

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser **XV**, 4.

OM RELATIONEN MELLEM VARME OG ARBEJDE

AF

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN
LEVIN & MUNKSGAARD
EJNAR MUNKSGAARD
1937

Printed in Denmark.
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

1. Indledning.

De thermodynamiske Grundsætningers særlige Karakter beror som bekendt paa deres Uafhængighed af specielle Antagelser om Stoffets Natur og deres direkte Udledning udfra et makroskopisk Erfaringsmateriale. Indholdet af Thermodynamiken er dog ikke simpelthen en Ophobning af Erfaringskendsgerninger. Hvis vi undersøger den historiske Udvikling, vil vi hos Grundlæggerne af Thermodynamiken finde dybt rodfæstet visse konstruktive Ideer, hvis Oprindelse paa Grund af deres aksiomatiske Karakter vanskeligt kan paapeges, men som danner det egentlige Udgangspunkt for Opbygningen af Thermodynamikens System.

Dette er saaledes i høj Grad betegnende for den første betydningsfulde thermodynamiske Indsats, der knytter sig til Navnet CARNOT. I sit berømte Arbejde af 1824¹, der indeholder de væsentlige Træk af det, der senere betegnedes som Varmetheoriens 2den Hovedsætning, har CARNOT udviklet Theorien for »Varmens bevægende Kraft« paa Grundlag af fysisk-tekniske Erfaringer uden nogen Støtte i de eksisterende Forestillinger om Stoffets molekulære Struktur. Men denne Tilknytning til Iagttagelse og Erfaring er forbundet med en ledende Grundtanke, der kunde udtrykkes som Ideen om Temperaturen Potentialkarakter. For Grundlæggerne af 1ste Hovedsætning R. J. MAYER og J. P. JOULE, hvis

¹ S. CARNOT: Reflexions sur la puissance motrice du feu, 1824.

Arbejder indledes knap 20 Aar efter CARNOT, er Forholdet af lignende Art. Begge er besjælede af Forestillingen om »Kræfternes Enhed« og deres gensidige Omdannelsesmuligheder. For begges Vedkommende fremtræder disse Ideer som aprioriske Sandheder, tilkendegivende en vis metafysisk Indstilling overfor Problemerne. Dette kan med ikke mindre Ret siges at være betegnende for COLDING¹, der har bidraget uafhængigt til Energiprincipets Udvikling. Om dem alle gælder dog uomtvisteligt, at de Forestillinger, der har dannet det ide-mæssige Udgangspunkt, ikke er hævdet som et fyldestgørende Bevismateriale, men har været forbundet med en klar Forstaaelse af Nødvendigheden af en induktiv erfaringsmæssig Bevisførelse for de opstillede Postulater.

Fremtræder Thermodynamiken saaledes saavel i sin Grundlæggelse som i sin videre Udvikling som en Erfaringsvidenskab, hvis Læresætninger deduceres udfra ganske faa empiriske Postulater eller Principer, saa synes det dog ved en nærmere Undersøgelse utvivlsomt, at Elementer af hypotetisk Natur i visse Henseender har præget Fortolkningen af det energetiske Erfaringsmateriale. Ved Opstillingen af den »mekaniske Varmetheoris« Varmebegreb og det deraf følgende Ækivalensprincip er det i højere Grad den kvantitative Sammenhæng mellem Energiformerne, der har været Genstand for Problemopstillingen, end en gennemført kritisk Analyse af Energiomdannelsernes Gennemførlighed. Der har her, specielt hvad angaar Forholdet mellem Varme og mekanisk Arbejde, været Plads for hypotetisk Argumentation udfra molekular-theoretiske Forestillinger. HELMHOLTZ udtaler med Henblik paa dette Problem²: »Ob bei der Erzeugung mechanischer

¹ L. A. COLDING: Undersøgelse om de almindelige Naturkræfter, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. 2, 121 (1851.)

² H. v. HELMHOLTZ: Über die Erhaltung der Kraft, 33 (1847).

Kraft Wärme verschwindet, was ein notwendiges Postulat der Erhaltung der Kraft sein würde, ist noch niemals gefragt worden«. Maaske vilde det være rigtigere at sige, at Problemet til det paagældende Tidspunkt endnu aldrig havde været underkastet en maalbevidst Prøvelse. Men han giver ved den videre Drøftelse heraf sin Tilslutning til den Opfattelse, at Sammenhængen mellem Varme og Arbejde kan udledes ved Betragtning af Processer, ved hvilke »die ganze lebendige Kraft der hingetretenen Wärme wirklich in Arbeitskraft abgegeben wird«.

Denne Udtalelse af en af Energetikens ledende Skikkelser er overordentlig karakteristisk for Stillingen til Spørgsmaalet om Relationen mellem Varme og Arbejde. Den deri udtrykte Mulighed for en fuldstændig Afgivelse af Varmens »levende Kraft« i Form af tilgængelig »Arbejdskraft« er ikke blot knyttet til den fremspirende Ide om Kræfternes Enhed, men er en fast Ingrediens i den efterfølgende Tids Formuleringer af et formentligt Erfaringsmateriale. Naar et System forandrer sig under Arbejdsydelse og Varmeoptagelse, betragtes Varmens Funktion som bestaaende dels i en Temperaturforøgelse, dels i Frembringelsen af et »indre Arbejde«, ogsaa betegnet som »latent Varme«, dels endelig i Frembringelsen af et ydre Arbejde, der i Kraft af den mekaniske Varmetheoris Naturopfattelse anses for at opstaa paa Bekostning af den kinetiske Molekularenergi, hvormed Varmen identificeres. Det er aabenbart, at det ved denne Fortolkning er den ledende Ide om Varmens Natur og dens mekaniske Ækivalens og ikke den nøgterne Henholdelse til et praktisk lagtagelsesmateriale, der er den afgørende Faktor.

Paa ganske anden Maade forankret i det teknisk-erfaringsmæssige optræder den mere specialiserede CARNOT'ske Ide. Det er klart, at denne før eller senere maatte kollidere med

Ækvivalensprincippet i dets oprindelige Form, da hvert af disse Principer gav sin Løsning af Problemet om Forholdet mellem Varme og Arbejde. Dette er først klart opfattet og udtrykt af WILLIAM THOMSON. I den traditionelle Thermodynamik tilskriver man R. CLAUSIUS Forligelsen af de stridende Anskuelser paa dette Omraade.

Om der ved den CLAUSIUS'ske Løsning er opnaaet den endelige og modsigelsesfri Afgørelse af Varme-Arbejds-Problemet, er et andet Spørgsmaal. Den omhandler jo i ethvert Tilfælde kun et enkelt af de Fænomener, der er omfattet af de ovenfor nævnte Forestillinger om Relationen mellem Varme og Arbejde. Det vil være af betydelig Interesse at betragte Problemet i sin Almindelighed fra den genetiske Sammenhængs Synspunkt ved en konsekvent Gennemførelse og Generalisering af den CARNOT'ske Ide. Dertil maa knytte sig en nærmere Analyse af Varmebegrebet fænomenologisk betragtet, uafhængig af Molekylkinetiken.

Ved Behandlingen af denne Opgave, som er nærværende Afhandlings, vil det vise sig, at en skarpere Formulering af de energetiske Grundbegreber og Grundfænomener er i væsentlig Grad paakrævet. Dette gælder ikke blot de Begreber og Fænomener, i hvilke Varmen eller i det hele taget de thermiske Parametre indgaar. Vi vil derfor betegne vor Opgave som henhørende under Energetiken i RANKINE-OSTWALD'sk Betydning snarere end under Thermodynamikens mere begrænsede Omraade.

2. De energetiske Grundfænomener.

Det Begreb, der mest umiddelbart fremstiller sig som det grundlæggende i Energetiken, er Arbejdsbegrebet. Visse Fænomener som Løftningen af et Lod, Spændingen af en Fjeder etc. foregaar ikke spontant, men der maa,

for at de skal kunne fremkaldes, tilvejebringes visse fysiske Betingelser for deres Realisation. Man siger, at der maa tilføres »Arbejde«. Det vil paa dette Sted være overflødigt at søge en dybere erkendelsestheoretisk Analyse af Arbejdsbegrebet, idet det nødvendige for den foreliggende Opgave er dets praktisk akcepterede og utvetydige Betydning. Men der er Grund til at indlede vor Undersøgelse med Udpegelsen af de elementære Bestanddele, hvoraf Arbejdet og overhovedet det, vi betegner som »Energi«, kan sammensættes, og ved hvis Hjælp det alene er muligt at give en fyldestgørende Beskrivelse af de i Naturen foregaaende energetiske Forandringer.

Som allerede fremhævet af MAXWELL¹ for enkelte Energiformers Vedkommende, lader disse energetiske Grundbegreber sig dele i to Hovedgrupper, der hver for sig omfatter Led med sideordnede Egenskaber. Vi betegner med G. HELM² de i disse Grupper indgaaende Grundbegreber som Kvantitets- og Intensitetsstørrelser. De førstnævnte, f. Ex. Masse, Rumfang, Elektricitetsmængde, Stofmængde og Entropi, er, i Overensstemmelse med deres Betegnelse som Kvantiteter, udmærkede ved Delelighed, Summabilitet og Transportabilitet. De til den anden Gruppe hørende, f. Ex. Gravitationspotential, Tryk, elektrisk Potential, kemisk Potential og Temperatur, har et Potentials almindelige Egenskaber og er bestemmende for den mulige Indtræden af energetiske Forandringer. De parvis korresponderende Kvantitets- og Intensitetsstørrelser kan kombineres til Produkter, der har karakteristiske Fællesegen-

¹ C. MAXWELL: Theory of Heat, 5th Ed., 194 (1877).

² G. HELM: Die Lehre von der Energie, 56 (1887). Jfr. ogsaa: W. OSTWALD: Studien zur Energetik, Z. f. physik. Chem. 9, 563 (1892), 10, 363, (1892).

skaber og sædvanligvis siges at fremstille »Energi«. Disse Produkter er ligesom de energetiske Kvantiteter kendetegnet af Delelighed og Summabilitet, men ikke af Transportabilitet i den almindelige Forstand, hvori denne Egenskab er til Stede for Kvantiteter.

Det er af afgørende Betydning for de energetiske Problemers Behandling, at man ved Hjælp af de nævnte Energifaktorer kan fastslaa de Elementer, hvori de energetiske Processer kan opløses. Kvantitetsfaktorerne kan i al Almindelighed hverken opstaa eller tilintetgøres. I Overensstemmelse hermed kan de simpleste energetiske Forandringer beskrives som Flytning af en Kvantitet af ovennævnte Art fra et Potential til et andet. En saadan Transport, der kendetegner og er en Bestanddel af enhver Art af energetisk Forandring, vil vi betegne som den energetiske Grundproces. Den kan bestaa f. Ex. i Flytning af et Rumfang fra et Tryk til et andet, af en Stofmængde fra et kemisk Potential til et andet eller en Entropimængde fra en Temperatur til en anden o. s. v. De Potentialer, hvorimellem Kvantiteten bevæger sig, kan eventuelt være lige store, i hvilket Tilfælde Processen kunde betegnes som en neutral Grundproces, medens Kvantitetsforskydningen mellem indbyrdes forskellige Potentialer, naar det er paa krævet for Tydelighedens Skyld, vil blive betegnet som en aktiv Grundproces. Den neutrale Grundproces fremstiller et Grænsetilfælde af den aktive for uendelig lille Potentialdifferens, men der er for den førstnævntes Forløb iøvrigt ingen særlige Betingelser til Stede. For den sidstnævntes Vedkommende gælder, at den ikke kan forløbe isoleret, d. v. s. der kendes ikke i Naturen Processer, der alene bestaar i Flytning af en enkelt Kvantitet mellem forskellige Potentialer. En saadan Flytning vil enten være

knyttet til en anden jævnsides dermed forløbende aktiv Grundproces, i hvilket Tilfælde der imellem dem er etableret en Kobling, der nødvendiggør Samtidigheid i deres Forløb. Eller den vil, hvis en saadan Kobling mangler, være ledsaget af en Frembringelse af Entropi. Ved den sidstnævnte Proces har vi at gøre med en Kvantitetsdannelse, der aabenbart afviger fra den ellers almengyldige Sætning om Kvantitetens Konstans. Man kan saaledes opstille to Grupper af indbyrdes forskelligartede aktive Grundprocesser, de koblede og de ukoblede. De første tilhører Systemer, der kan betegnes som værende i Ligevægt, idet der i Systemet som Helhed ikke er nogen »Tendens« til Stede til en Forandring af Tilstanden. De Processer, der forløber under disse Betingelser, er altsaa ikke retningsbestemte, de forløber lige let i modsatte Retninger og betegnes almindeligt som reversible. Det er muligt at opfatte den paagældende Ligevægtstilstand som en afbalanceret Ligevægt, hvori de enkelte aktive Grundprocessers Tilbøjelighed til at forløbe ophæver hinanden. Herom giver dog en Betragtning af koblede Systemer ingensomhelst Oplysning. Spørgsmaalet om, hvorvidt en given Grundproces har Tendens til at forløbe, kan kun afgøres ved Betragtning af ikke koblede Systemer. Heri vil de enkelte Grundprocesser forløbe uafhængigt af hinanden, og der vil da, som nævnt, tillige foregaa en Entropidannelse. Saadanne Processer, karakteriserede af Uligevægt og Entropidannelse, er retningsbestemte og betegnes som irreversible eller frivillige Processer.

Det simpleste Tilfælde af en irreversibel Grundproces fremstilles ved Flytning af en enkelt Kvantitetsart mellem to Potentialer. Denne Flytning kan siges at foregaa fra et højere til et lavere Potential, idet den relative Placering af to Potentialer, foretaget efter dette Princip, er entydig.

