Danskernes Historie Online
Danske Slægtsforskeres Bibliotek

Dette værk er downloadet fra Danskernes Historie Online

Danskernes Historie Online er Danmarks største digitaliserings-projekt af litteratur inden for emner som personalhistorie, lokalhistorie og slægtsforskning. Biblioteket hører under den almennyttige forening Danske Slægtsforskere. Vi bevarer vores fælles kulturarv, digitaliserer den og stiller den til rådighed for alle interesserede.

Støt vores arbejde – Bliv sponsor

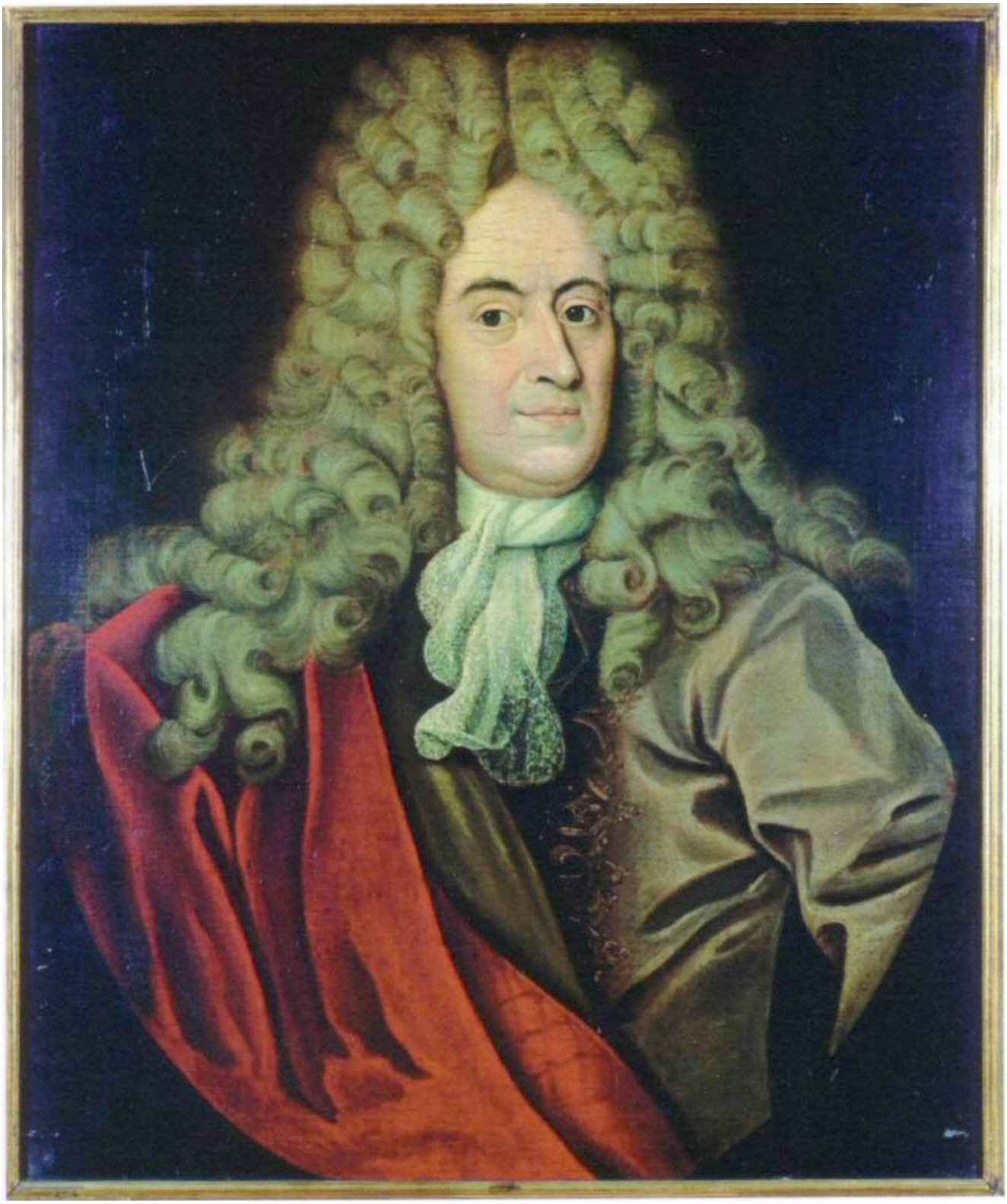
Som sponsor i biblioteket opnår du en række fordele. Læs mere om fordele og sponsorat her: https://slaegtsbibliotek.dk/sponsorat

Ophavsret

Biblioteket indeholder værker både med og uden ophavsret. For værker, som er omfattet af ophavsret, må PDF-filen kun benyttes til personligt brug.

Links

Slægtsforskernes Bibliotek: https://slaegtsbibliotek.dk
Danske Slægtsforskere: https://slaegt.dk



Meddelelser 2013

fra

Ole Rømers Venner
Det Danske Rømer Selskab

Meddelelser udgives af foreningen Ole Rømers Venner og udkommer hvert år med historiske artikler inden for foreningens virke. Forslag til emner modtages gerne.

Hjemmeside: www.oleroemer.dk

Ansvarshavende redaktør:
Ole Henningsen
olehen@vejrmølle.dk

Redaktør:
Jørgen Lyngbye
jin@c.dk

Teknisk redaktør:
Steen Lærke
Steen.Laerke@vip.cybercity.dk

Meddelelser i løssalg: 75 kr. inkl. porto.

Redaktionen af dette nummer er sluttet
den 23. august 2013

ISSN: 1604 - 9322

Meddelelser

fra

Ole Rømers Venner

Det Danske Rømer Selskab

21. årgang **2013**

Varme og kulde

Termodynamikkens fødsel

Forside: Ole Rømer

Redaktion 4
Varme og kulde 5

Meddelelser 2013

"Meddelelser fra Ole Rømers Venner" handler i år om termodynamikken. I Den Danske Ordbog defineres begrebet termodynamik som "Videnskab om vekselvirkningen mellem varme og andre energiformer og om stoffers tilstandsforandringer i fysiske systemer, fx fra væske til luftart". Det er den videnskab, der muliggør en forståelse af de processer, systemer og maskiner, i hvilke varme og arbejde kan omdannes indbyrdes, og som hele vores civilisation hviler på i dag.

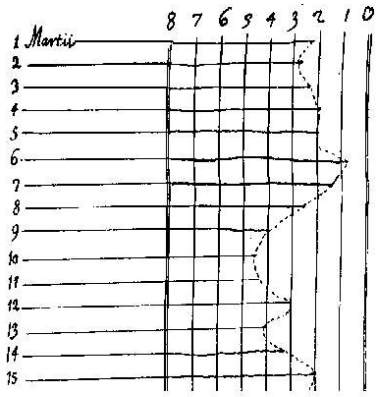
Emnet ligger måske en anelse uden for foreningens formålsparagraf, *at støtte udforskningen af og kendskabet til dansk astronomis historie - fortrinsvis Ole Rømers liv og gerning.* Han eksperimenterede imidlertid også med termometre og konstruerede en skala med veldefinerede fikspunkter, som den tyske fysiker Gabriel Fahrenheit studerede ved et besøg i 1708. Rømerskalaens nulpunkt var en blanding af is-salt-vand svarende til -14 ^{o}C. Fahrenheit lavede sin egen skala hvor nulpunktet var en blanding af is-amoniumklorid-vand svarende til -18°C. Skalaen bruges stadig i USA og 0°F = -18° C er blevet standardtemperaturen i dybfrysere i hele verden, så Rømer har også bidraget til termodynamikkens udvikling.

Ole Henningsen, ansvh. redaktør

Varme og kulde

Termodynamikkens fødsel

Varme og kulde har været kendt siden tidernes morgen. Brande og ild har altid været kendt. Kemiske og fysiske processer er forbundet med dannelse eller absorption af varme. Temperaturbegrebet har sin oprindelse i vor følelse af varme og kulde. Videnskabelige studier af varme begyndte i midten af det 17. århundrede med de første termometre. Galilei (1564-1642) konstruerede i 1592-1593 et termoskop, men det kunne kun måle temperaturen i den omgivende luft. Pionerer i temperaturmåling blev danske **Ole Rømer** (1644-1710) og hans elev tyskeren Gabriel Daniel Fahrenheit (1686-1736). Isaac Newton (1643-1727) foreslog i 1701 en temperaturskala. Med etablering af fikspunkter for temperatur, som brugt af Rømer, kunne termometre sammenlignes direkte. Den tidligste temperaturkurve skyldes også Rømer.



