det af vilkaarlige Kvantiteter. Afhængende af de fastsatte Betingelser, vil Arbejdssætningen fremtræde i forskellig Form.

Vi vil opstille Opgaven i Overensstemmelse med den traditionelle Behandling, idet der spørges: Hvilket Arbejde kan vindes, d. v. s. registreres i et tilkoblet Arbejdsreservoir, ved reversibel Overgang af et givet System til et andet?

Saafermt de to Systemer er givne med samme Indhold af hver af de indgaaende Kvantiteter, vil den reversible Omdannelse: System I $\rightarrow$ System II kunne foregaa kvantitetsafsluttet fra Omgivelserne. I dette Tilfælde vil alene Anvendelsen af Arbejdsprincippet vise, at Arbejdet, som registreres i Arbejdsreservoir, er uafhængigt af den Vej, ad hvilken Processen forløber. I Overensstemmelse

hermed kan der, som berørt i Afsnit 1, tillægges saadanne Systemer en potentiel Energi, der kun afhænger af Tilstanden, og hvis Differens i to givne Tilstande angiver det paagældende Arbejde.

Saafermt derimod Indholdet af Kvantitet i de to givne Systemer ikke er det samme, idet Kvantitetsmængden i System I er:

$$K_1^I, K_2^I, K_3^I, \dots$$

og i Systemet II:

$$K_1^{II}, K_2^{II}, K_3^{II}, \dots,$$

saaledes at der til Omdannelse af det givne Begyndelsessystem I til det givne Slutningssystem II kræves tilført Kvantiteterne:

$$K_1^{II} - K_1^I, K_2^{II} - K_2^I, \dots,$$

saa er aabenbart Spørgsmaalet om, hvilket Arbejde der kan vindes ved denne Proces, fuldkommen ubestemt og uden Mening, idet der ved Spørgsmaalets Formulering intet er givet om, hvorfra de paagældende Kvantiteter skal hentes, om Arbejdet, der vindes ved Overføring af disse til Systemet, skal medregnes til det søgte Arbejde, eller i Tilfælde heraf, om Overføringen skal foretages paa reversibel eller irreversibel Maade.

Vi skal ved Undersøgelsen af den almindelige Behandling af dette Problem først betragte visse Specialtilfælde. Lad den paagældende Proces være en adiabatisk Gasexpansion. Dette betyder, at Begyndelsessystemet er en Luftart af et Rumfang v^I og Slutningssystemet samme Luftart af Rumfanget v^{II} , og at Rumfanget er den eneste Kvantitet, med Hensyn til hvilken de to Systemer differerer.

Det Arbejde, der kan vindes ved denne Proces, er efter den traditionelle Opfattelse:

$$A = \int_I^{II} p dv, \quad (41)$$

en Størrelse, der aabenbart har en bestemt, ved Tilstandene I og II given Værdi, da ved den adiabatisk Tilstandsforandring Integrationsvejen for Differentialet er fastlagt.

Forudsætningen for dette Udtryks Rigtighed er, som man let ser, dels at Rumfanget $v^{II} - v^I$, hvormed Systemet er blevet forøget, er hentet fra et Vakuum, dels at Overføringen fra Vakuum til Systemet er foregaaet reversibelt, og endelig, at Overføringsarbejdet er medregnet i det søgte Arbejde.

Som næste Specialtilfælde vil vi betragte samme Begyndelsessystem med Entropien S^I , medens Slutningssystemet har Entropien S^{II} , og iøvrigt alle andre Kvantiteter er identiske. Arbejdet A ved Omdannelsen af System I til System II er efter den traditionelle Opfattelse Nul. Forudsætningen for Rigtigheden heraf er aabenbart, at det Arbejde, som vindes ved den reversible Overføring af Entropien $S^{II} - S^I$ fra det Entropireservoir, hvorfra det hentes, til Systemet, enten ikke er medregnet, eller paa Grund af specielt Valg af Reservoirret har Værdien Nul, eller, som tredje Mulighed, at Overføringen er foregaaet paa irreversibel Maade.

Som tredje Specialtilfælde vil vi betragte samme Begyndelsessystem, men antage, at Slutningssystemet afviger fra Begyndelsessystemet baade med Hensyn til Rumfang og Entropi. Efter den traditionelle Opfattelse er i saa Tilfælde:

$$A = \int_I^{II} p dv, \quad (42)$$

en Størrelse, der ikke har nogen bestemt Værdi, da Integrationsvejen her vil afhænge af den Rækkefølge, i hvilken Elementer af den samlede Rumfangsændring $v^{\text{II}} - v^{\text{I}}$ og den samlede Entropiændring $S^{\text{II}} - S^{\text{I}}$ tilføres fra de respektive Reservoirer. Det er ofte det her nævnte Tilfælde, der i den traditionelle Thermodynamik henvises til som et simpelt Exempel paa Arbejdets Udefinerthed ved den integrale Proces. Forudsætningen for Rigtigheden af Udtryk (42) er aabenbart, at den Forskel i Beregningsmaaden for tilført Rumfang og tilført Entropi, der er vist at være til Stede i de to foregaaende Exempler, er bibeholdt i det nærværende. Med andre Ord at Rumfangstransporten antages reversibel og medregnes ved Beregning af A, medens der ikke regnes med en reversibel Entropitransport.