Er Retningen den nævnte, kaldes Processen positiv, uafhængig af den Maade, hvorpaa den iøvrigt forløber. Er Retningen modsat, kaldes Processen negativ. Man har saaledes i Betragtningen af den irreversible Proces et Middel til Ordning af Potentialer af samme Art efter Størrelse og Bestemmelse af en aktiv Grundproces's Fortegn. For den reversible Proces betyder dette, at visse Kvantitetsforskydninger maa foregaa fra et højere til et lavere Potential, medens andre forløber i modsat Retning. Med andre Ord: den reversible Proces er, i Overensstemmelse med den Ligevægtstilstand, der som nævnt hersker i koblede Systemer, sammensat af Grundprocesser af forskelligt Fortegn.

De Energifaktorer, som saaledes er anvendelige til Karakterisering af de energetiske Processer, kan, som allerede antydnet, tillige tjene til Formulering af Arbejdsbegrebet. Dette er paa det nøjeste knyttet til den energetiske Grundproces. Medens Kvantitetens Bevægelse fra et Potential til et andet beskriver Processen, er den paagældende Potentialdifferens, multipliceret med den transporterede Kvantitet, et Udtryk for Arbejdet. Ved den positive Proces, d. v. s. hvis Flytningen af Kvantiteten sker fra et højere til et lavere Potential, siges der i Systemet at foregaa et indre Arbejdstab, medens den negative Proces, d. v. s. Flytning i modsat Retning, er forbundet med en indre Arbejdsgevinst. Arbejdstabet har altsaa samme Fortegn som Grundprocessen. Er P_1 det Potential, hvorfra Kvantiteten δK flyttes, og P_2 det Potential, hvortil den føres, kan man for Arbejdstabet δA ved den paagældende Grundproces saaledes skrive:

$$\delta A = (P_1 - P_2) \delta K. \quad (1)$$

Man kan ogsaa sige, at Systemets »potentielle Energi« ved Grundprocessens Forløb er formindsket med denne Størrelse.

Til hvert Par af korresponderende Energifaktorer svarer en Arbejdsart, hvis Størrelse udtrykkes ved Ligninger af Form som (1). For de Arbejdsarter, der almindeligt optræder i Energetiken, er disse Ligninger opført nedenfor, hvorved Betydningen af de for de indgaaende Kvantiteter og Potentialer anvendte Symboler umiddelbart vil fremgaa.

$$\text{Gravitationsarbejde} \dots \delta A = (\Phi_1 - \Phi_2) \delta m \quad (2)$$

$$\text{Rumfangsarbejde} \dots \delta A = -(p_1 - p_2) \delta v \quad (3)$$

$$\text{Elektrisk Arbejde} \dots \delta A = (\psi_1 - \psi_2) \delta e \quad (4)$$

$$\text{Kemisk Arbejde} \dots \delta A = (\mu_1 - \mu_2) \delta n \quad (5)$$

$$\text{Thermisk Arbejde} \dots \delta A = (T_1 - T_2) \delta S \quad (6)$$

Det negative Fortegn til Udtrykket for Rumfangsarbejdet betegner Trykket som identisk med Rumfangspotentialet efter Fortegnsforandring. Den positive Grundproces bestaar altsaa for Rumfangsarbejdet i en Kvantitetsforskydning fra det mindre til det større Tryk.

Hvis man deler et foreliggende energetisk System i to Afsnit, der paa ovennævnte Maade er koblede til hinanden, fremkommer to Del-Systemer, som vi vil kalde arbejdskommunicerende Systemer. En særlig Simpelhed, der er af Betydning for energetiske Problemers formelle Behandling, fremkommer, hvis et af disse arbejdskommunicerende Systemer er saaledes afgrænset, at der deri kun kan forløbe en enkelt aktiv Grundproces, f. Ex. Forskydningen af et Lod, der har Adgang til at bevæge sig vinkelret paa Tyngdekraftens Retning. Et saadant Del-System vil vi kalde et Arbejdsreservoir. Den positive Grundproces foregaar heri frivilligt og irreversibelt ved Løsning af den bestaaende Kobling, idet f. Ex. ved Sænkning af Loddet Masse flyttes fra et højere til et lavere Gravitationspotential. Ved reversibel Kobling vil Reservoirret herved »afgive« og Systemet

»modtage« Arbejde, medens der til Løftning af Loddet kræves Arbejde tilført Reservoiret. En saadan Anordning, der er et vigtigt energetisk Hjælpemiddel, tjener til Opsamling og Registrering af det Arbejde, der ydes af et vilkaarligt dertil koblet System, d. v. s. af det Arbejdstab, som foregaar deri ved Forløbet af de energetiske Grundprocesser.

Paa lignende Maade vil det være muligt at opsamle den irreversibelt frembragte Entropi i Entropireservoirer, d. v. s. afsluttede Omraader, hvori der ikke foregaar aktive Grundprocesser eller yderligere Kvantitetstilførsel. Det er i denne Sammenhæng væsentligt at bemærke, at den irreversible Proces ikke er fuldstændig karakteriseret ved Beskrivelse af Grundprocessen og Paapegelse af Irreversibiliteten, men til fuldstændig Karakterisation kræver en Lokalisering af den frembragte Entropi og Fastsættelse af den Temperatur, ved hvilken den bliver opsamlet. Afhængende af dette Valg vil der aabenbart til en given irreversibel Grundproces svare forskellige Totalprocesser, et Forhold, der frembyder en væsentlig Distinktion i Beskrivelsen af de irreversible Forandringer i Naturen.

Paa tilsvarende Maade vil man i Energetiken anvende Reservoirer for andre Kvantitetsstørrelser end Entropien. Et Systems rumlige Omgivelser maa saaledes opfattes som et Rumfangsreservoir, hvormed Systemet kommunikerer, idet dets Rumfang ændres.

I visse Tilfælde vil Forløbet af den energetiske Grundproces ikke medføre nogen Ændring i de indgaaende Potentialer. F. Ex. vil dette med stor Tilnærmelse være rigtigt ved Bevægelsen af et Lod i Forhold til Jordoverfladen. Almindeligvis vil Potentialdifferensen dog kun ved den differentiale Proces kunne sættes konstant. Ved integrale Processer, d. v. s. Processer af endelig Udstrækning,

vil Potentialerne som Regel forandre sig under Processens Forløb saavel for den Arbejdsarts Vedkommende, hvis Kvantitet transporteres, som ogsaa for andre i Systemet optrædende Potentialer. Specielt er dette af Vigtighed for Systemer, i hvilke kemisk, thermisk og Rumfangsarbejde optræder. Der opstaar dog ikke derved Forhold, der principielt influerer paa Anvendelsen af den ovenfor givne Skematisering af de energetiske Grundfænomener.

Anvendelsen af Begrebet: »den energetiske Grundproces«, hvormed vi har betegnet en Flytning af Kvantitet mellem forskellige Potentialer, vil frembyde væsentlige Fordele ved Studiet af de energetiske Fænomener. Betydningen af denne Kvantitetsflytning for Arbejdsbegrebet er tidligere fremhævet af MEYERHOFFER¹. Hvor Synspunkter af lignende Art i øvrigt er fremkommet i Thermodynamiken, er det almindeligt en Energioverføring, ikke en Kvantitetsoverføring, der opstilles som den elementære Proces. Saaledes udtrykker HELM² Energetikens Fundamentallov paa følgende Maade: »Jede Energieform hat das Bestreben von Stellen, in welchen sie in höherer Intensität vorhanden ist, zu Stellen von niederer Intensität überzugehen«. Hertil maa dog bemærkes, at naar en saadan Proces gennemføres, vil der samtidig foregaa en Energiomdannelse, der hindrer Processen i at begrænses til en simpel Energitransport. I Overensstemmelse hermed er Energi i Indledningen til dette Afsnit betegnet som utransportabel.

3. Kvantitetsvariable Systemer.

Den ovenstaaende Beskrivelse af den energetiske Proces er udtømmende i den Forstand, at det for Systemer i Hvile

¹ W. MEYERHOFFER, Z. f. physik. Chemie. 7, 544 (1891).

² G. HELM: Die Lehre von der Energie, 62 (1887).

ikke er muligt at paapege energetiske Fænomener, der ikke er dækket af den givne Fremstilling. Det er derimod muligt at begrænse Betragtningen af Grundprocessen til en Del af de faktisk indtrædende Forandringer og derved at opnaa en Behandling af energetiske Problemer, der overfor visse Tilfælde i formel Henseende kan frembyde Fordele. Dette kan ske derved, at man spalter Forsøgssystemet i to Dele, der simplest hver for sig tænkes at være i indre Ligevægt, men som kan have indbyrdes forskellige Værdier for et eller flere Potentialer, saaledes at det samlede System kan være i Uligevægt. Den energetiske Funktion af et saadant System som Helhed betragtet kan kun bestaa i en Vandring af Kvantitet fra det ene Delsystem til det andet. For hvert af disses Vedkommende vil det, der foregaar, derimod bestaa i en Tilførsel eller Bortførsel af Kvantitet. Et System, der har en saadan Adgang til vilkaarlig Ændring af sit Kvantitetsindhold, vil vi betegne som et kvantitetsvariabelt eller aabent System i Modsætning til Totalsystemet, der er kvantitetsafsluttet eller lukket. Det bemærkes udtrykkeligt, at et saadant lukket System meget vel kan være arbejds-kommunicerende.

Det er almindeligt i Thermodynamiken at betragte en Kvantitetsoptagelse som ensbetydende med Energiop-tagelse. Hvis Systemet optager Kvantiteten dK , og det tilsvarende Potential i Systemet er P , siges Energioptagelsen eller Forøgelsen i Energi i Systemet at være:

$$dE = PdK, \quad (7)$$

medens den totale Energiforøgelse, naar flere Kvantitetsformer optages, er:

$$dE = \sum P_1 dK_1. \quad (8)$$

Dette harmonerer f. Ex. med den GIBBS'ske Energirelation¹, men de anførte Ligninger kan i Virkeligheden kun betragtes som Definitioner af Energitilvæksten og er ikke Udtryk for iagttagelig eller verificerbar Realitet. Men det er klart, at man i Kraft af disse Ligninger og den dertil knyttede Konvention maa tillægge ethvert System et Indhold af saavel Energi som Kvantitet. Kvantitetstilførslen kan ikke identificeres med Tilførsel af Arbejde eller potentiel Energi i nogen Form, idet der hertil kræves en Flytning af Kvantitet inden for Systemets Grænser. Det vil derfor være naturligt at betegne den saaledes ved konstant Potential tilstedeværende eller ved Kvantitetsvariation tilførte Energi som ækvipotentiel.

Specielt maa det iagttages, at den fuldkomne Parallelisme, der hersker imellem Udtrykkene for de forskellige Arbejdsformer, genfindes ved Betragtning af de her nævnte energetiske Forandringer i aabne Systemer. Dette er en simpel Følge af den identiske Dimensionering, der karakteriserer de i Ligningerne (1) og (7) for henholdsvis δA og dE indgaaende Produkter. Naar det er almindeligt i Thermodynamiken at tillægge visse af disse Produkter en anden Karakter end andre, idet f. Ex. pdv identificeres med »Arbejde«, medens Produktet TdS identificeres med »Varme«, saa maa en saadan Terminologi derfor betegnes som værende uden nogen principiel Begrundelse. Da denne Uoverensstemmelse med den traditionelle thermodynamiske Opfattelse er af væsentlig Betydning for nærværende Fremstilling, vil det være formaalstjenligt, at den underkastes en nøjere Betragtning.

Vi vil i dette Øjemed først undersøge en Forandring, ved hvilken Rumfanget er den ændrede Kvantitet. Naar det betragtede System af Trykket p undergaar en Rumfangsforøgelse dv , siges det at udrette Arbejdet pdv , fordi der

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

ved den paagældende Rumfangsforøgelse kan opnaas, at der i et Arbejdsreservoir — f. Ex. derved, at et Lod løftes — opsamles et Arbejde af netop denne Størrelse. Denne Arbejdsydelse i Reservoiret opnaas imidlertid ikke forudsætningsløst. Der kræves dertil, at Rumfanget dv , der ved Processen opnaar Trykket p , tages fra et Vakuum. Men i saa Fald maa Systemet omfatte et saadant Vakuum. Processen antager imidlertid derved Karakteren af arbejdsydende Grundproces, idet den bestaar af en Forskydning af et Rumfang mellem to Tryk indenfor et afsluttet, arbejdskommunicerende System. Da Rumfangsflytningen foregaar fra det mindre til det større Tryk, er der til en saadan Proces knyttet et Arbejdstab. Men det er naturligvis yderligere en Forudsætning for Arbejdspræstationen i Reservoiret, at Grundprocessen forløber reversibelt.

Naar et Rumfangsarbejde pdv præsteres eller modtages af Systemet, sker det altsaa ved en heri forløbende veldefineret Grundproces. For Delsystemet alene er Arbejdsbegrebet uden Mening. Det samme gælder om Reversibilitetsbegrebet. Derimod vil Optagelsen af Rumfanget dv definitions-mæssigt medføre en Energi-optagelse, der er — pdv , og som ifølge Sagens Natur i Overensstemmelse med vor Terminologi maa betegnes som ækvipotentiel Energi.