Lidt af Danmarks ældste temperaturkurve, den viser temperaturvariationerne i begyndelsen af Marts 1709.

Ole Rømers temperaturkurve fra marts 1709

I det 17. århundrede fremkom flogistonteorien (græsk: *phlogistos,* 'brændt'), som hævdede, at et stof betegnet *flogiston* blev afgivet ved enhver forbrænding. I omkring hundrede år fik flogistonteorien tilslutning blandt de fleste af de naturforskere, der betragtes som kemiens grundlæggere. Den fik en mere præcis formulering af den tyske læge Johan Joachim Becher (1635-1682). Det var imidlertid først, da den tyske kemiker og læge **Georg Ernst Stahl** (1659-1734) i 1723 udgav sin *Fundamenta Chymiae,* hvori han byggede videre på Bechers idéer, at teorien vandt tilslutning. Ifølge denne teori ledsagedes enhver forbrændingsproces af afgivelse af flogiston,

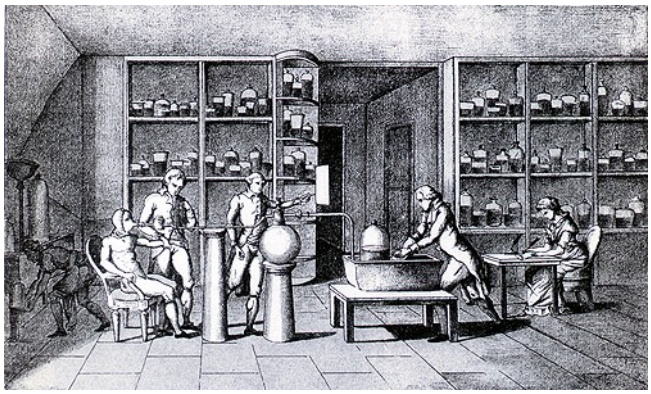
men når afbrændingen var afsluttet (stoffet *'dephlogisticated'*), mentes stoffet at være i sin 'sande' form, såkaldt *'calx'*.

I øvrigt er Stahls vigtigste værk om flogiston *Zymotechnia fundamentalis sive fermentalionis theoria generalis,* der udkom i 1697. Det fortælles her, at meget brændbare stoffer som f.eks. kul, svovl og olie er rige på flogiston, hvorimod mindre brændbare stoffer indeholder mindre flogiston. Stahl mente, at alle metaller indeholder flogiston, og at deres forskelle består i kemiske forskelle mellem de 'metalkalke', der er den tilbageblevne rest, når de er forbrændt og al flogiston er afgivet. Metallerne kunne gendannes ved opvarmning med flogistonrige stoffer, så ifølge Stahl kunne flogiston overføres fra et stof til et andet. I den sidste fjerdedel af 1700-tallet fremkom en række eksperimentelle resultater, der ikke umiddelbart kunne forklares ved flogistonteorien.

I en lang periode i det 18. århundrede var studiet af varme forbundet med studiet af gasser. Da fødtes begrebet varmemængde som adskilt fra temperatur. Den skotske læge **Joseph Black** (1728-1799) var her en pioner. Han var søn af en fransk vinhandler og begyndte studier ved *University of Glasgow*, da han var 18 år gammel. Fire år senere flyttede han til Edinburgh for fortsatte medicinske studier.

I 1761 påpegede Black, at tilførsel af varme til smeltende is ikke forårsagede stigning i temperaturen af is/vand blandingen, men snarere en øgning af vandmængden i blandingen. Tillige observerede Black, at yderligere opvarmning af kogende vand ikke øgede temperaturen i blandingen af vand og damp, men en stigning i mængden af damp. Ud fra disse iagttagelser sluttede han, at varme måtte have forenet sig med isen og det kogende vand og der være blevet latent. Det blev hans vigtigste videnskabelige indsats. Han påviste også, at forskellige stoffer kan have forskellig varmefylde. Teorien om latent varme blev begyndelsen på termodynamik.

Det første iskalorimeter benyttedes i vinteren 1782-1783 af de franske kemikere **Antoine Lavoisier** (1743-1794) og Pierre-Simon Laplace (1749-1827) til at bestemme den varme, der udvikledes ved forskellige kemiske forandringer, med beregninger baseret på Blacks opdagelse af latent varme.



Antoine Lavoisier arbejder i laboratoriet

I 1783 tilbageviste Lavoisier flogistonteorien ved altid at bruge vejning i studiet af kemiske reaktioner. Han forklarede forbrændinger som kemiske omsætninger med oxygen, der var opdaget af Joseph Priestley (1733-1804) i 1774.

Dog kan det med nogen ret hævdes, at Lavoisiers system er noget ensidigt ved at koncentrere sig om reaktioner med oxygen, hvorimod flogistonteorien synes at svare bedre til den moderne beskrivelse af oxidation og reduktion som elektronoverførsler. Hvis flogiston identificeres med elektronen, kan man hævde, at teorien stadig har gyldighed. Lavoisier blev guillotineret under den franske revolution, idet dommeren udtalte: ”Republikken har ingen brug for naturforskere og kemikere”.

Det centrale spørgsmål, der til stadighed optog naturfilosofferne var: Hvad er varme? To opfattelser stod i centrum, den ene at varme var en substans eller et stof med eller uden vægt, mens den anden at varme var en slags bevægelse, måske en vibration.

Den førstnævnte opfattelse baserede sig på fænomener, når man blandede stoffer ved forskellige temperaturer. Resultaterne kunne forklares ved en bestandig substans, som Lavoisier betegnede *’caloric’*. Latent skjult varme passede med teorien ved at antage, at *caloric* kunne bindes af stofatomer eller frigøres og påvises med et termometer.

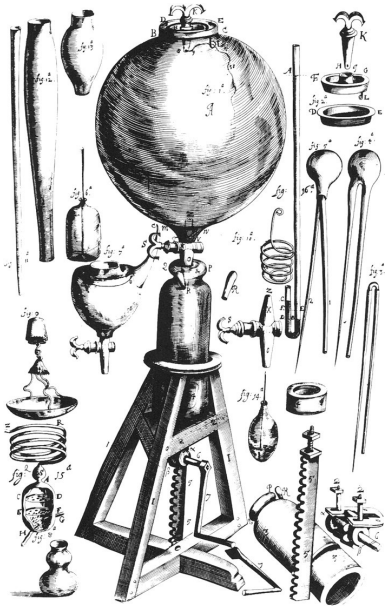
Den anden teori støttedes af iagttagelser af varme udviklet ved gnidning og friktion. Det var et gammelkendt fænomen, men som fastholdtes af flere naturforskere, f.eks. den engelske kemiker og fysiker **Robert Boyle** (1627-1691).



Robert Boyle

En lignende opfattelse havde filosoffen John Locke (1632-1704) i samklang med Newton, der understregede varmes forhold til friktion. De to varmeteorier eksisterede side ved side, mærkeligt nok i lang tid uden at nogen opfattede et modsætningsforhold mellem dem.

Robert Boyle var en irsk-engelsk filosof, kemiker og fysiker. Han er i øvrigt især kendt for sin opdagelse af forholdet mellem tryk (P) og rumfang (V) for en gas ved konstant temperatur: $P \times V$ = konstant (Boyles lov). Han havde konstrueret en vakuumpumpe til sine forsøg. Selv om hans kemiske forskning havde rod i alkymien, regnes han ofte for den første moderne kemiker.



Robert Boyles vakuumpumpe

Sin grunduddannelse modtog han på kostskolen *Eton College*, hvortil han blev sendt kun otte år gammel, og derefter på udenlandsrejser med sin franske tutor til bl.a. Geneve og Firenze. Da han vendte tilbage til England i 1645 overtog han sin syge fars gods i Stalbridge, Dorset, samt nogle ejendomme i Irland. Robert Boyle var derfor velstående, men viede sit liv til forskningen. Han ansatte Robert Hooke, der var en dygtig konstruktør af apparatur, som assistent, jfr. bl.a. vakuumpumpen (ovenfor). I 1654 slog han sig ned i Oxford, hvor der var en gruppe fremtrædende naturfilosoffer, bl.a. arkitekten Christopher Wren (1632-1723) og matematikeren John Wallis (1616-1703), men i 1688 flyttede Boyle til London.