Foruden ved Rumfang og Entropiindhold vil de to Systemer, der sammenlignes, kunne afvige fra hinanden ved forskelligt Indhold af Stof, en Mulighed, hvormed den traditionelle Behandling dog ikke beskæftiger sig. Derimod regnes naturligvis med Stoftransport i Systemet, ligesom i det hele taget enhver Grundproces indenfor dette anses for mulig.

Den ganske forskelligartede Behandlingsmaade, som den traditionelle Thermodynamik anvender overfor Rumfang og Entropi, har utvivlsomt sin Oprindelse i den rent praktiske Forskel, der for disse to Kvantiteters Vedkommende er forbundet med den reversible Transport, idet denne jo er let gennemførlig for Rumfangets, men i Almindelighed vanskeligere gennemførlig for Entropiens Vedkommende. En principiel Forskel bestaar dog ikke i denne Henseende, og den traditionelle Behandlingsmaade maa derfor fra et principielt Synspunkt siges at være urationel.

Der maa knytte sig mere theoretisk Interesse til en Besvarelse af det opstillede Spørgsmaal, naar der gives de forskellige indgaaende Kvanliteter en ensartet og symmetrisk Behandling, idet det vil være let derefter at udsondre og beskrive de Tilfælde, som har særlig praktisk Betydning.

Vi vil først fastsætte, at Rumfang og Entropi ved Omdannelse af System I til System II i alle Tilfælde tages reversibelt fra givne Reservoirer, henholdsvis af Trykket p_0 og Temperaturen T_0 , og iøvrigt tillade vilkaarlige Grundprocesser at foregaa reversibelt indenfor Systemet under dets Ændring fra Tilstand I til Tilstand II.

Det totale Arbejde, der herved opsamles i tilkoblede Arbejdsreservoirer, kan da udtrykkes ved:

$$A = A_i + A_v + A_s, \quad (43)$$

hvor A_i er Arbejdstabet, hidrørende fra Grundprocesser i Systemet, medens A_v og A_s er Arbejdstabet, hidrørende fra henholdsvis Rumfangs- og Entropitransporten. For Totalarbejdet gælder, idet man anvender Energiprincippet paa det samlede System, og E_i , E_v , E_s betegner Energien henholdsvis i Systemet, Rumfangs- og Entropireservoiret:

$$A = -\Delta E = -\Delta E_i - \Delta E_v - \Delta E_s. \quad (44)$$

Dette Arbejde er uafhængigt af Processens Mekanisme. Hvis man derfor i Spørgsmaalet om Arbejdet ved den betragtede Ændring af Systemet fra Tilstand I til Tilstand II medregner A_v og A_s , vil dette Arbejde være en Funktion alene af de to Tilstande.

Hvis de nævnte Transportarbejder ikke medregnes, er Arbejdet alene A_i . Vi har nu almindeligt, idet dK er Kvantitetstilvæksten i Systemet:

$$A_v + A_s = - \int_I^{II} (p_0 - p) dv + \int_I^{II} (T_0 - T) dS, \quad (45)$$

eller ved Indførelse af (43):

$$A_i = A + \int_I^{II} (p_0 - p) dv - \int_I^{II} (T_0 - T) dS. \quad (46)$$

Kombineres denne Ligning med (44), idet samtidig indføres det almindelige Energiudtryk (24):

$$dE = \sum PdK, \quad (47)$$

faas:

$$A_i = -\Delta E_i - \int_I^{II} p dv + \int_I^{II} T dS. \quad (48)$$

Da Værdien af de to Integraler under de gældende Forudsætninger er ubestemt, maa A_i , d. v. s. det Arbejde, der kan vindes ved den betragtede Ændring af Systemet fra Tilstand I til Tilstand II, naar Overføringsarbejderne for de tilførte Kvantiteter ikke medregnes, være afhængigt af den Vej, ad hvilken Processen ledes. I de særlige Tilfælde, hvor p og T er konstante under Processen, vil dog Arbejdet være fixeret ved Grænsetilstandene.

Hvis endelig det Tilfælde betragtes, at Arbejdet, saaledes som det er almindeligt i den traditionelle Behandling, kun for Rumfangsoverføringens, men ikke for Entropioverføringens Vedkommende, medregnes i den omspurgte Arbejdsværdi, vil denne blive bestemt ved $A_i + A_v$, og man finder da paa samme Maade som ovenfor:

$$A_i + A_v = -\Delta E_i - \Delta E_v + \int_I^{II} T dS \quad (49)$$

eller:

$$A_v = -\Delta E_v + \int_I^{II} p dv. \quad (50)$$

Arbejdet vil saaledes i Almindelighed være afhængigt af Vejen. Kun hvis T er konstant under Processen, bliver Arbejdsværdien aabenbart given alene ved Slutnings- og Begyndelsestilstanden.

Denne Paastand om Arbejdets Tilstandsbestemthed ved isotherme Processer er netop den klassiske Thermodynamiks og er, som vi ser, baseret paa den vilkaarligt valgte Beregningsmaade for Arbejdet. Det fra et alment Standpunkt irrationelle Forhold, at der for et enkelt af de energetiske Potentialer kræves en Særstilling ved Beskrivelsen af Begreber og Fænomener af ganske almen Art, finder altsaa sin Forklaring i det Moment af Vilkaarlighed, der fra et principielt Synspunkt findes allerede i Definitionen af det klassiske Arbejdsbegreb.