Er ikke Rumfanget, men Entropien den ændrede Kvantitet, vil man ganske analogt kunne betegne Optagelse af Entropimængden dS ved Temperaturen T af Systemet som ensbetydende med Optagelse af Energimængden TdS . At opfatte denne Optagelse som Arbejde er, trods den fuldkomne Analogi mellem Produkterne pdv og TdS , en Thermodynamiken fjerntliggende Tanke, ja man har ved Indførelsen af Benævnelsen »Varme« for Produktet TdS endog indskærpet dets Modsætningsforhold til Arbejdet. Tillige har den særlige

Betegnelse det Formaals i al Almindelighed at pointere en Særstilling for denne Energiart. Det er imidlertid klart, at Indførelsen af Betegnelsen »Varme« for den her optrædende ækvipotentielle thermiske Energi i sig selv ikke kan medføre nogen som helst Særstilling for den mellem de ækvipotentielle Energiformer, lige saa lidt som det thermiske Arbejde, der er udtrykt ved (6), indtager nogen Særstilling mellem de forskellige Arbejdsformer. Der er i denne Henseende en fuldstændig Parallelisme mellem Rumfangs- og thermisk Energi. Men Analogien mellem disse Energier viser sig end yderligere derved, at Entropioptagelsen — om man vil være konsekvent — kan identificeres med Arbejdsydelse paa samme tvivlsomme Maade, som dette almindeligvis sker for Rumfangsoptagelse. Hvis Entropien nemlig hentes paa reversibel Maade fra et Omraade, hvor $T = 0$, og som indbefattes i Systemet, er efter Formel (6) $\text{Arbejdet} = TdS$.

Hvad der her er udledet med Hensyn til Rumfangs- og thermisk Energi, har ganske almen Gyldighed. Et System vil ved Kvantitetsvariation optage eller afgive Energi i ækvipotentiel Form, uden at denne Optagelse eller Afgivelse for nogen Energiforms Vedkommende kan vurderes som en Form for Arbejde. Men det er naturligvis muligt, at der jævnsides saadanne Forandringer i det aabne System, naar dette er eller bringes i en Uligevægtstilstand, foregaar koblede Grundprocesser, hvorved det i Kommunikation med et Arbejdsreservoir afgiver eller modtager Arbejde.

Da Arbejde, som paa denne Maade tilføres et System, ogsaa betegnes som Energioptagelse, ses dette Udtryk at dække over væsentlig forskelligartede Fænomener. Betegnelserne potentiel og ækvipotentiel Energi er indført i det foregaaende til Haandhævelse af den ganske nødvendige Distinktion mellem disse ulige Energibegreber.

4. De energetiske Grundlove.

De i de foregaaende Afsnit omtalte energetiske Grundbegreber, Kvantitet og Potential, er i de fleste Tilfælde tilgængelige for direkte Maaling, og man kan, naar dette er muligt, umiddelbart bestemme det Arbejde, som er knyttet til den energetiske Grundproces, ved en Ligning som den ved (1) fremstillede. Dette Arbejdes Talværdi afhænger naturligvis af de Enheder, hvori de to Faktorer er udtrykt, og der er gennem Maalinger af disse kun Mulighed for en indbyrdes Sammenligning af Arbejder af samme Art. Men det har ved Undersøgelse af koblede Systemer vist sig, at visse positive Koefficienter, karakteristiske for de enkelte Grundprocesser og afhængige af de benyttede Enheder, kan bestemmes saaledes, at Relationen:

$$\sum I(P_1 - P_2) \delta K = 0, \quad (9)$$

hvor P_1 og P_2 er henholdsvis Begyndelses- og Slutningspotentialer for den transporterede Kvantitet δK , og I er den ovennævnte positive Koefficient, har almen Gyldighed, uafhængigt af Fortegnsfordelingen, naar Summationen foretages over alle de i Forandringen deltagende Grundprocesser.

De i (9) indgaaende Led udtrykker ifølge det foregaaende forskellige Former af Arbejdstab eller Formindskelse i potentiel Energi, for hvilke Fortegnet er det samme som Fortegnet for den tilhørende Grundproces. Ligning (9) kan derfor siges at udtrykke den Sætning, at Arbejdssummen eller Ændringen i potentiel Energi i en reversibel eller koblet Proces er Nul. Eller at der, naar der ved den reversible Proces foregaar et Arbejdstab ved positive Grundprocesser, i alle Tilfælde viser sig en lige saa stor Arbejdsgevinst ved

negative Grundprocesser. Denne Sætning, der er Energetikens vigtigste erfaringsmæssige Grundlov, vil vi betegne som Sætningen om Arbejdsformernes numeriske og genetiske Ækvivalens, eller kortere som Arbejdsprincippet.

Det vil utvivlsomt kunne hævdes, at dette Princip er en logisk Følge af de reversible Processers og Ligevægts-tilstandes Existens, saaledes at Principets Gyldighed kan betragtes som ensbetydende med Paavisningen af disse Processers og Tilstandes Forekomst i Virkeligheden. Man benytter derfor ogsaa Arbejdsprincippets Konsekvenser, uden at Principet specielt fremhæves som Grundlag, ligesom der overhovedet ofte kan konstateres en vis Vilkaarlighed i Behandlingen af de Grundsætninger, der er af empirisk-axiomatisk Karakter.

Hvis Koblingen omfatter et Arbejdsreservoir, vil det heri vundne Arbejde, der er let tilgængeligt for Maaling, være identisk med det i Resten af Systemet foregaaende Arbejdstab. Er Processen i Arbejdsreservoirret positiv, vil Systemet modtage, er den negativ, vil det afgive eller udrette Arbejde. Tilstedeværelsen af den numeriske Ækvivalens kræver naturligvis stadig, at der for Arbejdskoefficienten I er indført den rigtige, med (9) overensstemmende Værdi, men der er naturligvis den specielle Mulighed til Stede, at man vælger Enhederne for P og K saaledes, at I i alle Tilfælde er 1. Man har da alment for Arbejdstabet:

$$\delta A = (P_1 - P_2) \delta K, \quad (10)$$

og kan i Stedet for Ligning (9) skrive:

$$\delta A = \sum (P_1 - P_2) \delta K = 0. \quad (11)$$

Hvis en Faktor i Arbejdsudtrykket (10) ikke kan maales direkte, vil Arbejdsprincippet, idet det postuleres gyldigt ogsaa

for dette Tilfælde, kunne anvendes til Bestemmelse af vedkommende Faktor. Dette er Tilfældet for det kemiske Potentials Vedkommende. Ved etableret Kobling f. Ex. mellem en elektrisk og en kemisk Grundproces vil man saaledes kunne sætte:

$$(\psi_1 - \psi_2) \delta \varepsilon + (\mu_1 - \mu_2) \delta n = 0 \quad (12)$$

i Overensstemmelse med (11) og derved bestemme den kemiske Potentialforskel $\mu_1 - \mu_2$ paa Grundlag af Maalinger af de 3 andre i Ligningen indgaaende Faktorer.

Det maa ved Bestemmelser af denne Art bemærkes, at energetiske Kvantiteter kan være indbyrdes uløseligt forbundne, saaledes at Forløbet af een Grundproces automatisk vil medføre Forløbet af en anden. F. Ex. vil en Stofmængde altid indeholde saavel Masse som Entropi og en kemisk Grundproces fra dette Synspunkt derfor altid kunne siges at være ledsaget af en mekanisk og en thermisk. I hvilken Grad dette vil influere paa Grundprocessens Arbejde, vil fremgaa ved nærmere Analyse af den Definition, der er lagt til Grund for det paagældende Potential.

Det er i Virkeligheden kun for det kemiske Arbejde, at der er Tale om noget Definitionsvalg, da de almindeligt anvendte indgaaende Arbejdsarter i øvrigt er definerede i Tilknytning til en umiddelbar Maalingsanordning, muliggjort ved de tilsvarende energetiske Grundprocessers Uafhængighed af hinanden. Specielt maa det her nævnes m. H. t. Bestemmelsen af det thermiske Arbejde, at en Entropimængde δS er maalt simpelthen ved den Temperaturstigning dT , der viser sig i et givet Standardkalorimeter ved Tilføjelse hertil af δS . Naar en Stofmængde flyttes fra et kemisk Potential til et andet, maa Spørgsmaalet om Betydningen af den samtidig transporterede Entropi og det

samtidig transporterede Rumfang ved eksisterende Temperatur- og Trykdifferens derimod tages i Betragtning.

Vi vil til Undersøgelse af dette Forhold betragte det Arbejde, som kan vindes i et Arbejdsreservoir ved den reversible kemiske Grundproces, d. v. s. ved den reversible Overføring af en Stofmængde fra en Tilstand I til en anden Tilstand II, idet det samlede System I + II iøvrigt naturligvis er kvantitetsafsluttet. Vi kan for Simpelt Skyld antage, at de to Tilstande fremstilles af et rent Stof, og vil tillige til Systemet medregne et omgivende Vakuum.

Lad Tilstanden I og II være givet henholdsvis ved:

$$\begin{aligned} p_1, T_1, \mu_1, e_1, s_1, v_1 \\ p_2, T_2, \mu_2, e_2, s_2, v_2, \end{aligned}$$

hvor Kvantitetsstørrelserne refererer sig til Stofenheden. Til den reversible Overføring vil vi tillige benytte en Mellemtilstand III givet ved:

$$p_3, T_3, \mu_3, e_3, s_3, v_3.$$

Overføringen kan da ske ved følgende Operationer:

1. Udtagelse af Stofenheden fra System I.
2. Adiabatisk Tilstandsændring $I \rightarrow III$.
3. Isotherm Tilstandsændring $III \rightarrow II$.
4. Indførelse af Stofenheden i System II,

idet den til Proces 3 nødvendige Entropi tages fra System II. De vundne Arbejder herved vil da være henholdsvis:

1. $p_1 v_1$
2. $e_1 - e_3$
3. $e_3 - e_2 + T_2 (s_2 - s_1)$
4. $-p_2 v_2$,

altsaa ialt:

$$A = e_1 - e_2 + p_1 v_1 - p_2 v_2 + T_2 (s_2 - s_1),$$

eller, idet $\mu = e - Ts + pv$:

$$A = \mu_1 - \mu_2 + (T_1 - T_2) s_1. \quad (13)$$

Det er let at se, at Arbejdet, saaledes bestemt, vil være uafhængigt af Vejen, ad hvilken Overføringen foregaar. F. Ex. kunde man som Mellemtilstand III anvende:

$$p_3, T_1, \mu_3, e_3, s_2, v_3,$$

hvorved Proces 2 blev isotherm og Proces 3 adiabatisk. I Stedet for Arbejdet 2 fik man nu: $e_1 - e_3 + T_1(s_2 - s_1)$ og i Stedet for Arbejdet 3: $e_3 - e_2$. Ialt altsaa:

$$A' = \mu_1 - \mu_2 + (T_1 - T_2) s_2.$$

Da Entropien $s_2 - s_1$, som tilføres under den isotherme Proces, imidlertid maa tages reversibelt fra Tilstand II, hvis Totalprocessen skal være uforandret ved de to betragtede Overføringsmetoder, kommer hertil yderligere Overføringsarbejdet for denne Entropimængde fra T_2 til T_1 , nemlig:

$$A'' = (T_2 - T_1)(s_2 - s_1).$$

Heraf følger da umiddelbart Arbejdets Uafhængighed af Vejen, idet, som man let ser:

$$A = A' + A''.$$

Naar det erindres, at den Proces, ved hvilken et Arbejde, givet ved (13), vindes i et Arbejdsreservoir, kan fuldstændig beskrives som en Stoftransport fra I til II, og tillige at denne Stoftransport omfatter Transport af den i Formel (13) indgaaende Entropimængde s_1 , og at alene denne Entropimængde er blevet transporteret, idet Entropimængden $s_2 - s_1$, som System II afgav under den isotherme Delproces, jo genindførtes i dette System sammen med Stoffets Indførelse, saa ses Formel (13) at give et instruktivt og an-

skueligt Udtryk for Arbejdsgevinsten ved automatisk forbundne Grundprocesser: I Overensstemmelse med at Stofoverføringen er uløseligt forbunden med Entropioverføring, vil Arbejdet ved Transporten være Summen af et kemisk og et thermisk Arbejde, idet begge disse Arbejder fremstilles ved de samme Grundligninger som de, der er opstillede for de simple Grundprocesser. Kompenseres Entropioverføringen s_1 ved en Overføring af samme Mængde fri Entropi fra II til I, kan man sige, at ingen Entropitransport har fundet Sted, og Arbejdet er da det rent kemiske $\mu_1 - \mu_2$.

Det er let at se, at disse Resultater er almene, altsaa gyldige ogsaa for de Tilfælde, hvor de kemiske Systemer, der anvendes, er mere sammensatte end de ovenfor betragtede.

Ligning (13) giver tillige meget direkte en anden Oplysning af Interesse. Entropimængden i et Stof er i den sædvanlige Thermodynamik gjort afhængig af en konventional Standardtilstand, og s_1 vil derfor variere med Valget af denne Tilstand. Det samme maa da ogsaa være Tilfældet med $\mu_1 - \mu_2$, hvis $T_1 \neq T_2$. Begrebet den kemiske Potentialforskell er altsaa, saaledes som det naturligvis ogsaa kan indses ved Betragtning af elementære thermodynamiske Formler, f. Ex.: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S$, ubestemt for Systemer af forskellig Temperatur. Dette er dog uden Betydning for Anvendelsen af vore Grundligninger, da den kemiske Overføring under disse Forhold, d. v. s. naar Temperaturen er forskellig i de to Systemer, ikke kan gennemføres isoleret, men maa ledsages af den aktive thermiske Grundproces, hvis ligeledes ubestemte Arbejdsværdi ved Tilføjelse til det kemiske Arbejde giver den definerede Sum, der optræder i (13).

Saafræmt man paa Grundlag af Thermodynamikens 3die Hovedsætning fixerer Entropiindholdet i de transporterede Stoffer, vil naturligvis ogsaa den kemiske Potentialforskel $\mu_1 - \mu_2$ være alment fixeret.