Robert Hooke (1635-1703) fødtes i byen Freshwater, Isle of Wight, som søn af en præst. Han uddannedes først af sin far, men blev som 13-årig optaget på *Westminster School,* for derfra at flytte til Oxford. Han gjorde en række opfindelser, men er mest kendt som konstruktør af det bedste af tidens mikroskoper, hvor han gjorde iagttagelser af insekter, blade, fuglefjer mm. publiceret i 1665 i bogen *Micrographia*. Hooke benyttede sit mikroskop til demonstrationer ved møder i *Royal Society.* Han ledede genopbygningen af London efter den store brand i 1666. Senere blev han involveret i en bitter strid om førsteretten til Newtons opdagelser, hvor han blev taberen.

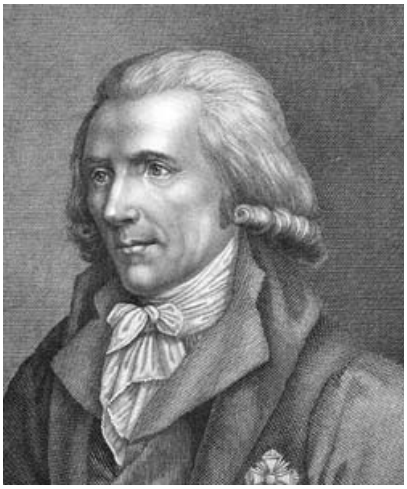


Fra Robert Hookes Micrographia

Studiet af gaslovene var af stor vigtighed. Det begyndte i det 17. århundrede. Et tidligt resultat var Boyles ovennævnte opdagelse i 1662 af forholdet mellem rumfang og tryk. Loven betegnes også Boyle-Mariottes lov, da franskmanden Edme Mariotte (1620-1684) genopdagede loven få år senere. Boyle mente, at gas var elastisk og pressede som fjedre mod en beholders vægge, men han havde ingen ide om molekylers kollisioner mod væggene.

Forsøg af engelsk-amerikanske fysiker **Benjamin Thompson** (Count Rumford) støttede en mekanisk årsag til varme.

Benjamin Thompson fødtes i 1753 i landlige omgivelser i Woburn, Massachusetts. Under den amerikanske uafhængighedskrig valgte han side med englænderne og måtte i 1776 flygte til England, hvor han blev undersekretær i koloniministeriet. Han interesserede sig for mekanik og udførte forsøg med skydevåben og eksplosiver i London. På grund af sine videnskabelige evner, blev han i 1779 indvalgt i *Royal Society.* Senere vendte han tilbage til Amerika, hvor han havde kommandoen over et regiment *royal forces,* for efter fredsslutningen at vende tilbage til England. Herfra emigrerede han i 1785 til Tyskland, hvor han gjorde tjeneste under Kurfürst von Pfalz-Bayern Karl Theodor og arbejdede på at fremstille kanoner samt havde forskellige administrative opgaver, hvorfor han modtog titlen Reichsgraf von Rumford.



Benjamin Thompson

Benjamin Thompsons arbejde med kanoner viste sig vigtigt. Han så, at en del af arbejdet med at udbore kanonerne blev til varme og påviste ved at prøve med sløvt værktøj, at så længe der udførtes arbejde, dannedes der også varme. Han udregnede groft det mekaniske ækvivalent af en kalorie til 5,5 joules arbejde. En nutidig værdi er 4,2 joule. Han støttede teorien om vibrationer som årsag til varme.

Endvidere mente han, at kulde ikke kun var fravær af varme og gjorde forsøg for at støtte sin teori om at overførsel af varme var en netto effekt af 'kaloriske' varme stråler og 'frigoriske' kolde stråler, Hans erfaringer publiceredes i 1798 i *An Experimental Enquiry Concerning the Source of the Heat which is Excited by Friction.* Han undersøgte også den varmeisolerende virkning af forskellige materialer som uld og fjer.

Videnskabelig aktivitet var dog kun en mindre del af Benjamin Thompsons liv. Han havde været spion for flere nationer. Han var opfinder og filantrop. Han brugte en del af sin opsamlede formue til i 1799 at grundlægge *Royal Institution* i London, hvor han udnævnte Humphry Davy (1775-1820) til direktør. Davy var kun 23 år ved udnævnelsen, så Benjamin Thompson havde vist sig som en dygtig *headhunter.* Det var her i *Royal Institution* at Michael Faradays karriere havde sit udgangspunkt. Benjamin Thompson indstiftede *Royal Society's* ærefulde Rumford medalje. Han opfandt bl.a. forbedringer af skorstene og kaminer samt en speciel kaffekande.

I 1804 flyttede Benjamin Thompson til Paris og blev vel modtaget af Napoleon og minister Talleyrand. Det følgende år giftede han sin med Madame Lavoisier, enke efter den berømte franske kemiker. Dette fashionable, men uharmoniske, ægteskab varede kun i to år. I Paris gjorde Benjamin Thompson nye opfindelser og plejede sine kontakter med de vigtigste videnskabsmænd i *L'Académie française,* hvor han blev medlem og ivrigt deltog i møder og debatter. Han arbejdede også til stadighed på praktiske anvendelser af sin teoretiske forskning. I 1807 trak han sig tilbage til landsbyen Auteuil nær Paris, hvor han døde i 1814. Benjamin Thompson var en typisk eventyrer fra 1700-tallet.

Som en følge af Benjamin Thompsons arbejde udførte Davy et vigtigt forsøg, der skabte tvivl om varmens natur. Han viste, at to stykker is smeltede, når de blev gnedet mod hinanden. Dette forsøg var betydningsfuldt, fordi det var kendt, at vands specifikke varme var højere end den specifikke varme for is og det udelukkede den materielle forklaring (vibrationer, bevægelser) på varme.

Som det vil erindres er specifik varme eller varmefylde den varmemængde, i nutiden i joule, der skal anvendes for at opvarme 1 kilogram af stoffet 1 °C ved den givne stoffase.

Lavoisiers hypotese om substansen *'caloric'* gik dog ikke i graven med Thompsons og Davys indsats. Den franske fysiker og matematiker **Jean Baptiste Joseph Fourier** (1768-1830) skrev i 1822 i en bog om varmeledning, at varme var en bestandig substans. Hans forsøg med varmeledning pegede i den retning. **Pierre-Simon, marquis de Laplace** (1749-1827) korrigerede Newtons beregning af lydens hastighed ved at påpege, at lydbølger danner adiabatiske (uden varmetransport) og ikke isoterme (ved konstant temperatur) kompressioner. I deres beregning af en gas' adiabatiske elasticitet benyttede både Laplace og hans elev den franske matematiker og fysiker **Siméon Denis Poisson** (1781-1840) *'caloric'* teorien, som de anførte stemte overens med deres forsøg. Modsat hvad vi ved i nutiden, påstod de også, at deres målinger af gassers specifikke varme var i samklang med denne teori. Poisson var ekstremt klodset, hvilket gjorde, at han ikke, som han ønskede, kunne blive kirurg. Det angives, at det også er tvivlsomt, om han nogensinde udførte et praktisk eksperiment.

Op mod midten af det 19. århundrede var det fastslået, at der var et fast forhold med hensyn til arbejdes konvertering til varme. Med det kom termodynamikkens første princip om energiens bevarelse, en af den moderne videnskabs vigtigste grundsætninger. Imidlertid var termodynamikkens andet princip (entropi) opdaget tidligere og godtaget, mens det første princip i en periode endnu ikke var opdaget. Man kan opfatte det som en tidsmæssigt 'bagvendt' rækkefølge.

I det 18. århundrede opdagedes mange nye gasser og det blev muligt at måle deres fysiske egenskaber. De passede alle (omtrent) med Boyle-Mariottes lov. Den franske fysiker Jacques Charles (1747-1823) fremstillede en tidlig varmluftsballon og fandt i 1787, at rumfanget af en gas under konstant tryk øges eller mindskes med temperaturen. Den samtidige italiener Alessandro Volta (1745-1827) målte udvidelseskoefficienten for luft ved konstant tryk, som han fandt til 1/275 per grad Celsius.

I 1802 påviste den franske kemiker og fysiker **Joseph Louis Gay-Lussac** (1778-1850), at forskellige gasser udvider sig i samme grad ved en stigning i temperaturen under konstant tryk (Gay-Lussacs lov). Han fandt udvidelseskoefficienten til 1/267 per grad Celsius. Han havde et udtalt talent for at udlede principper for iagttagne fænomener. Han var derfor meget søgt som lærer og vejleder.

I 1847 fandt Henri Regnault en nøjagtigere værdi for udvidelseskoefficienten til 1/273 for en såkaldt idealgas, se i øvrigt nedenfor.