Betragtes Spørgsmaalet helt almindeligt, idet vi betragter et reversibelt reagerende System, aabent for en Række forskellige Kvantiteter, nemlig:

$$K_1, K_2, K_3 \dots\dots\dots,$$

$$K'_1, K'_2, K'_3 \dots\dots\dots,$$

for hvilke Overføringsarbejderne medregnes for den første Rækkes Vedkommende og ikke medregnes for den andens, vil det Arbejde, der vindes, være givet ved:

$$A_i + \Sigma A_{K_1} = -\Delta E_i - \Sigma \Delta E_{K_1} + \Sigma \int_I^{II} P'_1 dK'_1, \quad (51)$$

hvor $\Sigma \Delta E_{K_1}$ er Summen af Energertilvæksterne i Rækken af K_1 -, K_2 - Reservoirir, og $P'_1, P'_2 \dots\dots$ de i Systemet optrædende Potentialer, der hører til de paa tilsvarende Maade markerede Kvantiteter.

Hvis alle Arbejderne ved Overføring fra Reservoirir medregnes, reduceres (51) til:

$$A_i + \Sigma A_{K_1} = -\Delta E_i - \Sigma \Delta E_{K_1}. \quad (52)$$

Hvis derimod ingen af disse Overføringsarbejder medregnes, reduceres (51) til:

$$A_i = -\Delta E_i + \Sigma \int_I^{II} P'_1 dK'_1. \quad (53)$$

I første, men ikke i andet Tilfælde, er Arbejdet under vilkaarlige Betingelsesvariationer bestemt som en Tilstandsfunktion.

Endelig kan Formel (51) ogsaa bringes til Anvendelse paa en reversibel Kredsproces. Denne Betegnelse anvendes almindeligvis i Thermodynamiken om en Proces, ved hvilken »Systemets« to Grænsetilstande I og II er identiske, medens der er foregaaet en Ændring af Tilstanden i medvirkende Reservoir, simplest bestaaende i to Grundprocesser, der er koblede gennem Systemet.

For saadanne Processer er for det første:

$$\Delta E_i = 0, \quad (54)$$

saaledes at det almindelige Arbejdsudtryk for Kredsprocessen bliver:

$$A_i + \Sigma A_{K_1} = -\Sigma \Delta E_{K_1} + \Sigma \oint P'_1 dK'_1. \quad (55)$$

Hvis der for hver af K_1 -Kvantiteternes Vedkommende kun anvendes et enkelt Reservoir, er endvidere:

$$\Delta E_{K_1} = \Delta E_{K_2} = \dots \Sigma \Delta E_{K_1} = 0, \quad (56)$$

saaledes at man for Kredsprocessens Arbejde faar:

$$A_i + \Sigma A_{K_1} = \Sigma \oint P'_1 dK'_1. \quad (57)$$

Anvendes dette Udtryk paa den simple CARNOT'ske Kredsproces, for hvilken:

$$A_1 = 0,$$

og, efter det klassiske Beregningsprincip:

$$\Sigma \oint P'_1 dK' = \oint TdS,$$

faas, idet tillige (50) indføres, følgende Udtryk for det vundne Arbejde:

$$A_v = \oint TdS = \oint pdv. \quad (58)$$

Den almindelige Form (55) kan betragtes som Arbejdsudtrykket for den generaliserede Carnot'ske Kredsproces, i hvilken de fire Variable p , v , T og S , der indgaar i den simple Proces, er erstattede af vilkaarlige Par af korresponderende Potentialer og Kyantiteter, og hvor Processens Funktioner i tilsvarende Grad varierer.

Som det vil fremgaa af ovenstaaende, er den i den traditionelle Behandling tilstedeværende Usymmetri i Anvendelsen af Arbejdsbegrebet, der gør sig gældende f. Ex. i dens Indførelse af Differentiallet pdv , men ikke TdS som et Arbejdselement, begrundet i en utilstrækkelig Erkendelse af den uløselige Forbindelse, hvormed Arbejdsbegrebet er knyttet til Grundprocessen, d. v. s. til en Kvantitetstransport, i hvilken Modtager- og Afsenderpotentialet nødvendigvis optræder jævnsides.

Dette Forhold gør sig gældende paa typisk Maade i den thermodynamiske Funktionstheori, hvor saadanne Funktioner som fri Energi og thermodynamisk Potential optræder som forskelligt benævnte »Arbejdsfunktioner«. Som det kan ventes, er denne Betragtning begrundet i en lig-

nende usymmetrisk Opfattelse af de forskellige i Thermodynamiken optrædende Kvantitets-Potential-Produkter som den, der ovenfor er paapeget.