Beregningen af Overføringsarbejdet for et Stof, der transporteres reversibelt fra et System til et andet, er her foretaget efter den klassiske Methode, som man kunde betegne som den CARNOT-VAN'T HOFF'ske Methode. Ved denne overholdes og dokumenteres Processens Reversibilitet ved Fastlæggelse af den detaljerede Mekanisme. Det herved opnaaede Udtryk (13) er forsaavidt utilfredsstillende, som den fuldkomne Symmetri, der karakteriserer de forskellige Energi- og Arbejdsstørrelser, slet ikke fremtræder heri, idet Ligningen foruden et kemisk Led vel indeholder et thermisk, der hidrører fra Entropitransport, men intet mekanisk Led, betegnende for en Rumfangstransport. Grunden hertil er den simple, at der ingen Nettotransport af Rumfang er foregaaet i denne Overføringsproces, saaledes at selve Processen er karakteriseret af Usymmetri. Den Rumfangstransport, som følger af Forskellen i Rumfang for de to Tilstande af den transporterede Stofmængde, er nemlig kompenseret af en modsat rettet Transport af frit Rumfang. Muligheden herfor er naturligvis betinget af Tilgængeligheden for direkte Udmaaling af Rumfang, knyttet til Stof, i Modsætning til Entropi, knyttet til Stof. Det er da nærmest praktiske, ikke principielle Forskelle mellem Kvantitetsstørrelserne, der er Aarsagen til Usymmetrien i Formel (13).

Opstilling af en Arbejdsformel, der tilfredsstiller det nævnte Symmetrikrav, sker rationelt paa Grundlag af de i Afsnit 3 opstillede Synspunkter, hvorefter Kvantitets-Potential-Produkterne PdK uafhængigt af deres Art alment fremstiller Energimængder, ikke Arbejds-mængder. Det vil tillige

herved være muligt at gennemføre Overføringsprocessen uden Betragtning af den detaljerede Mekanisme, som man hidtil har benyttet sig af i den kemiske Thermodynamik. Som Grundlag for Arbejdsberegningen vil vi simpelthen betjene os af den Sætning, at en hvilkensomhelst Grundproces ogsaa i et kvantitetsafsluttet System ved Kobling til et Arbejdsreservoir kan gennemføres reversibelt.

Ud fra dette Synspunkt kan da Beregning af Overføringsarbejdet fra System I til System II foregaa paa følgende Maade:

1. Afgrænsning af Stofenheden indenfor System I.
2. Reversibel Ændring af den afgrænsede Stofenhed fra Tilstand I til Tilstand II, idet den hertil udkrævede Entropi og det hertil udkrævede Rumfang tages fra System II.
3. Afgrænsning af System II, saaledes at det kommer til at omfatte den saaledes ændrede Stofenhed.

Energiændringen i Totalsystemet ved disse Operationer faas ved Summation af de enkelte, i Systemerne I og II optrædende Energiændringer. Disse er følgende:

1. System I afgiver Energien e_1 .
2. System II afgiver Entropien $s_2 - s_1$ og derfor Energien $T_2(s_2 - s_1)$. Endvidere afgiver System II Rumfanget $v_2 - v_1$ og vinder derved Energien $p_2(v_2 - v_1)$.
3. System II vinder Energien e_2 .

For det totale Energitab, som i det afsluttede System er identisk med Arbejdstabet i Systemet og det vundne ydre Arbejde, faas altsaa:

$$A = e_1 - e_2 + T_2(s_2 - s_1) - p_2(v_2 - v_1)$$

eller:

$$A = \mu_1 - \mu_2 + (T_1 - T_2)s_1 - (p_1 - p_2)v_1. \quad (14)$$

Formel (14), der saaledes er udledet uden Betragtning af den specielle Omdannelsesmekanisme, tilfredsstiller den nødvendige Symmetribetingelse, idet de tre Kvantiteter, som deltager i Processen, figurerer i Formlen. Som det fremgaar af Udledningen, fremstiller den Arbejdet ved Overføring af Stofenheden fra System I til System II, idet samtidig den deri indeholdte Entropi og det dertil knyttede Rumfang transporteres. Formlen, der let kan generaliseres ved Tilføjelse af analoge Led, saafremt der til Stofvandringen er knyttet andre Kvantiteter, viser alment, at de for de frie Kvantiteter anvendte Arbejdsudtryk bibeholder deres Gyldighed, naar Kvantiteten er knyttet til Stof.

Unddrages en af de til Stoffet knyttede Kvantiteter fra Overføring ved kompenserende Transport af den frie Kvantitet i modsat Retning, forsvinder det paagældende Led af Formel (14). Dette er, som nævnt, en let gennemførlig Sag for Rumfangets Vedkommende, hvorved (14) reduceres til (13).

Har vi at gøre med ikke-koblede eller ufuldstændigt koblede Systemer, vil Arbejdsprincippet, udtrykt ved (11), ikke mere være gyldigt, idet de energetiske Grundprocesser forløber irreversibelt og er ledsaget af Entropidannelse. Hvis vi antager, at Entropien dannes i et iøvrigt afsluttet og i Ligevægt værende Omraade af ensartet Temperatur — hvad vi i det foregaaende har betegnet som Entropireservoir — vil Entropidannelsen dS være identisk med Frembringelsen af Energimængden dQ , givet ved Relationen:

$$dQ = TdS, \quad (15)$$

hvor T er Reservoirs Temperatur. En Energiform af denne Art betegnes som nævnt som Varme. Ligning (15) vil iøvrigt have definitions-mæssig Gyldighed, uafhængigt af Arten af

det entropioptagende System og af Oprindelsen af den deri opstaaede Entropimængde. Den vil saaledes ogsaa være gyldig for Entropitilvæksten, der hidrører fra irreversible Processer i Systemet.

Medens det for de øvrige Kvantitetsstørrelser gælder alment, at de kun kan tilføres et System ved Flytning dertil fra et andet Omraade, hvori de i Forvejen er til Stede, er det altsaa ejendommeligt for Entropien at kunne frembringes i et System af deri foregaaende energetiske Grundprocesser ved disses ukoblede Forløb. Paa tilsvarende Maade adskiller Varmen sig fra andre ækvipotentielle Energiformer. Det maa nøje iagttages, at denne Forskel paa Varme og andre ækvipotentielle Energiformer alene fremtræder ved de ukoblede Processer og fuldstændig udslettes i hele det Afsnit af Energetiken, der omhandler de reversible Tilstandsforandringer.

Undersøgelsen af de kvantitative Relationer indenfor de irreversible Grundprocessers Omraade ved MAYER, JOULE og COLDING har ført til Loven om Varmens mekaniske Ækvivalens. Som en almindelig og exakt Formulering af denne Lov kan udtales, at den til et vist Arbejdstab svarende Varmemængde er uafhængig saavel af Arten af den paagældende Grundproces som af den Temperatur, ved hvilken den paagældende Entropi dannes. Forstaaelsen af Indholdet af denne Sætning, der danner en væsentlig Del af det, der i Thermodynamiken betegnes som »Energiprincipet« eller »1ste Hovedsætning«, kræver dog en nærmere Betragtning af de principielle Synspunkter, der ligger til Grund for Varmemængdens kvantitative Bestemmelse, og Behandlingen af dette Spørgsmaal skal derfor forbeholdes et senere Kapitel.

Med Hensyn til de energetiske Grundlove for aabne

Systemer er det indlysende, at almene Love af samme indholdsmæssige Kvalitet som f. Ex. Arbejdsprincippet paa Grund af disse Systemers uafsluttede Karakter ikke vil kunne formuleres. Der vil her kun være Mulighed for den mere formelle Behandling, saaledes som kendt fra Læren om de thermodynamiske Funktioner.

Er et lukket System opbygget af to aabne Delsystemer, mellem hvilke Kvantitetstransporten i en energetisk Grundproces foregaar, og er Begyndelses- og Slutningspotentialet for den positive Kvantitet δK henholdsvis P_1 og P_2 , vil det Delsystem, der afgiver Kvantiteten, efter den ovennævnte ved Ligning (7) udtrykte Opfattelse miste Energimængden:

$$-dE_1 = -P_1 dK_1 = P_1 \delta K,$$

medens det Delsystem, der modtager Kvantiteten, modtager Energimængden:

$$dE_2 = P_2 dK_2 = P_2 \delta K.$$

Ialt er den af Systemet som Helhed afgivne Energimængde, hidrørende fra Grundprocessens Forløb:

$$-dE = -dE_1 - dE_2 = (P_1 - P_2) \delta K, \quad (16)$$

hvilket ifølge (10) er identisk med det ved den betragtede Grundproces tabte Arbejde. Er Systemet koblet til et Arbejdsreservoir, vil det heri opsamlende Arbejde δA være lige saa stort. Vi kan altsaa skrive:

$$-dE = \delta A.$$

Den opstillede Formel for Energitilvæksten i et aabent System fører altsaa til kvantitativ Ækvivalens mellem Energitaab og Arbejdstab eller lidt anderledes udtrykt: mellem Ændringerne i potentiel og ækvipotentiel Energi i et lukket System. Definitionerne af Arbejde og ækvipotentiel Energi

er altsaa, hvor en saadan Sammenligning er mulig, i indbyrdes Overensstemmelse. Vi har i Virkeligheden benyttet os heraf ved Betragtningerne over den tvungne Kobling tidligere i dette Afsnit.

5. Varmebegrebet.

Begrebet »Varme« og »Varmemængde« optræder i den klassiske Thermodynamik uden nogen egentlig eller fyldestgørende Definition. Saalænge det kun drejer sig om Maaling af Varmemængde ved en given Temperatur, f. Ex. af den af et givet Standardkalorimeter optagne Varmemængde, vil Bestemmelsen ikke indeholde noget principielt Problem, idet Temperaturstigningen i Kalorimeteret, naar den gøres tilstrækkelig lille, vil kunne betragtes som et Maal for denne Varmemængde. De særlig simple Forhold, der er knyttet til Maalingen af Varmemængde ved konstant Temperatur, beror paa, at Varmeoverføringen mellem to Varmereservoirir af samme Temperatur er ensbetydende med en Entropi-overføring, altsaa med den Proces, der ovenfor er blevet betegnet som en neutral Grundproces og derfor har den elementære Karakter, som i al Almindelighed er et Kendemærke for de energetiske Grundprocesser.

Hvis derimod Varmeoverføring finder Sted ved »Ledning« mellem to Kalorimetre med forskellig Temperatur, kan det Spørgsmaal tænkes at opstaa, hvorvidt den af det ene Kalorimeter afgivne Varmemængde er lig den af det andet optagne. Dette Spørgsmaal har dog naturligvis kun en Mening og kan kun underkastes en experimentel Prøvelse, naar Varmemængden er defineret uafhængig af Temperaturen. Den klassiske Thermodynamiks Behandling af Problemet bestaar imidlertid deri, at de to Varmemængder, den afgivne og den optagne, simpelthen »sættes« eller »antages at være«

lige store. Saaledes hedder det hos MAXWELL¹ efter Beskrivelse af Varmeledningsprocessen: »Heat, then, is something, which may be transferred from one body to another, so as to diminish the quantity of heat in the first and increase that in the second by the same amount«. Og PLANCK² skriver: »Man . . . nimmt als Masz der von einem Körper bei seiner Abkühlung abgegebenen Wärmemenge diejenige Temperaturerhöhung, welche ein mit dem sich abkühlenden Körper in Berührung gebrachter Normalkörper (Wasser) erfährt, . . . Zugleich setzt man dabei die von dem Körper abgegebene Wärmemenge gleich der von dem Normalkörper aufgenommenen Wärmemenge.«

Denne Antagelse kunde synes at harmonere med Opfattelsen af Varmen som en transportabel Størrelse i Lighed med de energetiske Kvantiteter. Det er dog allerede i 1ste Afsnit udtalt, at en saadan Transportabilitet ikke foreligger for de med Energidimensioner udstyrede Produkter af Kvantitet og Potential. Specielt for det foreliggende Tilfælde kan det bemærkes, at Varmeledningsprocessen i alle Tilfælde er en irreversibel Proces og som saadan knyttet til en Entropi- og ifølge (15) derfor ogsaa til en Varmefrembringelse. Der optræder altsaa ved denne Proces andre Varmefænomener end Ledningsfænomenet, og den simple Opfattelse af Varmen som en transportabel Kvantitet kan derfor ikke opretholdes.

Det er utvivlsomt, at dette særlige Fænomen i den klassiske Thermodynamik ikke er blevet betragtet under den rette Synsvinkel, og at den derved skabte Opfattelse af Varmen har været en Hindring for klar Forstaaelse af væsentlige Fænomener i Thermodynamiken.

¹ C. MAXWELL: Theory of Heat, 5th Ed. 6 (1877).

² M. PLANCK: Thermodynamik, 8te Aufl. 31 (1927).

En tilfredsstillende Tydning af Begrebet Varmemængde saavel som af Varmeledningsfænomenet faas paa Grundlag af den i Afsnit 2 opstillede og ved Ligning (15) formulerede Definition af Varmen som en ækvipotentiel Energiform, udtrykt ved Produktet af Entropi og Temperatur. Herefter er Varmemængden paa entydig Maade defineret som en Funktion af Entropien, idet Optagelsen af Entropimængden dS i et Kalorimeter vil være ensbetydende med Optagelsen af Varmemængden TdS , naar T er Kalorimeterets Temperatur. Ved denne Formulering er Varmen, saaledes som det er blevet betonet, sideordnet de andre ækvipotentielle Energiformer.