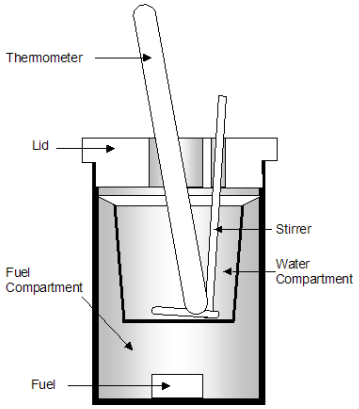
Gay-Lussac og Biot i ballon

Gay-Lussac og forskeren Jean-Baptiste Biot (1774-1862) gjorde i 1804 på foranledning af den franske regering en opstigning i en varmlufts-ballon for at måle Jordens magnetiske felt og udføre andre eksperimenter. De fandt magnetfeltet uændret selv i en højde på fire tusind meter. De målte også lufttryk og temperatur under opstigningen. Biot var tillige astronom og påviste eksistensen af meteoritter.

I 1808 fremstillede Gay-Lussac og kemikeren Louis Jacques Thénard (1777-1857) urent bor (50 %) ved reduktion af borsyre med kalium. Først den franske kemiker Ferdinand Frederick Henri Moissan (1852-1907) fik i 1892 fremstillet næsten rent bor (95 %) ved reduktion af boroxid med magnesium. Moissan modtog i 1906 Nobelprisen for sit arbejde med at isolere fluor. Det reneste bor (99,999 %) fremstilles ved reduktion af borklorid med hydrogen (brint).

Den specifikke varme ved konstant tryk og rumfang er vanskeligere at måle. Gode værdier for den tid opnåedes i 1813 af den franske botaniker François Delaroche (1780-1813) og kemiker Jacques Étienne Bérard (1789-1869) ved anvendelse af et *flow* kalorimeter. Deres målinger angav fejlagtigt, at den specifikke varme afhang af trykket, en fejl, der senere påvirkede Carnot.

Et kalorimeter er et apparat til at måle varmeudvikling ved kemiske reaktioner eller fysiske ændringer. Et simpelt kalorimeter kan være et termometer i en metalbeholder fyldt med vand og anbragt over et forbrændingskammer.



Et kalorimeter

Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) var fransk fysiker og ingeniør for militæret, der i 1824 publicerede sin eneste bog *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance,* kendt som Carnot cyklus. Han lagde dermed fundamentet til termodynamikkens anden hovedsætning. Han beskrives ofte som termodynamikkens grundlægger som ansvarlig for Carnot teorem, Carnot varmemaskine, Carnot effektivitet m.fl.

Sadi Carnot fødtes i 1796 i Paris som søn af en fremtrædende militær leder Lazare Nicholas Marguerite Carnot. I 1816 blev han optaget i *École polytechnique,* hvor hans lærere var berømte forskere som Joseph Louis Gay-Lussac, Siméon Denis Poisson og André-Marie Ampère. Efter eksamen blev han officer i den franske hær før han koncentrerede sig om videnskabelig forskning, især med interesse i varme-teori. Efterfølgende forlod han hæren, bl.a. for at få tid til at skrive sin bog.

Carnot cyklus består af to ideale reversible isoterme og to reversible adiabatiske processer i en varmemaskine. Adiabatisk betyder 'uden at udveksle varme med omgivelserne'. Carnot teorem og termodynamikkens anden hovedsætning er baseret på Carnot cyklus, som viser den maksimale effektivitet, der kan opnås med maskinen.



Sadi Carnot

Begge de nævnte typer processer er ideale i den betydning, at de ikke kan opnås i praksis. En Carnot maskine kan tænkes som en type maskine med stempel og cylinder, en 'stempelmotor'.

Under processens forløb, gjorde Carnot to antagelser:

1. Der er ingen friktion (gnidning) mellem stempel og cylinder eller andre bevægelige dele af maskinen, dvs. at ingen varme dannes eller tabes på grund af friktion.

2. Der er heller ingen udveksling af varme mellem de forskellige dele af maskinen.

3. Maskinen er fuldstændig isoleret, så der ikke er udveksling af varme med omgivelserne, f.eks. den omgivende luft.

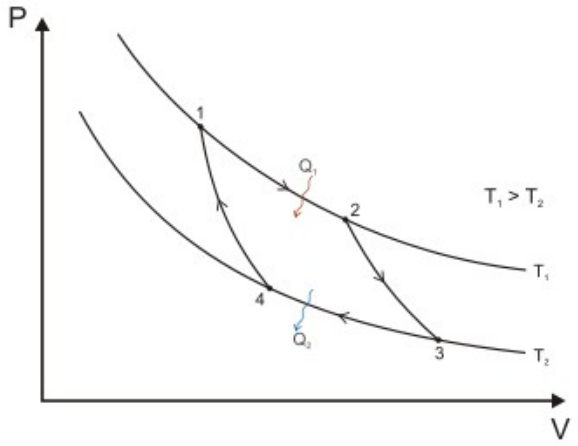
For at forstå Carnot cyklus, stemplet og cylinderen, og diagrammet, hvor alle fire processer i Carnot cyklus er vist:

1. Reversibel isoterm proces 1→2: Under den proces begynder stemplets bevægelse uden for cylinderen. Den arbejdende luft eller damp absorberer varme Q_1 isotermt fra det høje temperatur reservoir ved temperaturen T_1. Da varme absorberes af dampen, øger dens interne energi. Under denne proces er cylinderen dækket med diatermt dække (fri passage af varme).

2. Reversibel adiabatisk proces 2→3. Under denne process bevæges stemplet yderligere udad fra en position 2 til 3 reversibelt og adiabatisk. Under denne proces genererer systemet arbejde på bekostning af den indre energi, samtidig med at systemets temperatur falder fra T_1 til T_2. Systemet må være dækket med et adiabatisk dække, der forebygger udveksling af varme med omgivelserne.

3. Reversibel isoterm proces 3→4: Under denne proces taber stempel og cylinder varme Q_2 isotermt og reversibelt til det omgivende system ved temperaturen T_2. Systemets indre energi reduceres yderligere. Stemplet begynder at bevæge sig ind i cylinderen.

4. Reversibel adiabatisk proces 4→1: Under denne proces udføres ydre arbejde på systemet og væsken i cylinderen komprimeres. Af denne grund stiger væskens temperatur. Processen er reversibelt adiabatisk, så systemets varmeindhold forbliver konstant.



Carnot cyklus

Ud fra den beskrevne cyklus kan effektiviteten (’nyttevirkningen’) findes:

Cyklus’ effektivitet: Udført arbejde/Tilført varme. Det endelige udtryk for effektiviteten:

$(T_1 – T_2)/T_1$ eller $1 – T_2/T_1$. Her er T_1 og T_2 de absolutte temperaturer (Kelvin).

Arealet af det af kurverne begrænsede rektangel er det udførte mekaniske arbejde. Den gengivne tegning findes i et arbejde fra 1834 af den franske ingeniør og fysiker Émile Clapeyron (1799-1864).

Carnots teorem fastslår, at ingen maskine, der virker under en given konstant varmekilde, har større effektivitet end den ovenfor beskrevne reversible maskine.

I sin beskrivelse af den ideelle maskine understregede Carnot:

1. En maskine, der arbejder på Carnot cyklus, er den mest effektive maskine, fordi der ikke er friktion og ingen udstødningsgasser udsendes. I den ideelle maskine er der ingen ledning af varme mellem de forskellige dele af maskinen, som har forskellig temperatur. Det viser klart, at Carnot var klar over, at ledning af varme mellem de forskellige dele af en maskine var ansvarlig for nedsættelse af en dampmaskines effektivitet og for at øge maskinens effektivitet, måtte denne 'skadelige' varmeoverførsel reduceres.

2. Han understregede også, at maskinens maksimale effektivitet er uafhængig af den type væske maskinen benytter, men til gengæld afhænger af de temperaturer, som maskinen arbejder imellem og som han opfattede som varmens 'bevægende kraft'.

Ud fra sin opdagelse fremsatte Carnot to konklusioner:

1. Produktionen af bevægende kraft i dampmaskiner skyldes ikke forbrug af *'caloric'*, men dets transport fra et varmt til et koldt legeme.

2. I faldet af *'caloric'* øger den bevægende kraft med differensen i temperatur mellem det varme og kolde legeme, men man kan ikke vide, om den er proportional med denne differens.

Disse fund dannede basis for termodynamikkens anden hovedsætning. Her forudsættes varmes naturlige tendens til at strømme fra et reservoir med høj temperatur til et reservoir med lavere temperatur.