9. De thermodynamiske Hovedsætninger.

Ved Opstilling af de almindelige energetiske Grundprinciper paa Grundlag af det foreliggende Erfaringsmateriale, saaledes som det er nærværende Afhandlings Opgave, vil det ikke paa Forhaand være afgjort, hvorledes dette Materiale skal afgrænses, eller hvor elementære Iagttagelser der skal inddrages under Formuleringen. At Universet indeholder energetiske Kvantiteter, er f. Ex. en Erfarings-sag, som maaske kunde kaldes et Grundprincip. Det vil dog være naturligt at unddrage Spørgsmaal, der nærmest kunde betegnes som erkendelsestheoretiske, fra Betragtning paa dette Sted og at formulere Principerne i Overensstemmelse med de Retningslinier, som har været ledende ved Opstillingen af de klassiske thermodynamiske Hovedsætninger.

Man vil da af de i de foregaaende Afsnit udviklede Betragtninger kunne uddrage som almindeligt Resultat og opstille som almindelig Grundsætning, at alle naturligt forløbende Processer er ledsaget af et positivt Arbejdstab og en positiv Varmendvikling, som for det reversible Grænsetilfælde antager Værdien Nul, og som for alle Arter af Forandringer er numerisk ækvivalente. Dette Resultat kan mathematisk fremstilles ved Udtrykket:

$$\Sigma A = Q \geq 0, \quad (59)$$

hvor Lighedstegnet gælder for reversible og Ulighedstegnet for irreversible Processer.

I dette Udtryk er samlet de forskellige Principer, der er opstillet i det foregaaende. Formuleringen af disse Principer vil være til en vis Grad afhængig af den Orden, hvori de fremsættes. Det vil i formel Henseende være simplest at begynde med det almengyldige Udtryk:

$$\Sigma A = Q, \quad (60)$$

der er opstillet som Ækvivalensprincippet, idet herafter paa den ene Side Ulighederne:

$$\Sigma A > 0 \quad (61)$$

og:

$$Q > 0 \quad (62)$$

bliver alternative og ækvivalente Udtryk for det, der specielt karakteriserer de irreversible Processer, medens paa den anden Side Ligningerne:

$$\Sigma A = 0 \quad (63)$$

og:

$$Q = 0 \quad (64)$$

bliver alternative og ækvivalente Udtryk for det, der specielt karakteriserer de reversible Processer. Det ved (63) og (64) udtrykte er i det foregaaende blevet betegnet som Arbejdsprincippet. Det ved (61) og (62) udtrykte vil vi betegne som Varmepricippet.

Det maa bemærkes, at denne i formel Henseende simpleste Fremgangsmaade ved Principernes Opstilling ikke giver Udtryk for den naturlige Rækkefølge af indhøstede energetiske Erfaringer, thi Iagttagelse af Retningen af en Proces maa i Almindelighed gaa forud for dens nøjere Undersøgelse i kvantitativ Henseende. Ved JOULE's Forsøg over Varmeudviklingen ved den mekanisk irrever-

sible Proces er utvivlsomt Iagttagelsen af Arbejdstabet og en Varmemængdes Udvikling en mere umiddelbar Erfaring end Fastsættelsen af den eksisterende numeriske Ækvivalens. For den konventionelle Thermodynamiks Vedkommende betyder denne Betragtning, saaledes som det vil fremgaa af det efterfølgende, at 2den Hovedsætning kan siges at være et Udtryk for mere elementær Iagttagelse end 1ste. Dette er ikke i Uoverensstemmelse med den historiske Rækkefølge, i hvilken Grundideen i disse Sætninger fremtræder i Thermodynamiken.

Vor Opgave er nu at undersøge de opstillede Principers Forhold til disse klassiske Hovedsætninger. For Ækvivalensprincipets Vedkommende er dette i det væsentlige sket allerede i de to foregaaende Afsnit. Vi har set, at 1ste Hovedsætning eller Sætningen om Energiens Bestaaen indeholder Ækvivalensprincippet som eneste Erfaringsprincip og kun antager en herfra forskellig Formulering ved Indførelse af Energidefinitionen, der omfatter utransformeret Energi. Men det maa erindres, at den som Ækvivalensprincippet ovenfor opstillede Sætning paa den ene Side implicite forudsætter den genetiske Relation (61)—(62), der ikke optræder som et Forbehold i det klassiske Energiprincip, paa den anden Side indholdsmæssigt gaar ud over dette, derved at det postulerer Ækvivalensen af Varme og Arbejde ogsaa i de Tilfælde, hvor Energiprincipet undlader at skelne disse Begreber fra hinanden som selvstændige Energiarter.

1ste Hovedsætning fremstilles iøvrigt i mange forskelligartede Former af ingenlunde identisk Indhold. En ofte benyttet Formulering for den er Perpetuum mobile Principet. Man kan sige, at dette Princip postulerer, at der til Opnaaelse af en positiv Arbejdsgevinst kræves et vist

Ækvivalent. Da Arten af dette Ækvivalent lades ganske ubestemt, er denne Formulering meget omfattende, men i tilsvarende Grad af mindre Indholdsværdi. Hvis Ækvivalentet identificeres med et Arbejdstab, gaar Perpetuum mobile Principet over til Arbejdsprincipet.