Det er ligeledes blevet understreget, at den potentielle thermiske Energi eller det thermiske Arbejde er ganske sideordnet andre potentielle Energi- eller Arbejdsformer. Naar der overhovedet kan foretages en principiel Adskillelse mellem thermisk Energi og andre Energiformer, er dette alene muligt paa Grundlag af de ved den irreversible Ledningsproces og andre irreversible Processer iagttagne Fænomener.

Efter det ovenstaaende vil den Mængde Varme, der bortledes fra et Varmereservoir I af Temperaturen T_1 , i Overensstemmelse med (15) være:

$$\delta Q_1 = -T_1 dS_1,$$

hvor $-dS_1$ er den tabte Entropimængde, medens:

$$\delta Q_2 = T_2 dS_2$$

med analoge Betegnelser fremstiller den af et Varmereservoir II optagne Varmemængde. Sker den thermiske Proces ved Ledning fra I til II, viser Erfaringen, at:

$$-T_1 dS_1 = T_2 dS_2.$$

Forholdet mellem de numeriske Værdier af de to Entropi-

mængder dS_1 og dS_2 , hvis Bestemmelse er nødvendig til Beviset for denne Identitet, faas — i Overensstemmelse med det i Afsnit 4 m. H. t. saadanne Maalinger angivne — som Forholdet mellem de Temperaturændringer dT_1 og dT_2 , der viser sig i et Standardkalorimeter, naar dette ved reversibel thermisk Kommunikation med Reservoirerne I og II modtager eller afgiver Entropimængder, der frembringer Temperatureffekter i disse Reservoirer, som er identiske med de ved den irreversible Ledning frembragte. Ved Maalinger af denne Art er i Virkeligheden WILLIAM THOMSON'S absolute Temperaturskala (KELVIN-Skalaen), hvorefter T i ovenstaaende Ligninger og i Grundligningen (6) bestemmes, bleven fastlagt.

Definitionen af Varmen som Produktet af Temperatur og Entropi leverer altsaa umiddelbart en Basis for den experimentelle Paavisning af den irreversible Varmetransportabilitet. Til Forstaaelse af Varmeledningens egentlige Natur, betragtet fra et energetisk Synspunkt, maa man først gøre sig klart, at den energetiske Grundproces, der her som ved enhver anden energetisk Forandring maa være en Bestanddel af det faktisk foregaaende, er en positiv Entropivandring, d. v. s. en Vandring af Entropi fra en højere til en lavere Temperatur. Er den transporterede Entropimængde δS , vil Omraadet I af højere Temperatur T_1 miste Varmemængden $T_1 \delta S$, medens Omraadet II af lavere Temperatur T_2 vinder Varmemængden $T_2 \delta S$. Disse Varmemængder er aabenbart ulige store. Hertil kommer imidlertid ved Entropipassagen et Arbejdstab, som efter vor Grundanskuelse er $(T_1 - T_2) \delta S$. Da dette paa Grund af Grundprocessens Irreversibilitet, naar Ledningsprocessen er tilendebragt, fremtræder som Varme i Omraadet II, finder man altsaa her en Varmetilvækst, som er:

$$T_2 \delta S + (T_1 - T_2) \delta S = T_1 \delta S, \quad (17)$$

d. v. s. en Størrelse, som er identisk med den fra Omraadet I med Temperatur T_1 bortledede Varme.

Varmeledningsprocessen er altsaa af mere sammensat Natur end Kvantitetstransporten, den energetiske Grundproces. Om sidstnævnte gælder det, at den kan gennemføres paa to Maader, enten reversibelt eller irreversibelt, idet den i sidste Tilfælde er ledsaget af en Varmedannelse. Om det Fænomen, der kaldes en Varmetransport, gælder det derimod, at det i sig omfatter en irreversibel Varmedannelse, og at det derfor aldrig vil kunne ledes reversibelt saaledes som Grundprocessen eller gøres til en Bestanddel af en reversibel Proces i et lukket System. Varmetransporten er et Exempel paa, hvad ovenfor er kaldt den irreversible Totalproces. Vi kan derfor heller ikke samstemme med HELM's Udtalelse¹, at »nur die Wärme kann von höherer zu niederer Intensität übergehen ohne dasz . . . überhaupt Umformung eintritt«.

Denne Betragtning er af væsentlig Betydning for Varmetransportens Karakterisation, den bringer umiddelbart Løsningen af det WILLIAM THOMSON'ske Problem om Varmeledningsprocessens Arbejdsækvivalens, et Spørgsmaal, som er berørt allerede i Indledningen og er nærmere omtalt i Begyndelsen af Afsnit 6. Dette Spørgsmaal, hvorom E. MACH udtaler, at det »auch heute (d. v. s. i 1899) keine unberechtigte ist«², vil nærmere blive behandlet i Afsnit 7, der omhandler Varmekraftmaskinen og CLAUSIUS's Princip.

At Varmen rent fænomenologisk kan betragtes som irreversibelt transportabel medfører efter den ovenstaaende Fortolkning nødvendigvis Rigtigheden af Relationen:

$$\delta Q = (T_1 - T_2) \delta S, \quad (18)$$

¹ G. HELM: Die Lehre von der Energie, 63 (1887).

² E. MACH: Die Principien der Wärmelehre, 4te Aufl. 271 (1923).

som benyttedes i denne Fortolkning. Da denne Ligning fremstiller et specielt Tilfælde af den almindelige for irreversible Processer antagne Betingelse:

$$\delta Q = (P_1 - P_2) \delta K, \quad (19)$$

som, da Produktet paa højre Side udtrykker et Arbejde, er den klassiske Thermodynamiks Energiprincip, anvendt paa irreversible Processer, er det aabenbart, at den klassiske »Antagelse« om Ligestorhed af de ved Ledning afgivne og modtagne Varmemængder i Virkeligheden implicite indeholder en Forudsætning om Energiprincipets Korrekthed. Dette fører os direkte ind i vort Hovedproblem om Relationen mellem Varme og Arbejde.

6. Relationen mellem Varme og Arbejde.

Studiet af den irreversible Varmefrembringelse ved mekaniske og elektriske Processer har ført til det MAYER-JOULE'ske Energiprincip. Det kan, som allerede nævnt, med den i nærværende Afhandling benyttede Terminologi udtrykkes ved den Sætning, at Mængden af Varme, dannet ved forskelligartede irreversibelt forløbende Grundprocesser, er proportional med Arbejdstabet og uafhængig af den omhandlede Grundproces's særlige Art. Det maa dog straks bemærkes, at Anvendelsesomraadet for dette Princip i den sædvanlige Thermodynamik i Overensstemmelse med dets historiske Grundlag er det mekaniske og elektriske, og at specielt de kemiske og termiske Grundprocessers Behandling i Almindelighed sker uden en direkte Indførelse af Energiprincipet i den her anvendte Form. Den klassiske Thermodynamik beskæftiger sig ikke med Varmedannelsen ved den termiske Grundproces, og hvad angaar Thermokemiens »Varmetoning«, saa har denne, som det allerede fremgaar af dens

ubestemte Fortegn, en ganske anden Betydning end den her omtalte, irreversible MAYER-JOULE'ske Varmefrembringelse. Denne forskelligartede Behandlingsmaade, som har medført en vis uheldigt virkende Usystematik, har, som vi senere skal se, sin let paaviselige Aarsag.

Den ved den mekaniske og elektriske Grundproces frembragte Varme kan let vilkaarligt lokaliseres og opsamles i Reservoirer af forskellig Temperatur. Af Principets almindelige Gyldighed for Varmedannelse i et Standardkalorimeter ved konstant Temperatur følger, paa Grundlag af Betragtningerne i forrige Kapitel, at den dannede Varmemængde ogsaa ved varierende Temperatur vil være den samme. Principet er derfor ogsaa ensbetydende med, at den ved en given irreversibel Grundproces dannede Entropimængde er omvendt proportional med den Temperatur, hvorved den dannes.

Sammenhængen mellem Entropi og Varme viser, at Entropidannelsen ved den irreversible Proces altid er ensbetydende med en Varmedannelse og omvendt. Der kunde tænkes at opstaa det Spørgsmaal, hvilken af disse Størrelser der er den bedst egnede som Maal for Irreversibiliteten af en Grundproces. I Varmens Favør som Repræsentant for Irreversibiliteten kunde henvises til, at den dannede Varmemængde er lige saa stor som Arbejdstabet $= (P_1 - P_2) dK$. Herved maa dog følgende Forhold tages i Betragtning: Hvis en vis Arbejdsmængde omdannes til Varme, saaledes at ved en vis Forsøgsanordning Varmen dannes i et Reservoir I af den højere Temperatur T_1 , medens den ved en anden Forsøgsanordning dannes i Reservoiret II ved Temperaturen T_2 , hvorved:

$$\delta Q_1 = \delta Q_2 = T_1 dS_1 = T_2 dS_2,$$

saa vil det, skønt de to Processer begge er fuldstændig

irreversible, idet alt Arbejde tabes under Varmefrembringelsen, dog kunne synes rationelt at definere den 2den Proces som »mere irreversibel« end den 1ste, idet det nemlig er muligt, naar den 1ste Proces er forløbet, at lede den dannede Entropimængde $\delta S = dS$, reversibelt til Reservoir II under Dannelse af Arbejdet $(T_1 - T_2) dS_1$. Det totale Arbejdstab bliver i saa Fald:

$$T_1 dS_1 - (T_1 - T_2) dS_1 = T_2 dS_1,$$

altsaa i Forholdet T_2/T_1 mindre end Arbejdstabet $T_2 dS_2$ ved den direkte Varmedannelse i Reservoir II.

Ud fra dette Synspunkt vilde det være naturligt at anse den dannede Entropimængde for et Maal for Irreversibiliteten, saaledes at en Varmedannelse ved meget høj Temperatur, svarende til meget ringe Entropidannelse, blev betragtet som kun i ringe Grad irreversibel. Hvis to faste Legemer gnider mod hinanden, saaledes at Temperaturen paa deres Berøringspunkter stiger meget stærkt, vilde man kunne sige, at Irreversibiliteten af Gnidningsprocessen i mindre Grad var bestemt af Tilintetgørelsen af det mekaniske Arbejde end af den irreversible Udbredelse af Entropien til de tilgrænsende Dele af de gnidende Legemer med lavere Temperatur. Ganske analogt gælder f. Ex. for Entropidannelse i en elektrisk Glødetraad eller paa Berøringsfladen ved heterogene kemiske Reaktioner. Saadanne Betragtninger savner dog tilstrækkelig Præcision og omhandler mere Spørgsmaal af praktisk og terminologisk Betydning. Til det egentlige Principspørgsmaal vil der senere blive vendt tilbage.

Angaaende det ovenfor berørte Spørgsmaal om Behandlingen af den kemiske Grundproces ud fra Energiprincipets Synspunkt kan det udtales, at saafremt vi postulerer dette Princip Rigtighed ogsaa for kemiske Processer, vil Varme-

udviklingen ved den irreversible kemiske Proces være givet ved:

$$\delta Q = (\mu_1 - \mu_2) \delta n,$$

hvor δn er den Stofmængde, der overføres irreversibelt eller ukoblet fra Potentialet μ_1 til Potentialet μ_2 . I Almindelighed vil dog denne Varmedannelse ikke udtrykkes paa simpel Maade ved en i det kemisk reagerende System optrædende Temperaturstigning, idet enhver kemisk Forandring, hvad enten den bestaar i en aktiv eller en neutral Grundproces, vil være ledsaget af Temperaturfænomener, der er uafhængige af den irreversible Varmeproduktion. F. Ex. vil den neutrale Grundproces, der bestaar i en Stofvandring fra Vædske til Damp eller omvendt, naar disse Faser er i indbyrdes Ligevægt, fremkalde en Temperaturændring, der efter Processens Retning er henholdsvis negativ eller positiv, saaledes at man, hvis Temperaturen under Fordampning og Kondensation skal holdes konstant maa henholdsvis tilføre eller fjerne Entropi. Disse Faseforandringer siges at forløbe henholdsvis under »Varmeabsorption» og »Varmeutvikling«. Men allerede det negative Fortegn, der saaledes kan vise sig for Varmeproduktionen, godtgør, som nævnt, at disse thermiske Fænomener er af ganske anden Oprindelse end den Varme, der hidtil har figureret i vore Betragtninger over den irreversible Grundproces. Skal Størrelsen af denne Varmedannelse ved den kemiske Grundproces's irreversible Forløb konstateres, maa den paagældende Reaktion først bringes til reversibelt Forløb, idet det kemiske Arbejdstab herved bestemmes ved Kobling f. Ex. med et mekanisk eller elektrisk Arbejdsreservoir. Ved det ukoblede Forløb, hvor Arbejdsgevinst af anden Art ikke bliver opnaaet som Ækvivalent for det tabte kemiske Ar-

bejde, faas da en irreversibel Varmedannelse, hvis Størrelse er identisk med Arbejdstabets.

Medens man for den mekaniske Grundproces og ligeledes med stor Tilnærmelse for den elektriske kan maale den irreversible Varmedannelse som den Varme, der fra det reagerende System maa bortføres — og f. Ex. overføres til et Varmereservoir — for at disse Grundprocesser skal forløbe isothermt, saa finder man i Henhold til ovenstaaende for den kemiske Grundproces, at den paa tilsvarende Maade bestemte Varmemængde almindeligvis er ganske forskellig fra den kemisk dannede Varme. Aarsagen er den aabenbare, at der ved kemiske Grundprocesser, der foreløber i selve det stofflige Systemindre, sker Forandringer i de energetiske Potentialer, specielt Temperaturen, saaledes at Temperaturændringen ikke længere kan afgive et Maal for den Varmefrembringelse, der er en Følge af Grundprocessens Irreversibilitet. Dette Forhold er af saa dominerende Indflydelse paa de kemiske Processers energetiske Behandling, at den irreversible Varmedannelse, der fremtræder som det elementære og anskuelige Vidnesbyrd om Arbejdstabet ved mekaniske og elektriske Processer, slet ikke optræder som et selvstændigt Fænomen indenfor den kemiske Thermodynamiks Omraade. En Proces, bestaaende f. Ex. i Opløsning af Kaliumnitrat i Vand, betragtes utvivlsomt som en entropidannende Proces, men den Varmedannelse, som dog Entropidannelsen er ensbetydende med, forsvinder i den traditionelle Behandling ganske under Skjul af et andet og forskelligartet thermisk Fænomen, der betegnes som en Opløsningsprocessen ledsagende »Varmeabsorption«.