I Carnots levetid vakte hans resultater kun beskeden interesse. Først efter 1834 begyndte man at indse vigtigheden af hans indsats, som blev yderligere udbygget og

moderniseret af forskere som Clapeyron, Clausius og Kelvin med fremsættelse af Clausius-Clapeyron ligningen.

Carnot døde i 1832 i en alder af 36 år under en koleraepidemi. Han blev brændt med en stor del af sine notater og papirer, men hans skelsættende bog er bevaret. Han gjorde det klart, at jo højere temperaturen af en maskines varme temperatur-reservoir er, desto højere er maskinens effektivitet. Dette koncept blev bedre forstået mod enden af det 19. århundrede og det brugtes til at øge effektiviteten først af dampmaskiner og senere af diesel- og benzinmotorer.

Et vigtigt resultat skyldes den italienske kemiker **Amadeo Avogadro** (1776-1856). Han fremsatte i 1811 i artiklen *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons* følgende antagelse: Lige store rumfang af forskellige gasser ved samme tryk og temperatur indeholder lige mange molekyler. Denne fundamentale lov havde afgørende konsekvenser for kemi og statistisk mekanik som først blev helt forstået et halvt århundrede senere og den blev genopdaget uafhængigt af André-Marie Ampère (1775-1836) i 1814. Denne lov gjorde, at Avogadro kunne bestemme korrekte formler for en række stoffer. Antallet af molekyler i et mol betegnes Avogadros tal (N_A) eller Avogadros lov. Det er ca. $6{,}02 \times 10^{23}$.



Amadeo Avogadro

Avogadro blev i 1820 professor i fysik ved universitetet i Turin. I 1821 var han aktiv i modstanden mod kongen af Sardinien, hvorfor han i 1823 mistede sin stilling. Men i 1833 blev han genindsat i stillingen, hvor han underviste i de næste tyve år. Han

var gift med Felicita Mazzé og parret fik seks børn, men i øvrigt er kun lidt kendt om hans private liv.

Gennem grundige studier i organisk kemi af de franske kemikere Charles Frédéric Gerhardt (1816-1856) og Auguste Laurent (1807-1853) blev det muligt at påvise, at Avogadros lov kunne forklare, hvorfor den samme mængde molekyler i en gas har samme rumfang. Men lignende eksperimenter med uorganiske stoffer viste tilsyneladende undtagelser fra loven. Dette problem blev endeligt løst i 1860 af den italienske kemiker Stanislao Cannizzaro, (1826-1910), der kunne forklare, at disse undtagelser skyldtes molekylær dissociation ved visse temperaturer, så Avogadros lov drejer sig ikke kun om molekyler, men også om atomer.

Måltallene for mange termiske værdier blev forbedret af den franske fysiker Henri Victor Regnault (1810-1878). Hans laboratorium i Paris blev kendt for præcise målinger af damptryk, specifik varme og tilstandsligninger for reelle gasser, der afveg marginalt fra Boyles lov. Disse eksperimentelle resultater viste sig af stor betydning for bekræftelse af de teoretiske videnskaber termodynamik og statistisk mekanik. Kendskabet til Regnaults metoder bredte sig over Europa og havde betydelig indflydelse på en hel generation af fysikere.

Carnots arbejde blev videreført og udvidet af **William Thomson,** der var en af det 19. århundredes store fysikere. Han var tillige en fremtrædende forsker af elektricitet. I sit lange liv opnåede han en position som det britiske imperiums såkaldte første fysiker. Han blev rig og populær også uden for sit egentlige virkefelt.

William Thomson fødtes i 1824 som søn af James Thomson, som fra jævne kår var blevet professor i matematik og en kendt lærebogsforfatter. Af hans syv børn blev, bortset fra William, yderligere en søn forsker og ingeniør. Begge Williams forældre var af skotsk afstamning, men de boede i nogle år i Belfast i Irland, hvor William fødtes. I 1832 blev James Thomson professor i matematik ved universitetet i Glasgow. Hans to sønner fik tilladelse til at følge hans forelæsninger og de blev derefter immatrikuleret ved universitetet i en alder af henholdsvis tolv og ti år. Allerede som 15-årig læste William værker af Lagrange og Fourier, der gjorde et dybt indtryk på ham.



William Thomson som ældre

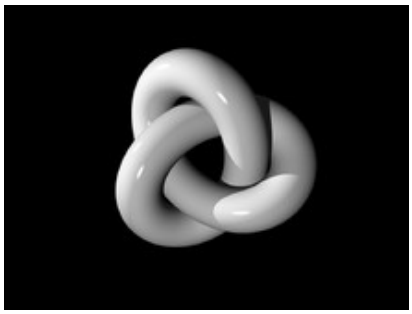
I 1839 tog James Thomson hele familien på en tur til det europæiske kontinent. Den begavede William havde allerede lært tysk og fransk i tillæg til latin. Da William i 1841 var 17 år blev han optaget på *Peterhouse,* et skotsk kollegium i Cambridge. Hans far støttede ham økonomisk og han publicerede snart nogle artikler om matematik. I 1841 tog William *tripos,* men blev kun nummer to. Det var en enorm skuffelse, fordi man havde set op til ham som den bedste. Matematisk *tripos* er et matematisk kursus ved universitetet i Cambridge. Kort efter rejste William til Paris for at fuldende sin uddannelse. Han opdagede et vigtigt arbejde fra 1828 af den engelske fysiker George Green (1793-1841) *An Essay on the Application of Mathematical Analysis to the Theories of Electricity and Magnetism.* Her introduceredes flere vigtige koncepter, bl.a. et teorem i lighed med det moderne Greens teorem, ideer om funktioner til brug i fysik samt et koncept, der nu betegnes Greens funktioner.

I Paris mødte William Thomson mange fremtrædende matematikere, så som Augustin-Louis Cauchi (1789-1857), en tidlig pioner i matematisk analyse, og Joseph Liouville (1809-1882), der bl.a. arbejdede med matematisk fysik. Liouville begejstredes, da han hørte, at Thomson havde Greens essay, fordi han selv uafhængigt havde fundet nogle af Greens resultater, men aldrig havde set Greens arbejde. Ved Sorbonne overværede Thomson kemikeren Jean-Baptiste-André Dumas' (1800-1884) og fysikeren Henri Victor Regnaults forelæsninger. Thomson begyndte som laboratorieassistent et samarbejde med Regnault. Her så han en artikel af Clapeyron om Carnots resultater, hvorfor han ønskede at få fat i Carnots bog. Men han fandt

kun arbejder af den franske politiker og ingeniør Lazare Carnot (1753-1823) og hans søn Hippolyte Carnot (1801-1888). Ingen havde hørt om Sadi Carnot, hvis bog *Réflexions* han først så i 1848.

I 1846 døde ikke uventet en professor i naturfilosofi i Glasgow. Thomsons far og han selv havde forberedt sig, så William Thomson samme år som 22-årig kunne udpeges som hans efterfølger. Thomson forblev i denne stilling i 53 år. Talrige senere tilbud om attraktive stillinger kunne ikke lokke ham bort fra Glasgow. Universitetet i Glasgow havde tradition for praktisk anvendelig forskning. Her havde også opfinderen og ingeniøren James Watt (1736-1819), og den skotske læge Joseph Black (1728-1799) arbejdet. James Watts videreudvikling af Thomas Newcomens (1664-1729) dampmaskine var en af de grundlæggende forudsætninger for den industrielle revolution. I universitetets samling af instrumenter fandtes på den tid såvel ældre modeller af dampmaskiner som nyere udstyr. Som ny professor begyndte Thomson at organisere sin undervisning. Han inddrog kælderen som laboratorium for såvel studenternes praktiske arbejde som sin egen forskning.

Thomson holdt forelæsninger to gange daglig fire dage hver uge. Hans forelæsninger var fremragende, men også vanskelige, så mange studenter havde mere fornøjelse af hans personlighed end af hans komplekse udredninger og matematik. Thomson demonstrerede mange spektakulære eksperimenter, som gjorde indtryk på studenterne. Hans effektive undervisning resulterede i, at mange senere ledende ingeniører i elektricitet kom fra Glasgow. I relation til undervisningen skrev Thomson sammen med den matematiske fysiker Peter Guthrie Tait (1831-1901) en berømt tekstbog *Treatise on Natural Philosophy.* De to bind handler om mekanik, men dette bogværk blev aldrig fuldendt.