2den Hovedsætning optræder ligesom 1ste i talrige Formuleringer. Den findes f. Ex. udtrykt ved Postulatet om, at Entropien er en Tilstandsfunktion, en Paastand, hvori efter BORN¹ Thermodynamiken naar til sit Højdepunkt. Den findes ogsaa formuleret ved Opstilling af Sætningen om Umuligheden af et Perpetuum mobile af 2den Art, hvortil der allerede er taget Stilling ved Paastanden om den ubetingede Uigennemførlighed af Varme-Arbejds transformationen. Endvidere er den udtrykt ved Opstilling af det bekendte klassiske Udtryk for det thermiske Arbejde. Man kan dog antagelig gaa ud fra, at 2den Hovedsætnings væsentlige Indhold efter de herskende Anskuelser, hvortil den molekular-statistiske Behandling af Emnet ved BOLTZMANN og PLANCK har bidraget i væsentlig Grad, ikke kan udtrykkes ved en Ligning, men maa gives Form af en Ulighed og derfor er beslægtet med den Sætning, der ovenfor er udtrykt ved Varmeprincipet.

Den Ulighed, hvorved 2den Hovedsætning karakteriseres i den klassiske Thermodynamik, er som bekendt:

$$dS > 0, \quad (65)$$

der udtrykker, at alle irreversible Processer, der forløber uden Tilførsel af Varme, er ledsaget af Entropiforøgelse. Denne Sætning følger umiddelbart af Varmeprincipet og fører ogsaa umiddelbart til dette, da Entropi og Varme er alment sammenknyttede ved Ligningen

¹ M. BORN: Physik. Zeitschr. **22**, 219 (1921).

$$\delta Q = T \delta S.$$

At Entropiforøgelsen er uafhængig af Reaktionsmekanismen og alene bestemt ved Totalprocessens Grænsetilstande, følger naturligvis ogsaa direkte, da Entropien, som tidligere vist, er en Tilstandsfunktion. Som almindelig Karakteristik af det irreversible, naturlige Reaktionsforløb maa Udtrykkene (61), (62) og (65) derfor siges at være ækvivalente.

Det er næppe nødvendigt at erindre om, at δQ her er den energetiske Varmeudvikling, der for en kinematografisk fastlagt Proces, og saaledes for enhver Proces, der faktisk er foregaaet i Naturen, har en exakt defineret Betydning i Modsætning til det traditionelle Varmeudviklingsbegreb, der ved alle ikke-isotherme Processer er ubestemt. Samtidig bør det bemærkes, at den Tankegang, der i sin Tid har ført til den thermokemiske Theori om de frivillige kemiske Processers positive Varmetoning¹ ved konsekvent Gennemførelse utvivlsomt vilde have ført til Overensstemmelse med det her opstillede energetiske Varmeprincip.

I den traditionelle Thermodynamik er Udtrykkene (62) og (65) naturligvis ikke taget som ækvivalente Fremstillinger af 2den Hovedsætning, bl. a. fordi den slet ikke opererer med Begrebet energetisk Varmeudvikling. Afvisningen af (62) som et brugbart Udtryk har dog ogsaa en anden Begrundelse. Efter PLANCK² er det 2den Hovedsætnings Opgave ved en ved sine Grænsetilstande I og II given Proces, der forløber uden at medføre Forandringer i Omgivelserne, at afgive et alene paa disse Grænse-

¹ JULIUS THOMSEN: Bidrag til et thermo-kemisk System. K. Danske Vid. Selsk. Skrifter [5] 3, p. 115 (1853).

² M. PLANCK: Thermodynamik, 9te Aufl., pp. 85—89 (1930).

tilstande baseret Kriterium for, om Processens Retning er $I \rightarrow II$ eller omvendt. Det er m. a. O. Opgaven at opstille en Tilstandsfunktion af saadanne Egenskaber, at den er bestemmende for den relative Stabilitet af to Systemer, der staar i det nævnte indbyrdes Forhold. Til Løsning af denne Opgave er naturligvis kun Entropien, d. v. s. Uligheden (65) brugbar, da kun Entropiændringen, ikke Varmedeviklingen er bestemt ved Processens Grænsetilstande. Men dette Resultat er jo en Følge af den valgte Problemstilling, og det ses ikke, at den deri indeholdte Begrænsning af Opgaven er forenelig med den Almindelighed, som maa være de thermodynamiske Hovedsætningers Formaal.

Iøvrigt maa det bemærkes, at de Forsøg, hvorved Entropitilvæksten ved den irreversible Proces konstateres og maales, er ganske identiske med dem, der tjener til Konstatering og Maaling af den energetiske Varmedevikling. Fordringen, at Omgivelserne ikke maa forandres under Omdannelse af I til II eller omvendt, betyder, at Energi, Rumfang og Mængden af de indgaaende kemiske Stofkomponenter har samme Værdi i de to Grænsetilstande. En reversibel Overgang fra $I \rightarrow II$ eller omvendt, som Maalingen kræver gennemført, sker altsaa i Kommunikation med Arbejds- og Varmereservoirir paa en saadan Maade, at den samlede til Systemet afgivne Energimængde er Nul, d. v. s., at den ydre Arbejdsgevinst og den af Systemet optagne Varmemængde er lige store. Hvis Processen ledes i Overensstemmelse hermed, er ifølge Afsnit 4 den optagne Varmemængde definitions-mæssigt = den energetiske Varmedevikling og den optagne Entropi definitions-mæssigt = Entropitilvæksten ved den irreversible Proces. Som vist af Relationen $\delta Q = T \delta S$, er den ene

givet ved den anden, naar Systemets Temperatur er bekendt. Der kan derfor heller ikke paavises experimentelle Betingelser, der gør Entropitilvæksten mere egnet som almindeligt Udtryk for 2den Hovedsætning end den energetiske Varmeudvikling.