Det er en utilstrækkelig Adskillelse imellem disse to forskelligartede Varmefænomer, der har ligget til Grund f. Ex. for den urigtige thermokemiske Beregningsmaade for

den elektromotoriske Kraft af galvaniske Elementer udfra den WILLIAM THOMSON'ske Regel eller for BERTHELOT's »principe du travail maximum«. Der vil derfor være god Grund til at skelne de to Varmefænomer fra hinanden ved særlige Betegnelser, f. Ex. den energetiske Varmeudvikling i Modsætning til den thermometriske Varmetoning.

Naar Fejltagelser som de nævnte har kunnet opstaa indenfor den kemiske Thermodynamik, er Aarsagen i sidste Instans det tidligere berørte Forhold, at det kemiske Potential ikke paa samme Maade som andre energetiske Potentiale, f. Ex. Temperatur og Tryk, kan gøres til Genstand for direkte Maaling. For den thermiske Energis Vedkommende har Vanskeligheden for en adækvat Behandling rent praktisk været bestemt af Entropiens Bevægelighed, d. v. s. Materiens diatermane Karakter, medens den fra et principielt Synspunkt har bestaaet i den Tilsøring af Varmetransportens egentlige Natur, som Identiteten af den transporterede og den irreversibelt frembragte Kvantitet har været Aarsagen til.

En Analyse af Energiprincipet omfatter imidlertid ikke alene Omdannelsen af Arbejde til Varme, det Fænomen, som vi hidtil har betragtet i dette Afsnit, men i ikke mindre Grad de eksisterende Synspunkter med Hensyn til den modsatte Proces, Varmens Omdannelse til Arbejde. Muligheden for en saadan Omdannelse betragtes i Almindelighed som henhørende under »Thermodynamikens 2den Hovedsætning«, medens Lovene for Arbejdets Omdannelse til Varme betragtes som henhørende under Energiprincipet eller »1ste Hovedsætning«. Vi vil senere undersøge Hensigtsmæssigheden af dette Inddelingsprincip og i det hele af de energetiske Fænomeners Skematisering og Rubricering. Hvad det

foreløbig her drejer sig om, er en Undersøgelse af de Anskuelser, der i Tidernes Løb har udviklet sig paa dette Omraade, og en kritisk Vurdering af den Opfattelse af »Varmens bevægende Kraft«, som nu — og i Virkeligheden forlængst — har rodfæstet sig som det endelige Udtryk for denne Udvikling.

At en Proces, der udelukkende bestaar i en Omdannelse af Varme til Arbejde, ikke er mulig, er en Erfaringssætning, der kan betegnes som alment akcepteret. PLANCK¹ stiller saaledes følgende Sætning i Spidsen for sit Bevis for 2den Hovedsætning: »Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs«. Paa lignende Maade er denne Grundsætning formuleret af Grundlæggerne af Thermodynamiken, CLAUSIUS og WILLIAM THOMSON, for sidstnævntes Vedkommende ved Opstilling af Postulatet om Umuligheden af, hvad der senere af OSTWALD betegnedes som et »Perpetuum mobile af 2den Art«, d. v. s. en Maskine, der præsterer Arbejde paa Bekostning af Varme, uden at denne Proces er ledsaget af andre i Naturen foregaaende Forandringer². Rigtigheden heraf er almindelig anerkendt indenfor Thermodynamiken.

Til Karakterisering af dette Postulat er der Grund til med Eftertryk at pege paa den faktiske Dobbeltthed i Postulatets Indhold, idet dette baade formelt og reelt gaar ud ikke alene paa Umuligheden af en vis Konstruktion, men ogsaa paa Gennemførligheden af en anden. I Realiteten er der Tale om to Postulater, et 1ste Varmepostulat, der udtaler, at Varme ikke ukompenseret kan gaa over til Ar-

¹ M. PLANCK: Thermodynamik, 8te Aufl. 87 (1927).

² WILLIAM THOMSON: On the Dynamic Theory of Heat, Edinb. Trans. 20, 261 (1851).

bejde, og et 2det Varmepostulat, der udtaler, at en saadan Omdannelse er mulig, saafremt den forbindes med visse »kompenserende« Forandringer. Det er i særlig Grad nødvendigt at understrege denne Dobbeltthed i Varmepostulatet, som i Almindelighed i den traditionelle Fremstilling af Thermodynamiken ikke fremtræder tilstrækkelig klart formuleret.

Skal der opnaas en Kontrol m. H. t. det Bevismateriale, der føres i Marken for det, vi ovenfor har betegnet som 2det Varmepostulat, er det til Fjernelse af enhver Usikkerhed nødvendigt klart at fixere de experimentelle Betingelser, paa Basis af hvilke der kan drages Konklusioner vedrørende det nævnte Postulat. Da det drejer sig om Tilintetgørelse af Varme, Frembringelse af Arbejde samt »Kompensationer«, hvis Art indtil videre er ubestemt, vil der til et Forsøg, der tilsigter den omtalte Varmeomdannelse, kræves dels et Varmereservoir, hvorfra Varmen hentes, og som alene er ansvarligt for den for Forsøget nødvendige Varmekommunikation, dels et Arbejdsreservoir, hvori Arbejdet opsamles, samt endelig et Reaktionssystem, hvori de til Omdannelsen knyttede kompenserende Forandringer finder Sted, og som er saaledes afgrænset, at alle Forandringer, der har Relation til Varmeomdannelsen, foregaar indenfor dets Rammer. Vi bemærker, at der ved denne Afgrænsning af Reaktionssystemet er foreskrevet dette Kommunikation med Varmereservoiret gennem saadanne Dele af Systemet, som har Varmereservoirets Temperatur, da i modsat Fald Overgang af Entropi fra Varmereservoiret til Systemet vilde medføre en udenfor Systemet foregaaende Forandring, hvilket vilde være i Modstrid med den for dette fastlagte Afgrænsning.

Undersøgelser over 2det Varmepostulat vil altid kunne

foretages og vil altid være henvist til at foretages i en treleddet Forsøgsanordning som den ovenfor beskrevne. De enkelte Tilfælde adskilles kun fra hinanden ved Arten af de »kompenserende« Ledsagefænomener, der foregaar indenfor Reaktionssystemet. Disse kan enten være af thermisk Art, i hvilket Tilfælde vi har at gøre med »Varmekraftmaskinen«s Problem, hvis Løsning ved CLAUSIUS har ført til Opstillingen af Thermodynamikens 2den Hovedsætning. Vi vil reservere Behandlingen af dette Punkt for et særligt Kapitel. Eller de kompenserende Ledsagefænomener kan være af ikke-thermisk Art.

I alle Tilfælde vil det være klart, at en Frembringelse af Arbejde paa Bekostning af Varme, altsaa af en Form for ækvipotentiel Energi, vil være i Strid med de grundlæggende Synspunkter for nærværende Afhandling, idet en saadan Omdannelse ikke vil kunne finde nogen Plads i det System af Processer, der er opstillet i 1ste Afsnit som energetiske Muligheder. Det vil derfor være Opgaven for den efterfølgende Fremstilling at paavise det Fejlsyn i den klassiske Behandling af disse Problemer, der har ført til Anerkendelse af Varmens Omdannelse til Arbejde som et tilladeligt Naturfænomen.

At man ved en arbejdsydende Foranstaltning, der foreløber under Varmeoptagelse, konstaterer, at Varme »forsvinder« og saaledes, efter Energiprincipet, fremtræder i Form af en ækvivalent Arbejdsmængde, er en saa alment udbredt og formuleret Opfattelse, at en detaljeret Behandling af Emnet vil føre for vidt. Men det vil være naturligt at gennemføre denne Paavisning ved Betragtning af PLANCK's Behandling af den isotherme Gasexpansion, idet vi her har at gøre med en særlig autoritativ Fremstilling af en Proces, der opfattes som et overbevisende Exempel paa Varmens

Omdannelse til Arbejde. Om denne Proces skriver PLANCK følgende¹:

»So findet man auch heute noch manchmal den zweiten Hauptsatz dahin charakterisiert, dass die Verwandlung von Arbeit in Wärme vollständig, die von Wärme in Arbeit dagegen nur unvollständig stattfinden könne, in der Weise, dass jedesmal, wenn ein Quantum Wärme in Arbeit verwandelt wird, zugleich notwendigerweise ein anderes Quantum Wärme eine entsprechende, als Kompensation dienende Verwandlung, z. B. Übergang von höherer in tiefere Temperatur, durchmachen müsse. Dieser Ausspruch ist in gewissen ganz speziellen Fällen richtig; ganz allgemein genommen trifft er aber durchaus nicht das Wesen der Sache, wie der Deutlichkeit halber an einem einfachen Beispiel gezeigt werden soll. Eine der allerwichtigsten mit der Entdeckung des Energieprinzips verknüpften Errungenschaften für die Wärmetheorie ist der in der Gleichung (19) (§ 70) ausgesprochene Satz, dass die gesamte innere Energie eines idealen Gases lediglich von der Temperatur abhängt und nicht vom Volumen. Lässt man nun ein ideales Gas sich unter Arbeitsleistung ausdehnen, und verhindert man die Abkühlung des Gases durch gleichzeitige Zuleitung von Wärme aus einem Wärmebehälter von höherer Temperatur, so behält das Gas mit seiner Temperatur zugleich auch seine Energie unverändert bei, und man kann sagen, dass durch den Prozess die vom Reservoir abgegebene Wärme vollständig in Arbeit verwandelt worden ist, ohne dass sonst irgendwo ein Energieumsatz stattgefunden hat. Gegen diesen Ausspruch lässt sich nicht das mindeste Tatsächliche einwenden«.

Som det fremgaar af dette Citat, er det Formaalet at vise, at der til en Overgang af Varme til Arbejde ikke

M. PLANCK: Thermodynamik, 8te Aufl. 80 (1927).

nødvendigvis er knyttet en kompenserende Transport af en anden Varmemængde fra højere til lavere Temperatur, saaledes som Tilfældet er i Varmekraftmaskinen, men at den til Disposition værende Varme meget vel fuldstændig kan nyttiggøres som Arbejde. At i Stedet for en Varmetransport her Gasexpansionen optræder som »Kompensation« for den foregaaende Varmetransformation, omtales, som det ovenstaaende Citat viser, ikke, men man maa dog forudsætte, at dette er PLANCK's Opfattelse, da Arbejdet i modsat Fald vilde være opstaaet ukompenseret, hvilket er i Strid med det alment anerkendte 1ste Varmepostulat. I den ovenfor omtalte 3-leddede Transformationsanordning udgøres Reaktionssystemet altsaa i dette Tilfælde af et Rumfang, hvori en ideal Luftart ved Hjælp af et bevægeligt Stempel er adskilt fra et Vakuum. Ved dette Reaktionssystems Funktion vil Varmemængden Q forsvinde fra Varmereservoiret og Arbejdsmængden A dannes i Arbejdsreservoiret, og man vil ved Maaling af disse to Størrelser finde, at $Q = A$.

Af den numeriske Identitet af A og Q , der saaledes lader sig paavise ved denne Proces, er det imidlertid utilladeligt at slutte til den genetiske Sammenhæng mellem disse Størrelser, som Paastanden om Varmens Overgang til Arbejde indeholder. Saafremt Reaktionssystemet var forblevet uforandret under Processen, vilde en saadan Paastand naturligvis kunne opretholdes, idet der da ikke vilde være nogen anden Kilde til Arbejdsdannelsen end den forsvundne Varme. Men i saa Fald vilde hele Fænomenet være i Konflikt med det utvivlsomt anerkendte 1ste Varmepostulat. Naar der derimod, saaledes som Tilfældet er, foregaar en faktisk Forandring i Reaktionssystemet, bestaaende i den som Rumfangsflytning beskrevne energetiske Grundproces — en Forandring, som PLANCK mærkværdigvis lader ganske ude

af Betragtning i sin Fortolkning af Fænomenet — saa vil Arbejdsproduktionen rent logisk betragtet lige saa vel kunne henføres til denne Forandring. Man har med andre Ord, rent logisk betragtet, to Alternativer i Forsøget paa at redegøre for det opstaaede Arbejdes Oprindelse. Dels Varmen, den ækvipotentielle Energiform, der alene erkendes at være uden Arbejdseffekt. Dels den nævnte Forandring i Reaktions-systemet, bestaaende i en Grundproces, der er af aktiv Karakter, idet den bestaar i en Rumfangsflytning fra lavere til højere Tryk, d. v. s. fra højere til lavere Rumfangspotential. Da en saadan aktiv Grundproces ved reversibelt Forløb, hvorom Talen jo er paa dette Sted, ifølge Arbejdsprincipet er tvungen til Produktion af en ækvivalent Arbejdsmængde udenfor Systemet, altsaa netop hvad man iagttager Dannelsen af, kan der imidlertid ikke herske nogen som helst Tvivl om, hvilket af de to Alternativer, der maa anvendes i Fortolkningen. Fænomenet maa tydes som en koblet Proces, hvor Arbejde præsteres i et Arbejdsreservoir paa Bekostning af en Formindskelse i potentiel Energi i det aktive Reaktionssystem.