En 'treknyttet' knude, som er den simpleste ikke-trivielle matematiske knude

Tait er kendt for tidlig forskning i topologi, især knudeteori, der er inspireret af de knuder, som ses i dagliglivet på f.eks. reb, men en matematisk knude er forskellig fra de dagligdags knuder, idet enderne er forenet, så knuderne ikke kan løses op. Da Thomson i 1847 havde studeret Clapeyrons arbejde, indså han, at det viste vej til en temperaturskala, der var uafhængig af 'termometervæsker', dvs. en absolut temperaturskala. Thomsons ide var at definere temperaturen gennem en Carnot maskine, der er helt uafhængig af væsken. En vis mængde varme, der aftager med én nydefineret grad, giver en bestemt mængde arbejde. Et ikke perfekt eksempel på en sådan skala kunne indikeres af et gastermometer. Hvis gaslovene gjaldt nøjagtigt under alle omstændigheder, ville alle gastermometre angive den samme temperatur, men i praksis er selv gastermometre ikke absolutte. I en artikel fra 1848 var Thomson enig med Carnot i hypotesen om konservering af varme. Han antog således, at den varmemængde, der indføres i maskinen ved den højere temperatur, var den samme som den varmemængde, som forlod den ved den lavere temperatur. Men under publikationen af sit arbejde blev Thomson allerede bekendt med arbejde af fysikeren James Prescott Joule (1818-1889), der skabte tvivl om hans argumenters holdbarhed. Thomson havde faktisk mødt Joule i 1847 og hørt om Joules forsøg med at transformere arbejde til varme ved en fikseret værdi. Ifølge Joule var en vis mængde arbejde ækvivalent med (ikke 'lig med') en tilsvarende mængde varme. En koefficient for reduktionen var konstant, men denne reduktion var ikke i overensstemmelse med Carnots teori.

Det blev indledningen til et samarbejde med Joule. Af stor vigtighed var et tidligere eksperiment af Gay-Lussac, der viste, at udvidelse af en gas i vakuum ikke medførte ændring i temperaturen. Ideen, der skulle føre til en absolut temperaturskala, måtte modificeres, så Thomson gik videre med den sag. Det endelige resultat var, som Carnot havde bevist, at effektiviteten af hans maskine, defineret som ratio af det opnåede arbejde W og den tilførte varme ved det varme reservoir Q_1, kun afhang af temperaturerne af det varme og det kolde reservoir (T_1 og T_2). Det mekaniske arbejde var imidlertid differensen mellem Q_1 og Q_2, varmen leveret ved det kolde reservoir. Det var passende at definere ratio T_1/T_2 ved at sætte den lig Q_1/Q_2. Heraf følger, at effektiviteten $(Q_1 - Q_2)/Q_1 = W/Q_1 = \eta$ er givet ved $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$, samt at der måtte være et absolut nulpunkt, fordi effektiviteten ikke kan blive større end 1.

I de næste år blev den således definerede absolutte temperaturskala sammenlignet med praktiske skalaer. For en perfekt gas, som adlyder tilstandsligningen $pV = RT$, der definerer temperaturen T og varmetilstanden som udtrykt ved resultatet af Gay-Lussac eksperimentet, var de to skalaer sammenfaldende og fuldstændig defineret, når størrelsen af graden (gradskalaen) er etableret. Den sædvanlige konvention er, at der 100 grader (Celsiusgrader) mellem temperaturen af smeltende is og kogende vand ved standard atmosfæretryk. For virkelige gasser og andre substanser etablerede Thomson og Joule referencepunkter for opnåelige absolutte temperaturer. I nutiden er det imidlertid foretrukket at definere den absolutte temperaturskala ved at tillægge vands tripelpunkt den absolutte temperatur 273,16 grader (Kelvin) nøjagtigt. Ved tripelpunktet vil is, vand og damp være i ligevægt, og tryk og temperatur er fikserede. Denne skala er på nær få hundrededele af en grad sammenfaldende med Thomson og Joules skala. Thomson applicerede også termodynamik på andre naturlige fænomener (f.eks. elektriske).

Dette arbejde kan måske betegnes som Thomsons betydeligste arbejde i fysik, skønt det havde været forudgået af lignende arbejder af Rudolf Clausius (1822-1888), som vi senere vender tilbage til. Thomsons og Clausius' undersøgelser var uafhængige af hinanden og af stor betydning.

I mange arbejder om elektriske fænomener var Thomson en suveræn forsker. Han afslørede analogier mellem Fouriers teori om varmeledning og spændingsteori.

I 1822 havde den franske matematiker og fysiker Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) præsenteret sit arbejde om varmeledning *Théorie analytique de la chaleur,* i hvilken han baserer sin forestilling på Newtons lov om køling, dvs. at ledning af varme mellem to nærliggende molekyler er proportional med den meget lille forskel i deres temperaturer.

Endvidere diskuterede Thomson aspekter af Faradays ideer om udbredelse af elektricitet og han analyserede elektriske kredsløb og de vekslende strømme, som de genererer. Hans arbejder havde indflydelse på Maxwell, som havde søgt hans rådgivning.

Et yderligere område for Thomsons forskning var den mulige oprindelse til Solens varme og Jordens temperaturbalance. Skønt hans metoder var fornuftige, kunne han

naturligvis ikke kende til den nukleare oprindelse af solenergien og derfor ikke nå til de rigtige resultater. Han forsøgte at forklare oprindelsen til solvarmen ved meteoritnedslag eller ved kontraktion forårsaget af gravitation (tyngdekraften). Han anslog Solens 'alder' til at være mindre end 5×10^8 år, omkring en tiendedel af en moderne værdi.

Ud fra temperaturgradienten nær Jordens overflade prøvede Thomson at rekonstruere dens termiske udvikling og alder, som han anslog til 4×10^8 år, hvor det korrekte svar kan være 5×10^9 år. Samtidige geologer, der baserede deres teori på geologiske fænomener, kunne se, at Thomsons antagelser var forkerte. Med de nye ideer om evolution kunne biologer heller ikke tiltræde Thomsons estimater. Striden fortsatte i mange år og Thomson var ret uimodtagelig for deres modforestillinger. Til sidst viste opdagelsen af radioaktivitet og kernereaktioner, at Thomson havde taget fejl.

I 1855 mødte Thomson Hermann von Helmholtz (1821-1894). De blev nære personlige venner. Thomson havde på det tidspunkt skrevet omkring 90 af de over 600 artikler, som han skrev i sit liv. Hans liv var tillige ved at tage en ny drejning. Elektriske telegrafer havde allerede eksisteret i en årrække over stadig stigende afstande. Det kunne være muligt at planlægge et transatlantisk kabel, der kunne forbinde Europa med Amerika. Efter indledende studier havde en række ledende industrimænd oprettet *Atlantic Telegraph Company* med en anseelig kapital. Thomson udnævntes af skotske aktionærer til bestyrelsesformand. Her var han den eneste med en dyberegående teknisk forståelse af problemerne ved dette initiativ. Han havde allerede tidligere udviklet teorien om signaltransmission baseret på den 'telegrafiske formel'. Han vidste, hvordan et signal forplanter sig i et kabel. Han forstod vigtigheden af ledningsevnen, af isoleringens dielektricitetskonstant samt af tab af energi langs kablet. Dielektricitetskonstanten ε af et materiale påvirker, hvordan elektromagnetiske signaler bevæge sig gennem materialet. De mest almindelige dielektrika (isolerende) materialer, f.eks. glas og plastik, har en dielektricitetskonstant mellem 1 og 100.

Arbejdet med telegrafen ændrede Thomsons liv. Han var så at sige blevet forretningsmand med funktioner, der var meget forskellige fra forskertilværelsen. Den omstilling klarede han udmærket, idet han kombinerede sine fremragende

teoretiske kundskaber med ingeniørkunst og iderigdom. Han konstruerede en række apparater til løsning af opkommende problemer.

Thomson påbegyndte sit arbejde med telegrafen i 1856. Han var om bord på et skib, der nedlagde et kabel, men det brækkede efter 330 sømil (611 kilometer). Thomson studerede nøje både de mekaniske problemer ved selve nedlægningen og de elektriske problemer med signaltransmission.

I 1858 var Thomson igen om bord på et skib i forsøget på at nedlægge et nyt kabel. Der var kraftig storm, som bragte operationen i fare, men endelig i august 1858 kunne han sende de første signaler. Kablet fungerede dog kun i en måned. Fejlen lå dels i kablets konstruktion, men også fordi man havde anvendt for høj spænding. Det gik nu flere år, men i 1865 havde telegrafkompagniet et kabel af betydelig bedre kvalitet og tillige et større skib til transporten. Thomson var atter om bord. Midt i Atlanten brækkede kablet, så kompagniet måtte udsætte arbejdet. Men endelig i 1866 lykkedes operationen. Man kunne også reparere det brækkede kabel, så der var nu to kabler. Succesen udløste en stor fejring og Thomson blev adlet til Lord Kelvin.