Formulering af 2den Hovedsætning som et Varmeprincip kan derimod siges at frembyde det Fortrin, at Varme og Arbejde i saa Fald bliver de eneste Begreber, der indgaar i de thermodynamiske Grundprinciper, og at disse herved kommer til at fremtræde som et System af Love af en særlig formel Simpelhed.

Sluttelig maa undersøges den Stilling, som Arbejdsprincippet indtager i Forhold til de traditionelle Hovedsætninger. Arbejdsprincippet, der ovenfor er udtrykt ved Ligning (63) og ved Hjælp af Ækvivalensprincippet kunde bringes paa den alternative Form (64), er opstillet i 1ste Afsnit som Grundformlen for alle reversible Processer og er som nævnt tillige Grundlaget for alle de specielle Formler, der udtrykker den thermodynamiske Ligevægtsbetingelse paa de særlige fysisk-kemiske Omraader. Da det er almindeligt at betragte 2den Hovedsætning som Grundlag for disse Ligninger, kunde det ligge nær at antage, at Arbejdsprincippet udgør et af 2den Hovedsætning betinget Specialprincip. Ved Prøvelse af denne Antagelse vil det bemærkes, at Arbejdsprincippet kan udledes af Ækvivalens- og Varmeprincippet under Indførelse af visse Forudsætninger. Hvis vi postulerer almindeligt, at Ulighedstegn, der optræder i Udtryk for de irreversible Processer, ved Overgang til reversible Processer degenererer til Lighedstegn, vil (63) fremkomme, dels som en direkte Konsekvens af (61), dels ved Kombination af (60) og (62). Paa dette Grundlag følger Arbejdsprincippet altsaa direkte af en af

Varmeprincipets alternative Former, eller ved Kombination af Varmeprincipets 2den alternative Form med Ækvivalensprincipet. Endvidere vil Arbejdsprincipet aabenbart fremkomme som en Konsekvens af Ækvivalensprincipet (60), hvis vi for de reversible Processer postulerer, at $Q = 0$. Endelig følger det, som ovenfor nævnt, af Perpetuum mobile Principet, naar det Ækvivalent, som er krævet heri, postuleres at være Arbejde.

I alle Tilfælde vil Arbejdsprincipet, som det saaledes ses, først vise sig at være en Følge af de to andre, i det væsentlige med de traditionelle Hovedsætninger sammenfaldende Principer, naar yderligere Postulater vedrørende Forholdet mellem de reversible og irreversible Processer indføres. Dette maa betyde, at Arbejdsprincipet ikke kan identificeres med Varme- eller Ækvivalensprincipet eller indføres i Thermodynamiken som en direkte Konsekvens af nogen af de traditionelle Hovedsætninger. Særlig maa dette understreges for 2den Hovedsætnings Vedkommende. Hvis de paa Arbejdsprincipet hvilende, for alle Grupper af Ligevægte gyldige Specialformler skulde kunne begrundes ved 2den Hovedsætning, maatte det være udelukket, at dennes karakteristiske Indhold kunde fremstilles ved en Ulighed som den i den klassiske Theori ved (65) og i nærværende Fremstilling ved (62) udtrykte.

Der er endnu et Synspunkt, under hvilket Arbejdsprincipet vil kunne betragtes, og hvorudfra Grundideen i nærværende Fremstilling maaske vil fremtræde med særlig Klarhed. Vi har som skematisk Basis for alle thermodynamiske Fænomener den numeriske Relation, der fremstilles af Ækvivalensprincipet:

$$A = Q \text{ (vilkaarlige Processer).}$$

Genetisk falder disse Fænomener, som allerede nævnt i det foregaaende udfra en Entropibetragtning, i tre Grupper. Den første af disse omfatter de irreversible Processer, ved hvilke der sker en Overgang af Arbejde til Varme. Efter vore Grundforestillinger er Overgang af Varme til Arbejde under alle Betingelser uigennemførlig, vi kan derfor som Parallel til de irreversible opstille de umulige eller imaginære Processer, ved hvilke der sker en Overgang af Varme til Arbejde. Disse Processer er altsaa definerede ikke ved deres skematiske, men ved deres genetiske Uigennemførlighed. Som tredje Gruppe kan opstilles de reversible Processer, der ikke kan indordnes under de to foregaaende, men som fremstiller de imellem disse liggende Grænsetilfælde. Karakteren af disse Grænsetilfælde fremtræder nu ud fra denne Betragtning ganske automatisk, idet Berøring imellem de to Grupper, for hvilke henholdsvis:

$$A \rightarrow Q \text{ (irreversible Processer)}$$

og:

$$A \leftarrow Q \text{ (imaginære Processer),}$$

kun er mulig for $Q = 0$. Under denne Betingelse bortfalder Retningsbestemtheden af de to Reaktionsgrupper, og de repræsentative Udtryk degenererer hver for sig til:

$$A = 0 \text{ (reversible Processer),}$$

d. v. s. til Arbejdsprincippet.