Paa meget slaaende Maade fremgaar Rigtigheden af denne Opfattelse af det let konstaterbare Faktum, at Arbejdet, hvis Størrelse jo kan udtrykkes ved:

$$\delta A = p dv,$$

forbliver ganske uforandret, ogsaa hvis Forbindelsen med Varmereservoiret under den differentiale Proces fuldstændig afbrydes.

Vi vil iøvrigt bemærke, at samme Effekt som den, der opnaas ved den ideale Gasexpansion, kan erholdes ved talrige andre Processer. Et idealt Koncentrationselement vil saaledes præstere et elektrisk Arbejde, som er numerisk iden-

tisk med den af Elementet ved isotherm Funktion optagne Varmemængde. Vil man ogsaa her sige, at det er Varmetilførslen, der producerer det elektriske Arbejde? Fremdeles er den Omstændighed, at Temperaturen af det paagældende Reaktionssystem, saaledes som i de to nævnte Specialtilfælde, under Omdannelsen holder sig konstant, uden konklusionsmæssig Betydning, idet denne Temperaturkonstans slet ikke er benyttet i Ræsonnementet. Man vilde derfor, hvis PLANCK's Opfattelse af Varmetransformationen ved Gasexpansionen kunde opretholdes, være berettiget til at hævde, at den ved en hvilkensomhelst kemisk eller fysisk Reaktion præsterede Arbejdsmængde var dannet af Varme, naar blot en ækvi-valent Varmemængde under Arbejdsproduktionen pumpedes ind i Systemet.

Paa Trods af den aabenbare Uigennemførlighed af en saadan Opfattelse er den almindeligt herskende selv i anerkendte, autoritative Fremstillinger af Thermodynamiken. Det er saaledes en hyppigt optrædende Formulering af Relationen mellem Varme og Arbejde, at der ikke kan konstrueres en »periodisk virkende« Maskine, der fremstiller Arbejde af Varme, eller en Anordning, der »vedblivende« har en saadan Funktion. Den PLANCK'ske Udtalelse: »Es ist unmöglich eine periodisch wirkende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt, als einen Wärmehälter abzukühlen und eine Arbeit zu leisten«, akcepteres som et grundlæggende Postulat¹. Eller det hedder: »Wir gelangen so zu dem Satze, dass eine Vorrichtung, welche die Wärme fortwährend in äussere Arbeit umzusetzen vermöchte, eine Unmöglichkeit ist«.² Fremhævelsen af Anordningens »perio-

¹ Jfr. f. Ex.: B. WEINSTEIN: Thermodynamik und Kinetik der Körper, 20, (1901). A. WASSMUTH: Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 672 (1907).

² W. NERNST: Theoretische Chemie, 5te Aufl. 17 (1907).

diske« Funktion og Processens »vedvarende« Karakter som nødvendig for Konklusionen tilkendegiver paa aabenbar Maade, at en Varmeomdannelse til Arbejde, som er undtaget fra de her fremhævede Betingelser, opfattes som en realiserbar Proces.

Overfor saadanne Anskuelser vil vi opstille Arbejdsprincippet som det alment vejledende Erfaringspostulat ved alle Arter af Arbejdsfrembringelse. Allevegne, hvor der opstaar et Arbejde, der er ledsaget af et Varmeforbrug, vil der i Overensstemmelse med 1ste Varmepostulat samtidig forløbe en »kompenserende Proces«. Men det vil vise sig, at denne kompenserende Proces altid for sig alene er i Stand til at producere det paagældende Arbejde, og at Afspærring til Varmereservoiret er uden mærkbar Virkning.

7. Det Clausius'ske Princip.

Det Afsnit af Thermodynamiken, i hvilket Theorien om Varmens Omdannelse til Arbejde har spillet den mest fremtrædende Rolle, og hvorved denne formentlige Energitransformation er opfattet som en særlig haandgribelig Realitet, er det, der fremstiller den saakaldte »Varmekraftmaskine«. Det var paa dette Omraade, at CARNOT gjorde sin skarp-sindige Indsats, der i væsentlig Grad vil kunne berettige, at han betragtes som Grundlæggeren af det Afsnit i Thermodynamiken, der senere betegnedes som dens 2den Hovedsætning. Men den 1ste Hovedsætning, der almindeligt betragtes som simple, var ham ikke bekendt. Sammenknytningen af denne Sætning med det CARNOT'ske Princip skyldes CLAUSIUS. Herved opnaaede Thermodynamiken en Omformning, som Eftertiden har betragtet som af afgørende og dybtgaaende Betydning, og hvis Ide og Grundlag er forblevet uantastet indtil Nutiden.

Som Indledning til en Betragtning af den CLAUSIUS'ske Udvikling vil det være naturligt at berøre de Vanskeligheder, som paa det Tidspunkt frembød sig for en modsigelsesfri Løsning af de thermodynamiske Grundproblemer. Opgaven bestod i at forlige CARNOT's Opfattelse af »Varmestoffet«s Bevægelse fra højere til lavere Temperatur som Aarsag til det producerede Arbejde med MAYER-JOULE's Paavisning af Varmens og Arbejdets Ækvivalens. MACH udtaler herom¹, at man maaske kunde have ventet, at der ikke vilde have været særlige Hindringer for en Forening af de to Principer og Sammenfatningen af dem til en konsekvent Naturopfattelse. Men, fortsætter han: »Dieser Schritt erforderte noch eine bedeutende geistige Anstrengung. Vertieft man sich in die damalige intellektuelle Situation, so begreift man dies psychologisch ganz wohl. Verhielt sich die Wärme bei der Arbeitsleistung wie das Wasser auf einer Mühle, welches nach gethaner Arbeit noch vorhanden ist, nur auf einem tiefern Niveau? Oder verhielt sich die Wärme wie die Kohle, welche beim Heizen der arbeitenden Dampfmaschine verbraucht wird? Diese beiden Auffassungen schienen sich durchaus zu widersprechen, man hielt sie für unvereinbar«. Meget klart kommer Problemet frem hos WILLIAM THOMSON i et Arbejde², hvortil er hentydet allerede i Indledningen til denne Afhandling. Hans Standpunkt udtrykkes bl. a. i følgende karakteristiske Udtalelse om Varmeledningsprocessen: »When 'thermal agency' is thus spent in conducting heat through a solid, what becomes of the mechanical effect which it might produce? Nothing can be lost in the operations of nature — no energy can be destroyed.

¹ E. MACH: Principien der Wärmelehre, 4te Aufl. 269 (1923)

² WILLIAM THOMSON: An Account of CARNOT's Theory of the Motive Power of Heat, Edinb. Trans. 16, 541 (1849).

What effect then is produced in place of the mechanical effect which is lost? A perfect theory of heat imperatively demands an answer to this question; yet no answer can be given in the present state of science«.

Den CLAUDIUS'ske Løsning af det saaledes fremtrædende Problem beror paa hans Spaltning af den ved Arbejdsydelsen disponible Varmeenergi i to Dele med forskellig Funktion. For det ved Varmekraftmaskinen leverede Arbejde søges et Ækvivalent i samtidig forbrugt Varme, saaledes at 1ste Hovedsætning herigennem respekteres. Da Varmen ikke umiddelbart og »ukompenseret« kan omdannes til Arbejde, er den nødvendige Kompensation knyttet til Varmeomdannelsen gennem en Vandring af Varme fra højere til lavere Temperatur. Men denne Proces indtager ikke hos CLAUDIUS Stillingen som Arbejdsdannelsens egentlige Aarsag, saaledes som Tilfældet er ved den CARNOT'ske Betragtning. Ja, det kan snarere siges, at Indførelsen af 1ste Hovedsætning og Paapegelsen af den numeriske Ækvivalens i væsentlig Grad har tilsløret det, der efter CARNOT er Grundlaget for Varmens Omdannelse til »bevægende Kraft«, ligesom det paa afgørende Maade er i Modsætning til det, der efter nærværende Fremstilling er det bestemmende for al Energitransformation, nemlig den i det fungerende System tilstedeværende Potentialforskel. Selvom der ved den CLAUDIUS'ske Behandling er skabt en uangribelig Basis for thermodynamisk Beregning og Korrelation af energetiske Fænomener, saa synes den derfor ikke at kunne opfattes, principielt set, som et Fremskridt i Opfattelsen og Forstaaelsen af de thermodynamiske Grundfænomener.

Til Belysning af dette Spørgsmaal vil vi først nærmere paapege, hvad der er Grundtanken i den CLAUDIUS'ske Opfattelse. Der kan ikke være Tvivl om, at det, som CLAUDIUS

indfører som Aarsagen til og Ækvivalensen for Arbejdspræstationen i Varmekraftmaskinen, er den Varmemængde, der tilføres denne fra et Varmereservoir af konstant Temperatur, og at den Overgang af Varme, som samtidig siges at foregaa fra højere til lavere Temperatur, er opstillet som et ledsagende Fænomen, der vel er en nødvendig »Kompensation«, men ikke har nogen genetisk Betydning for Transformationen. At dette er Tilfældet, fremgaar klart af hans hele Behandlingsmaade og vises paa særlig prægnant Maade af nedenstaaende Citater. Han udtaler saaledes i sin første Afhandling om Emnet¹, idet han først vender sig imod CARNOT's Anskuelser om Varmemængdens Uforanderlighed: »Wenn man annimmt, die Wärme könne, ebenso wie ein Stoff, nicht an Quantität geringer werden, so musz man auch annehmen, dasz sie sich nicht vermehren könne. Es ist aber fast unmöglich z. B. die durch Reibung verursachte Erwärmung ohne eine Vermehrung der Wärmequantität zu erklären, und durch die sorgfältigen Versuche von JOULE, bei welchen auf sehr verschiedene Weisen unter Anwendung von mechanischer Arbeit Erwärmung hervorgerufen wurde, ist auszer der Möglichkeit, die Wärmequantität überhaupt zu vermehren, auch der Satz, dasz die Menge der neu erzeugten Wärme der dazu angewandten Arbeit proportional sei, fast zur Gewiszheit geworden. Dazu kommt noch, dasz in neuerer Zeit immer noch mehr Thatsachen bekannt werden, welche dafür sprechen, dasz die Wärme nicht ein Stoff sei, sondern in einer Bewegung der kleinsten Theile der Körper bestehe. Wenn dieses richtig ist, so musz sich auf die Wärme auch der allgemeine Satz der Mechanik anwenden lassen, dasz eine vorhandene Bewegung sich in Arbeit um-

¹ R. CLAUSIUS: Über die bewegende Kraft der Wärme, Pogg. Ann. 79, 369, (1850).

setzen kann, und zwar so, dass der Verlust an lebendiger Kraft der geleisteten Arbeit proportional ist«. Og i Arbejdets anden Del¹: »Denn wenn wir auch eines eigenthümliches Aequivalentes für die erzeugte Arbeit nicht mehr bedürfen, nachdem wir als solches einen wirklichen Verbrauch von Wärme angenommen haben, so bleibt es doch möglich.... I en senere Afhandling² hedder det angaaende Sætningen om Ækvivalensen af Varme og Arbejde: »Es lässt sich Arbeit in Wärme und umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln, wobei stets die Grösze der einen der der anderen proportional ist.« I »Die mechanische Wärmetheorie«³: »Demgemäss können wir setzen:

$$Q_1 = Q_2 + Q,$$

und können somit in der Wärmemenge Q_1 , welche der veränderliche Körper von dem Körper K_1 erhalten hat, zwei Teile unterscheiden..... Die eine aus dem Körper K_1 stammende Wärmemenge Q ist in Arbeit verwandelt und die andere Wärmemenge Q_2 ist aus dem Körper K_1 in den kälteren Körper K_2 übergegangen«. Og ibidem p. 80: »Diese Betrachtungsweise stimmt aber mit unseren jetzigen Anschauungen nicht überein, indem wir vielmehr annehmen, dass zur Hervorbringung von Arbeit eine entsprechende Menge Wärme verbraucht werde, und dass demnach die während des Kreisproceszes nach Auszen abgegebene Wärmemenge geringer sei, als die von Auszen aufgenommene. Wenn nun aber zur Hervorbringung von Arbeit Wärme verbraucht wird, so kann natürlich, mag neben dem Verbräuche von Wärme noch gleichzeitig ein Übergang einer anderen Wärmemenge

¹ R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. 79, 500 (1850).

² R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. 93, 482 (1854).

³ R. CLAUSIUS: Die mechanische Wärmetheorie I, 75 (1876).

von einem wärmeren zu einem kälteren Körper stattfinden, oder nicht, doch keinesfalls die Rede sein, dass die Arbeit von Nichts entstanden sei. Demnach bedurfte nicht nur der Satz, welchen CARNOT ausgesprochen hatte, einer Änderung, sondern es musste auch für den Beweis eine andere Basis gesucht werden, als diejenige, auf welche CARNOT den seinen gegründet hatte«.

Den CARNOT'ske Opfattelse af Temperaturdifferensens potentielle Betydning genfinder vi saaledes ikke hos CLAUSIUS, men ser det MAYER-JOULE'ske Ækvivalensprincip indtræde som den egentlige Begrundelse for Arbejdsgevinsten ved Varmekraftmaskinens Funktion. Den kinetiske Opfattelse af Varmen som Molekylernes Bevægelsesenergi er her en afgørende Faktor. I alle efterfølgende Fremstillinger af Thermodynamiken er denne Opfattelse bibeholdt i uforandret Skikkelse.