Under arbejdet med kablet og på grund af de øvrige opfindelser blev den nu adlede Sir William Thomson meget velhavende. Han blev medindehaver af en virksomhed med instrumentfremstilling, der blev ledende på området og som stadig eksisterer.

Hydrodynamik interesserede Thomson. Her blev han inspireret af Helmholtz' arbejder, f.eks. vortexteorien (hvirveldannelser).

Thomsons studier i navigation førte i 1876 til opfindelsen af et specielt magnetisk kompas egnet for jernskibe. Det blev senere anvendt i den britiske flåde og brugtes indtil fremkomsten af de moderne gyrokompasser. Salg af kompasserne gav Thomson en betydelig fortjeneste. Et magnetisk kompas peger ikke direkte mod den geografiske nordpol. Denne fejl betegnes kompassets misvisning. En anden fejlvisning opstår ved påvirkning fra jern i skibe. Fejlen kan i nogen grad reduceres ved kompasretning, dvs. anbringelse af små magneter rundt om kompasset i et såkaldt nathus, så det resulterende magnetfelt var af samme størrelse, men modsatrettet jernskibets eget magnetfelt. Første gyrokompas blev opfundet i 1908 af den tyske ingeniør Hermann Anschütz-Kampfe (1872-1931) i Neumühlen ved Kiel.

Den amerikanske ingeniør Elmer Ambrose Sperry (1860-1930) konstruerede sit gyrokompas 1912.

Metersystemet (meter-kilogram-systemet) indførtes under den franske revolution. Den første officielle vedtagelse af et sådant system fandt sted i Frankrig i 1791. Det indførtes i Danmark ved en lov fra 1907 og med en overgangsordning gældende 1910-1916. Systemet blev senere videreudviklet til det internationale SI-system.

Thomson påpegede nødvendigheden af en udvidelse af systemet med systematisering af elektriske målinger. Det teoretiske fundament for et system af absolutte enheder var allerede lagt af den tyske matematiker Carl Friedrich Gauss (1777-1855) og den tyske fysiker Wilhelm Edward Weber (1804-1891), der med 'absolut' mente, at systemet baseredes på fysikkens love og ikke på specielle standarder eller substanser. Med hensyn til elektricitet fandtes allerede flere systemer, så det kunne være vanskeligt at overbevise industri og forskere om nytten af et nyt system baseret på absolutte enheder. Thomson blev udpeget som medlem af en komite nedsat i 1861 af *British Association.* Arbejdet pågik i adskillige år, men på kongresser i Paris i 1881 og i Chicago i 1893 accepteredes systemet med nye betegnelser som volt, ampere, ohm mv. Der tilkom dog efterhånden visse ændringer både i definition af standarder og i praktiske værdier.

William Thomson var en mester med hensyn til klassisk mekanik og han følte sig tiltrukket af mekaniske modeller, som han behandlede med stor fantasi.

I vinteren 1860 faldt Thomson på isen og brækkede venstre ben. Som følge af skaden haltede han resten af livet. I 1870 mistede han sin hustru, der altid havde lidt af dårligt helbred. Det efterlod ham i dyb sorg. Året efter købte han et skib, en kostbar yacht, hvor han tilbragte megen tid. Her inviterede han venner, f.eks. Helmholtz, på krydstogter, hvor man diskuterede løsning af diverse problemer. Thomson havde her tillige nogle grønne notesbøger, som han fyldte med sine beregninger.

Thomson havde politiske interesser og i 1892 indvalgtes han i *House of Lords* (Overhuset) som Baron Kelvin of Largs. Han fortsatte sine aktiviteter til højt op i årene og fulgte med i de nye opdagelser af X-stråler og radioaktivitet. Han blev venner med Pierre og Marie Curie.

Lord Kelvin døde den 17. december 1907 af en forkølelse, som han pådrog sig under udførelse af et fysisk eksperiment.

Ordet energi var allerede kendt lang tid tilbage, da Thomas Young i 1807 brugte begrebet (kinetisk) energi til at betyde produktet mv^2, hvor m er masse og v hastighed. Men selv fremtrædende fysikere som Helmholtz brugte upræcise udtryk som *Erhaltung der Kraft*, dvs. 'konservering af kraft', når han mente energi eller arbejde. Nomenklaturen var ikke éntydig og af og til også sjusket. Thomas Young var således den første, som anvendte termen energi i en mere moderne betydning.

I det 19. århundrede arbejdede i øvrigt flere forskere på at formulere energibegrebet herunder bevaring af energi (energiens konstans). I fysikken i nutiden betegner energi (græsk: εν = 'i' og εργον = 'arbejde') evnen til at udføre arbejde eller opvarme noget. Energi kan omdannes fra en form til en anden, men hverken opstå af ingenting eller tilintetgøres. Den samlede energi i universet er således konstant.

Det kan være vanskeligt at henføre konceptet om bevaring af energi til en enkelt person. Flere bidrog f.eks. Mayer, Colding, Joule og Helmholtz. Endvidere Sadi Carnot, som var en af de første, der havde en klar forståelse af dette begreb.

Julius Robert von Mayer er mest kendt som en af de personer, der fremførte konceptet om energiens bevarelse, senere betegnet termodynamikkens første lov, samt en bestemmelse af det mekaniske varmeækvivalent. Hans arbejder kan dog virke noget dilettantiske og han er ikke som fysiker i klasse med f.eks. Joule og Helmholtz. Af uddannelse var han læge og ikke fysiker.

Robert Mayer fødtes i 1814 i den tyske by Heilbronn. Han var yngste søn af en apoteker, men valgte modsat sine brødre ikke at gå i farens fodspor. Han blev indskrevet ved universitetet i Tübingen. På trods af at han i 1837 var blevet udvist for deltagelse i et 'hemmeligt selskab', blev han medicinsk kandidat i 1838.

I 1840 sejlede han som skibslæge på et skib til Ostindien. På rejsen havde han rig lejlighed til de spekulationer, der til sidst førte frem til teorien om energiens bevarelse.



Robert Mayer

Ankommet til hollandsk Ostindien (nutidens Indonesien) blev en af sømændene ramt af en blødning. Mayer blev forundret over blodets røde farve, da blod under andre forhold havde en mørkere farve. Hans første tanke var, at blodets farve skyldtes det varme klima, dvs. den som følge af varmen lavere oxidation til at opretholde legemstemperaturen. Det kunne betyde, at der var mere ubenyttet oxygen (ilt) i blodet og at oxygen kunne være kilden til dyrisk varme. Oxidation af indtaget føde kunne være den eneste kilde til energi i den levende organisme. Energi i kroppen kunne ikke skabes ud fra intet eller reduceres til intet, energien kunne kun bruges eller lagres. Her kunne være en hentydning til en forbindelse mellem varme og energi og konceptet om energiens bevarelse. Efter hjemkomsten blev en første publikation om sagen afvist på grund af fysikfejl, hvorfor Mayer foretog studier og eksperimenter med hensyn til varme og energi f.eks. ved anvendelse af en hests arbejde til at røre i et kar med papirmasse. Ved at måle temperaturstigningen i papirmassen i forhold til hestens arbejde beregnede han det mekaniske varme-ækvivalent af en kalorie til 3,65 kg. I 1842 kunne han herefter i *Justus von Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie* publicere en artikel med titlen *'Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur'*. Mayer blev dermed en forløber for Joule og Helmholtz, men hans arbejde vakte kun ringe interesse i samtiden. I en bog fra 1845 med titlen *'Die organische Bewegung im Zusammenhang mit dem Stoffwechsel'* uddybede Mayer sine fund. Her benyttede han konceptet om energiens bevarelse på planeternes bevægelse, tidevand, Solen, magnetisme, elektricitet og levende organismer, hvorved han i princippet kan siges at have peget på termodynamikkens første lov. Men to år senere publicerede Joule sin uafhængige forskning i det

mekaniske varmeækvivalent, der bl.a. på grund af Joules internationale omdømme blev givet prioritet. Samme år publicerede Helmholtz sit arbejde om samme emne.