Det ses af ovenstaaende, at Skemaet for den irreversible Proces gaar over til Skemaet for den imaginære Proces ved Retningsforandring. Man kan ogsaa sige, at de to skematiske Reaktionsforløb er bestemt af Tidsfølgen og omdannes indbyrdes ved Ændring af denne. Hvis vi til

Fuldstændiggørelse af vor Karakteristik af de energetiske Naturfænomener indruller ogsaa den skematisk tilladelige, imaginære Proces i vort sammenfattende Udtryk (59), faas som den mest omfattende Formulering af de energetiske Principer Udtrykket:

$$\Sigma A = Q = 0 \quad \begin{array}{ll} > & 1. \text{ irrev.} \\ & 3. \text{ rev.} \\ < & 2. \text{ imag.,} \end{array} \quad (66)$$

hvor, som anført, det øverste Ulighedstegn specielt gælder for de irreversible, naturligt eller frivilligt forløbende, det nederste Ulighedstegn for de imaginære, uigennemførlige Processer, og endelig det sidste af de to Lighedstegn for de reversible Grænsetilfælde.

Dette Udtryk indeslutter i sig alle andre tilladelige energetiske Postulater og de generelle Lovmæssigheder, der behersker saavel Reaktionsforløb som Ligevægt. Specielt indeholdes deri ogsaa det Postulat om Varme-Arbejds-Transformationens ubetingede Uigennemførlighed, som blev opstillet i den tidligere Afhandling, og som har været den vejledende Grundtanke ogsaa i nærværende Fremstilling af de energetiske Grundprinciper.

10. Oversigt.

Nedenfor er sammenstillet de vigtigste af de i denne Afhandling og i den tidligere om Varme-Arbejds-Relationen opnaaede Resultater. Oversigten er af beskrivende Art og de opstillede Sætninger ikke nødvendigvis indbyrdes uafhængige.

1. Der kan opbygges et almindeligt energetisk Principsystem paa Grundlag af Begreberne Kvantitet og Potential. Grundprocessen i Energetiken bestaar i en Transport af Kvantiteter. Alle reversible Fænomener i Naturen er sammensat alene af saadanne Grundprocesser.

2. Til enhver Grundproces er koordineret et Arbejdstab, der i Arbejdsformlen skrives som et Produkt af den transporterede Kvantitet og Forskellen i Potential mellem de to Tilstande, mellem hvilke Transporten foregaar: $\delta A = (P_1 - P_2) \delta K$. For reversible Processer er Summen af alle Arbejdstab lig Nul: $\Sigma \delta A = 0$. Denne Sætning betegnes som Arbejdsprincippet.

3. Den thermiske Grundproces er en Transport af Entropi mellem forskellige Temperaturer. Entropien er den thermiske Kvantitet og defineres alment paa Grundlag af sin reversible Transportabilitet.

4. Ved Tilførsel af Entropi til et System tilføres definitions-mæssigt tillige en dermed proportional Varmemængde. Varmen defineres alment paa Grundlag af sin irreversible Transportabilitet. Tilført Varme og Entropi er sammenknyttet ved Relationen: $\delta Q = T \delta S$, der definerer Temperaturen efter den »thermiske« Skala. Denne er under Forudsætning af Varme-Arbejds-Ækvivalens identisk med den »energetiske« Temperaturskala, der er defineret ved: $\delta A = (T_1 - T_2) \delta S$. Den er ogsaa identisk med KELVINSkalaen.

5. Den irreversible Proces forløber under Arbejdstab og Varmeudvikling: $\Sigma \delta A > 0$, $\delta Q > 0$. Denne Sætning kaldes Varmeprincippet. Samtidig dannes Entropi, der ligesom tilført Entropi er sammenknyttet med Varmen ved Relationen: $\delta Q = T \delta S$.

6. Arbejdstabet ved den irreversible Proces er givet ved Arbejdsformlen. Det kan bestemmes som det ydre Arbejde, der vindes ved Processen, naar denne reproduceres paa reversibel Maade. Det Overskud af Varme, som maa tilføres udefra ved den reversible Reproduktion, er den energetiske Varmeudvikling.

7. Arbejdstabet ved den irreversible Proces er proportionalt med den energetiske Varmeudvikling. Paa Grundlag af denne Erfaring opstilles Ækvivalensprincippet: $\Sigma \delta A = \delta Q$.

8. Den særlige Stilling, som Varmen indtager i Energetiken, er forstaaelig udfra en energetisk Fortolkning af Varmeledningsprocessen. Hvis denne opfattes som en irreversibel Grundproces, ledsaget af en Entropi- og Varmedannelse, paa hvilken Ækvivalensprincippet kan bringes i Anvendelse, faas paa dette Grundlag Overensstemmelse med Erfaringen.

9. Det er ikke muligt paa energetisk Basis i al Almindelighed at bestemme eller definere Absolutværdien af de energetiske Potentialer. Kun for det thermiske Potential, Temperaturen er dette muligt ved Anvendelse af Ækvivalensprincippet paa den irreversible Proces, idet herved en Varmemængde af Formen $T\delta S$ opstaar.