Ved en kritisk Betragtning af den CLAUSIUS'ske Fortolkning af den kompenserede Varmeomdannelse skal det først fremhæves, at det fra et alment Synspunkt maa erklæres for uforstaaeligt, at en Varmeomdannelse, der som isoleret Proces er anerkendt umulig, skulde blive gennemførlig, blot derved, at der dertil knyttes visse sideløbende Processer, der er uden genetisk Relation til det frembragte Arbejde. At disse Processer — iøvrigt med en Betegnelse, der synes at antyde deres irrationelle Karakter — benævnes »Kompensationer«, gør ikke Forstaaelsen simplere. Et Forsøg paa en Begrundelse heraf findes da heller ikke hos CLAUSIUS, som alene beskæftiger sig med den kvantitative Ækvivalens. Men det er ikke nok med, at Tingen fra et alment Synspunkt er uforstaaelig. Hvis man nærmere undersøger den egentlige Natur af det, der indføres som »Kompensationer«, nemlig Overgangen af en Varmemængde fra en Temperatur til en anden, saa maa man erkende, at en

saadan Kompensation ved en reversibel Proces, som Varmekraftmaskinens Funktion bestaar af, er uantagelig, da, som vist i Afsnit 5, Varmetransporten omfatter en irreversibel Varmedannelse og derfor aldrig vil kunne ledes reversibelt eller gøres til en Bestanddel af en reversibel Proces, uden at denne irreversible Varme erstattes af Varme, tilført udefra. Den hertil disponible Varmemængde $Q_1 - Q_2$ er imidlertid allerede bleven beslaglagt som Ækvivalens for Arbejdsydelsen. Det utvivlsomme Fejlsyn, der ligger til Grund for den CLAUSIUS'ske Tydning, hænger saaledes paa det nøjeste sammen med den fejlagtige Opfattelse af Varmen som en alment transportabel Kvantitet eller af Varmetransporten som et Exempel paa, hvad der i nærværende Afhandling er betegnet som energetiske Grundprocesser. At der ved den CLAUSIUS'ske Betragtningssmaaade overhovedet fremkommer en Totalproces, der har Plads i Virkelighedens Verden, beror alene paa det Forhold, at det, hvormed den udførlige Kompensationsproces sammenknyttes, er en ligeledes uigennemførlig Hovedreaktion. Det er naturligvis altid muligt rent formelt at opbygge en virkelig Reaktion af to uigennemførlige Delreaktioner, ligesom man i al Almindelighed kan korrigere een Misopfattelse ved Indførelse af en anden. Men en saadan Operation kan ikke akcepteres som en Tydning eller Fortolkning, fører ikke til nogen Forstaaelse, indeholder intet Fremskridt.

Udfra de i nærværende Afhandling udviklede Synspunkter for Arbejdsproduktion, specielt Opfattelsen af de energetiske Grundreaktioner som alle ligestillede i denne Henseende, volder Tydningen af Varmekraftprocessens Mechanisme ingensomhelst Vanskeligheder. Det thermiske Arbejde, hvormed Talen er her, kræver til sin Udfoldelse to Omraader, som vi betegner som Varme- eller Entropi-

reservoirer, med forskellig Temperatur. Den positive thermiske Grundproces bestaar i en Transport af Entropi fra det ene Reservoir I med den højere Temperatur T_1 til det andet Reservoir II med den lavere Temperatur T_2 . Det thermiske Arbejdstab er herved efter Formel (6), naar δS er den transporterede Entropimængde:

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

og ligesaa stort er ifølge Arbejdsprincippet den ved tilstedeværende Kobling i et Arbejdsreservoir opsamlede Arbejds-mængde. Altsaa faas:

$$\delta A = (T_1 - T_2) \delta S. \quad (20)$$

Denne Formel, der er i Overensstemmelse med Grundligningen (1) og saaledes hviler paa et alment, simpelt og modsigelsesfrit Grundlag, er, som man let ser, i fuldstændig Overensstemmelse med det CLAUSIUS'ske Udtryk, hvis kvantitative Korrekthed er fastslaaet gennem et meget stort Forsøgsmateriale, nemlig:

$$\delta A = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \delta Q_1, \quad (21)$$

idet vi til Paavisning af disse Ligningers Identitet kun behøver at bemærke, at ifølge (15) den fra Varmereservoir I bortledede Varme er givet ved:

$$\delta Q_1 = T_1 \delta S.$$

Skulde man indpasse den her skildrede Arbejds mekanisme i den i foregaaende Kapitel beskrevne treleddede Anordning, der i al Almindelighed maa anvendes til Undersøgelse over Muligheden for Varmens Omdannelse til Arbejde, saa vilde det af Varmereservoirerne I og II dannede System, indenfor hvilket Entropitransporten foregaar, naturligvis være det der optrædende »Reaktionssystem«. Da

dette, som vi nu har set, alene yder det i Arbejdsreservoirret opsamlende Arbejde, vil det som Varmekilde i det treleddede System optrædende Varme- eller Entropireservoir, hvis Funktion alene bestaar i en Afgivelse af Varme eller Entropi til Dele af Reaktionssystemet, som har Reservoirrets Temperatur, være uden Betydning for Systemets Arbejdspræstation. Det er da ogsaa af denne Grund udelukket ved Virksomheden i Varmekraftmaskinen at finde nogetsomhelst Holdpunkt for Muligheden af en Overgang af Varme til Arbejde.

Til Belysning af Uholdbarheden af den ved CLAUSIUS fastslaaede Opfattelse vil det være nyttigt at fremholde Konsekvensen for denne af den fuldkomne Analogi og Symmetri, som karakteriserer Udtrykkene for Arbejdsdannelsen ved alle aktive koblede Grundprocesser. Den med (20) analoge, almindelige Ligning:

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

kan jo nemlig for alle Arbejdsarter ved Indførelse af:

$$dE = PdK$$

omskrives til:

$$\delta A = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \delta E_1, \quad (22)$$

hvor E er den til Potentialet P og Kvantiteten K svarende ækvipotentielle Energiart. Af denne Ligning, som er fuldstændig analog med den CLAUSIUS'ske (21), kunde man da med samme Ret som for dennes Vedkommende uddrage den Slutning, at af en foreliggende Mængde ækvipotentiel Energi af vilkaarlig Art $dE_1 = P_1 dK$ en vis Brøkdel kan omdannes til Arbejde, naar en anden Brøkdel transporteres til et lavere Potential, efter Skemaet:

$$\delta E_1(P_1) \begin{cases} \nearrow (P_1 - P_2) \delta K = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \delta E_1 \rightarrow \delta A \\ \searrow P_2 \delta K = \frac{P_2}{P_1} \delta E_1 \rightarrow \delta E_2(P_2). \end{cases}$$

Herefter vilde man f. Ex. ved Transport af elektrisk Energi fra et elektrisk Potential til et lavere kunne faa en anden Mængde elektrisk Energi omdannet til Arbejde.

Naturligvis er et saadant Regnestykke numerisk korrekt og i Overensstemmelse med den kvantitative Ækvi- valens mellem Energitab og Arbejdspræstation, som er paapeget i Slutningen af 4de Afsnit af nærværende Af- handling. Det skal ogsaa nævnes, at enkelte Forfattere har fremhævet den Analogi, der saaledes kan hævdes at fore- ligge mellem den CLAUSIUS'ske Behandling af det thermiske Arbejde og andre Arbejdsformer¹. En Generalisation af Formel (22) til Omfatning af Arbejdsdannelse i al Almindelighed vil dog utvivlsomt bidrage til at klargøre det ubrugbare i en Opfattelse, der søger at sammensætte en realiserbar Proces af uigennemførlige Delprocesser.

Der skal endelig peges paa de Forhold — af rent praktisk Natur — der har gjort Opstillingen af den CLAUSIUS'ske Tydning af Varmekraftmaskinens Funktion og den ubetin- gede Tilslutning, den hidtil har nydt, psykologisk forstaaelig. Det tekniske Problem at frembringe Arbejde ad thermisk Vej bestaar jo ved en idealt fungerende Mekanisme ikke i Tilvejebringelsen en Gang for alle af Varmereservoirer med forskellig Temperatur, men i Opretholdelsen af den paa- gældende Temperaturtilstand i de indgaaende Reservoirer under Systemets vedvarende Funktion. Tilførsel af Entropi

¹ E. MACH: Die Geschichte und die Wurzel des Satzes von der Er- haltung der Arbeit, 54 (1909). Principien der Wärmelehre, 329 (1923). W. MEYERHOFFER, Z. f. physik. Chemie 7, 544 (1891).

eller Varme til Reservoiret af høj Temperatur kan betegnes som den første af de Operationer, der er uomgængelig til Opretholdelsen af Varmekraftmaskinens stationære Arbejdstilstand, og Betydningen heraf har givet sig Udtryk i Opstilling af Begrebet »Nyttevirkning« som Forholdet imellem det udrettede Arbejde og den Varmemængde, der til dette Formaal maa tilføres Reservoiret I:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (23)$$

Som allerede CARNOT med stor Klarhed udtalte, bestaar imidlertid den tekniske Opgave i ikke mindre Grad i Fjernelsen af den i Reservoiret II opsamlede Varme, saaledes at en »Nyttevirkning«, udtrykt ved:

$$\eta = \frac{A}{Q_2}, \quad (24)$$

principielt set med samme Ret vilde kunne indføres som et Maal for den tekniske Effektivitet. Naar alligevel alene den ved (23) udtrykte Koefficient og den Varmemængde, som skal tilføres Systemet, er blevet tillagt Betydning, beror det paa det rent praktiske Forhold, at Temperaturen T_1 altid er højere end Jordoverfladens normale Temperatur, saaledes at der til Opretholdelse af T_1 maa tilføres Varme, f. Ex. ved Hjælp af exotherme kemiske Processer, medens tilsvarende Foranstaltninger ikke udkræves af Temperaturen T_2 , da denne er Jordoverfladens. Hvis man som højere Temperatur i Varmekraftmaskinen benyttede Jordoverfladens Temperatur, vilde det tekniske Problem ikke bestaa i Tilvejebringelse af Q_1 , men i Fjernelse af Q_2 ved Hjælp af endotherme Processer, i hvilket Tilfælde der næppe vilde være

den samme Betingelse til Stede for Opfattelsen af Varmen som en til andre Energiformer forvandelig Energiart¹.

Nærmest ved dette Synspunkt af alle tidligere Forskere er i Virkeligheden CARNOT. OSTWALD² har med Rette gjort opmærksom paa, at Betegnelsen »calorique«, der almindeligt identificeres med »Varmestof«, af CARNOT stedse anvendes, hvor Varmens bevægende Kraft sammenlignes med den bevægende Kraft af et Vandfald, medens han ved almindeligere Betragtninger anvender Ordet »chaleur«. Dette Forhold kunde tyde paa en rent intuitiv Opfattelse af en væsentlig Forskel i disse to thermiske Betegnelser. Der kræves aabenbart kun en Ombytning af Begrebet »calorique« med Begrebet Entropi, for at den CARNOT'ske Behandling af Varme-Arbejds-Relationen skal opnaa en fuldstændig principiel Overensstemmelse med nærværende Fremstillings.

Om der ved de i CARNOT's efterladte Dagbog³ anførte Betragtninger over Varmens mekaniske Ækvivalent er medført en Ændring i den oprindelige Opfattelse af Varmekraft-maskinens Funktion, kan ikke her afgøres.

Læren om den kompenserede Varmetransformation, udviklet af CLAUSIUS og fremstillet i beslægtet Formulering af WILLIAM THOMSON, har som nævnt fuldkommen præget Eftertidens thermodynamiske Opfattelse. Som et enkelt Exempel herpaa skal citeres en Udtalelse i MAXWELL's bekendte Værk om Varmens Theori⁴: »It is impossible, by the unaided action of natural processes, to transform any part of the heat of a body into mechanical work, except by

¹ Jfr. J. N. BRØNSTED: Lærebog i fysisk Kemi, 29 (1936).

² W. OSTWALD: Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 37, 70 (1909).

³ Jfr. E. MACH: Principien der Wärmelehre, 242 (1923), F. ROSENBERGER: Geschichte der Physik, 229 (1887—1890).

⁴ C. MAXWELL: Theory of Heat, 5th Ed. 153 (1877).

allowing heat to pass from that body into another at a lower temperature«. Det vil dog paa Grundlag af det i dette og det foregaaende Afsnit fremførte formentlig være berettiget at hævde, at der i den traditionelle Thermodynamiks Behandling af Spørgsmaalet om Varmens betingede Omdannelse til Arbejde ikke kan paapeges noget overbevisende Argument for Muligheden af en saadan Proces, men at tværtimod Antagelsen af dens ubetingede Uigennemførlighed fremgaar som en tvangfri og harmonisk Fortolkning af Energetikens Erfaringsmateriale.

Det maa ventes, at det ovenfor meddelte ikke vil være uden Indflydelse paa Formuleringen af de almene Postulater, der er Indholdet af selve de thermodynamiske Hovedsætninger. Det drejer sig i Virkeligheden herved i Hovedsagen om en Skematisering af allerede vundne Resultater. Da der ved Fremstillingen heraf ogsaa maa inddrages under Betragtningen visse Synspunkter, der fra anden Side er opstillet for Hovedsætningernes Formulering paa et fra den klassiske Thermodynamiks væsensforskelligt Grundlag, vil det imidlertid være formaalstjenligt at give disse Problemer en samlet Behandling i et efterfølgende Arbejde.

INDHOLD

	Side
1. Indledning	3
2. De energetiske Grundfænomener	6
3. Kvantitetsvariable Systemer	13
4. De energetiske Grundlove	18
5. Varmebegrebet	29
6. Relationen mellem Varme og Arbejde	34
7. Det CLAUSIUS'ske Princip	47

Forelagt paa Mødet den 1. Maj 1936.
Færdig fra Trykkeriet den 5. Oktober 1937.