10. Det kaloriske Fænomen er begrænset til irreversible Processer. Den traditionelle Thermodynamiks Paastand om reversibel Varmeudvikling og Varmeabsorption, for hvis Optræden en Temperaturændring tages som Udtryk, beror paa utilstrækkelig Analyse af de paagældende Fænomener. Varmetoner af den nævnte Art kan ikke forenes med Gyldigheden af Ækvivalens- og Arbejdsprincippet.

11. Omdannelse af Varme til Arbejde er en ubetinget uigennemførlig Proces. Den traditionelle Thermodynamiks Fremstilling af den reversible Gasexpansion som Exempel paa en saadan Omdannelse undlader at tage i Betragtning det Arbejdstab, som Rumfangsændringen repræsenterer. Naar dette Arbejde medregnes, vil Antagelsen af et Varmeforbrug vise sig i Strid med Ækvivalens- og Arbejdsprincippet.

12. Varmekraftmaskinens Funktion kan beskrives som en thermisk Grundproces, i hvilken Entropien flyttes fra en højere til en lavere Temperatur i mekanisk Kobling. Arbejdsudtrykket for saadanne Processer: $\delta A = (T_1 - T_2) \delta S$ er i kvantitativ Overensstemmelse med det CLAUSIUS'ske Udtryk, der er erfaringsmæssigt verificeret.

13. Den traditionelle CLAUSIUS'ske Fortolkning af Varmekraftmaskinens Funktion som en, af en kompenserende Varmetransport ledsaget, Varme-Arbejds-Transformation er genetisk uantagelig, da Varmetransporten, der er irreversibel, ikke kan indgaa som en Bestanddel af en reversibel Proces. Indførelse af energetiske »Kompensationer« i Overensstemmelse med den klassiske Ide maa, paa Grund af den Vilkaarlighed, der udmærker Methoden, og dens Udnyttelse af imaginære Processer, overhovedet afvises som naturvidenskabeligt Fortolkningsprincip.

14. Den traditionelle Thermodynamiks Varmetoningsbegreb for saavel reversible som irreversible Processer er baseret paa Temperaturændringer i Systemet og er derfor i nærværende Fremstilling betegnet som thermometrisk Varmetoning. Den kan defineres som en Varmemængde, men for Udviklingen eller Absorptionen af en saadan Varmemængde foreligger der intet Arbejdsækvivalent, saaledes som Ækvivalens- og Energiprincipet forlanger.

15. Energibegrebet i Thermodynamiken hviler paa Varme-Arbejds-Ækvivalensen. Energiprincipets Realitetsindhold er udtrykt i Ækvivalensprincipet. Den almindelige Energidefinition: $dE = \sum P dK$ og andre, videregaaende Formuleringer af Energiprincipet er kun af formel Betydning.

16. Det GIBBS'ske Energiudtryk: $E = TS - pv + \sum \mu_1 n_1$ kan opfattes som omfattende de specielle Energiformer

termisk, spatisk og kemisk Energi, repræsenterede ved deres tilsvarende PK-Produkter. Disse Energiformer er naturligvis hver for sig Tilstandsfunktioner. Den GIBBS'ske Fundamentalligning: $SdT - vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$, kan betragtes som et universelt Energiprincip, medens den analoge Ligning: $TdS - pdv + \sum \mu_i dn_i = 0$, kun gælder for konstant Totalenergi.

17. Fastsættelse af det Arbejde, der kan vindes ved en integral Proces, der forløber i Kommunikation med Omgivelserne, kræver en skarpere Afgrænsning af Arbejdsbegrebet end den almindeligvis givne. Indførelse af en saadan Afgrænsning vil i visse Henseender modificere de traditionelle Arbejdslove. Den CARNOT'ske Kredsproces, hvis Arbejde er spatisk, kan generaliseres ved i Stedet for de deri indgaaende Kvantiteter, Rumfang og Entropi, at indføre vilkaarlige Kvantitetsarter.

18. De energetiske Grundprinciper, omfattende Arbejds-, Varme- og Ækvivalensprincippet, kan sammenfattes i Udtrykket: $\sum \delta A = \delta Q \geq 0$. Realitetsindholdet af Thermodynamikens 1ste Hovedsætning dækkes af Ækvivalensprincippet. Hvis 2den Hovedsætning fremstilles ved Uligheden $\delta S > 0$, vil den indholdsmæssigt være ækvivalent med Varmeprincippet. Arbejdsprincippet, der gælder for de reversible Processer, og som er Grundlaget for alle energetisk-thermodynamiske Ligevægtsformler, er ikke en direkte Konsekvens af de to Hovedsætninger i deres her antagne Formulering, men faas deraf ved Indførelse af visse Postulater. Det faas ogsaa som en Konsekvens af de reversible Processers Stilling som Grænsetilfælde mellem de irreversible og de skematisk tilladelige, men genetisk uigennemførlige Processer, vi har betegnet som imaginære.

INDHOLD

	Side
1. Indledning	3
2. Det almindelige Arbejdsbegreb. Arbejdsprincippet	5
3. Entropi-, Varme- og Temperaturdefinition	14
4. Energetisk Varmeudvikling	25
5. Ækvivalensprincippet	29
6. Det traditionelle Varmetoningsbegreb og Varme-Arbejds-Relationen	41
7. Energi	50
8. Arbejdet og den integrale Proces	60
9. De thermodynamiske Hovedsætningers Formulering	69
10. Oversigt	78