Mayer søgte at arbejde som læge i Heilbronn, men personligt var han dybt deprimeret på grund af manglende anerkendelse og desuden fordi to af hans børn døde i 1848. I 1849 forsøgte han selvmord ved at springe ud fra et vindue i tredje sals højde. Han overlevede, men brækkede begge ben og blev lammet. Han indlagdes på et sindssygehospital i 1851 og her blev han i næsten ti år. Men mens han var i hospitalet blev hans arbejde gradvis anerkendt, især takket være forelæsninger af Justus Liebig, der oprindelig havde publiceret Mayers artikel. I 1858 mente Liebig dog fejlagtigt, at Mayer var død.

Så da Mayer blev udskrevet fra hospitalet, var han allerede anerkendt som fysiker. I 1871 modtog han Copley medaljen fra *Royal Society* i London og i sit hjemland Tyskland blev han hædret ved at kunne tilføje 'von' til sit navn. Mayer døde af tuberkulose i 1878.

Den franske ingeniør Marc Seguin (1786-1875) havde allerede i 1839 udtalt, at der må være en identitet i natur mellem varme og bevægelse på en sådan måde, at disse to fænomener er manifestationen, i en forskellig form, af en og den samme årsag. Seguin var opfinder og iværksætter. Han udviklede den første hængebro i Europa og byggede mange broer over hele Frankrig. Kort efter

Stockton and Darlington Railway åbnede i England i 1825 kom han på besøg for at se George Stephensons lokomotiv i funktion og i 1829 leverede han to damplokomotiver af egen konstruktion til den franske *Lyons & St. Etienne* jernbane. Disse lokomotiver bød på flere tekniske forbedringer.

Ludwig August Colding var en dansk civilingeniør og fysiker, der formulerede princippet om energiens bevarelse samtidig med, og uafhængigt af, Joule og Mayer. Hans bidrag blev stort set overset, men han at fortjener anerkendelse i udviklingen af begrebet energi, fuldt på linje med Joule eller Mayer.

Ludwig Colding fødtes i Holbæk i 1815 som søn af søofficeren Andreas Christian Colding og hustru Anna Sophie, der som datter af en præst prægede husstanden med en dybt religiøs følelse. Faren var intet mindre end sørøverkaptajn, indtil den danske regering satte en stopper for plyndringen af engelske skibe i 1813. Herefter blev

faren pensioneret og overtog en stilling som gårdbestyrer. Men han viste sig fuldstændig uegnet til dette arbejde og dette sammen med omvæltningerne i Danmark som følge af Napoleonskrigene forårsagede, at Ludwig fik en uregelmæssig barndom og skolegang.



Ludwig Colding

Hans Christian Ørsted var en gammel ven af familien og sørgede for, at Colding fik en læreplads hos en håndværker i København. I 1836 var Colding uddannet som tømrersvend. Ørsted var på dette tidspunkt, blevet mentor for den unge Colding og opfordrede ham til optagelse på Polyteknisk Læreanstalt, der i 1829 var oprettet af Ørsted, som blev Læreanstaltens første direktør. Ørsted tilbød tillige løbende rådgivning og støtte til den unge Colding.

Colding var uddannet som maskiningeniør i 1841 og arbejdede som lærer indtil han i 1845 blev ansat som vejinspektør i Københavns Kommune. I 1847 blev han vandinspektør og i 1857 udnævntes han til stadsingeniør. Han opnåede betydelig anseelse både i Danmark og internationalt.

Colding var aktiv i videnskabeligt arbejde på flere felter så som *fluid* mekanik (studiet af væsker og kræfter på dem), hydrologi, oceanografi og meteorologi samt elektromagnetisme og termodynamik. Han huskes for princippet om at ’Naturkræfterne ere uforgjengelige’.

Colding var påvirket af d'Alemberts princip om ’tabte kræfter’, af Ørsteds naturfilosofi samt sin egen religiøse opdragelse.

d'Alemberts princip er en omskrivning af Newtons anden lov til en ligevægts-betingelse. d'Alemberts princip udsiger, at summen af de virkende kræfter inklusive inertikraften (minus masse gange acceleration) skal være nul. Statikkens regler kan benyttes på kraftsystemet. Jean le Rond d'Alembert (1717-1783) var en fransk filosof, fysiker og matematiker. Han formulerede d'Alemberts princip i *Traité de dynamique* i 1743. Newtons anden lov siger, at den resulterede kraft er lig massen gange accelerationen: $F = m \times a$.

Coldings videnskabelige arbejde med varme og energi (som dengang gik under betegnelsen 'kræfter') begyndte tilbage i 1830'erne. Allerede i 1832 noterede han nogle uregelmæssigheder i en række målinger af vands sammentrykkelighed, som han udførte for Ørsted. Colding bemærkede, at de målte uregelmæssigheder kunne skyldes, at der blev frigivet varme under sammentrykningen. Hermed var et af kimene til hans tanker om 'energibevarelse' lagt.

Piezometre (trykmålere) kan anvendes til at måle væskers kompressibilitet (sammentrykkelighed). Væsken er her i en beholder, der kan sættes under varierende tryk. Ved at måle ændringen i væskestanden i røret kan væskens rumfangsændring som funktion af trykændringen beregnes. Ørsted konstruerede i 1822 et piezometer og målte vands sammentrykkelighed.

Som tidligere anført var tankerne om energibevarelse fremme i tiden. Der var der omkring 1840 skabt et klima, hvor idéerne om energibevarelse kunne trives. Samtidig ledte bl.a. tyske forskere - som både Ørsted og Colding - efter sammenhænge mellem naturens kræfter, inspireret af tidens romantiske og naturfilosofiske tanker. Disse faktorer kan muligvis forklare, hvorfor tre forskere, Mayer, Joule og Colding, næsten samtidigt, men uafhængigt af hinanden, fremsatte den samme teori. Colding var måske den af de tre, der havde det bedste teoretiske fundament, da undervisningen på Den Polytekniske Læreanstalt var meget grundvidenskabeligt orienteret.

Colding ville gerne have præsenteret sin teori om, at mængden af energi er konstant, for Videnskabernes Selskab allerede i 1840. Men det satte Ørsted en stopper for. Han mente, at der skulle flere eksperimenter til, hvilket Ørsted så også skaffede pengene til. Først i 1843 kunne Colding præsentere resultaterne af eksperimenterne, men desværre var disse første eksperimenter behæftet med en del fejl, så han hurtigt måtte udføre nye forsøg. Hans artikel i Videnskabernes Selskabs skrifter indeholdt dog den

vigtige tanke, at den varme, der udvikles, er proportional med den bevægende kraft. Det er muligvis første gang denne teori formuleres.

I 1847 rapporterede Colding om eksperimenter med et nyt apparat, som i øvrigt stadig findes på Danmarks Tekniske Museum. De blev trykt i to artikler i Videnskabernes Selskabs skrifter i 1850. Her argumenterer Colding for, at kræfter kan give anledning til andre kræfter. Friktion og kemiske kræfter kan eksempelvis give anledning til lys og elektricitet: ”Naar en Kraft sandseligt forsvinder, da undergaaer den blot en Formforandring og bliver derpå virksom under andre Former.”

Colding udførte 14 eksperimentserier med varierende belastning, forskellige metalskinner osv. Resultaterne blev brugt til at bestemme varmens mekaniske ækvivalent, det vil her sige det 'arbejde', der skal til for at opvarme et gram vand en grad Celsius. Coldings resultat lå 12-14 procent under den i dag accepterede værdi på 4,185 joule/kalorie, et resultat han i 1852 forbedrede til 3 procent under værdien. Det kan bemærkes, at Joule havde målt 4,159 joule/kalorie.

I det andet skrift fra 1850 dykkede han ned i en teoretisk diskussion og argumenterede for, at varme kun består i (konstant) bevægelse af de partikler, der er i legemer.

Coldings naturfilosofiske tanker styrede hans arbejde. Lige som menneskets sjæl er udødelig, kan naturens kræfter ikke forgå. Det sidste er nedfældet i termodynamikkens første hovedsætning og på hans gravsten, der kan ses på Assistens Kirkegård i København: 'Naturkræfterne ere uforgjengelige'.

I 1864 begyndte Colding at undervise i varme og ventilation på Den Polytekniske Læreanstalt, hvor han blev professor i 1869. Han var en hovedansvarlig for oprettelsen af Meteorologisk Institut i 1872. Colding blev valgt som medlem af *Kungliga Vetenskapsakademien* (det kongelige, svenske videnskabsakademi) i 1875. I 1886 blev han pensioneret og han døde i 1888.

Litteratur: Jan Tapdrup: ”Naturkræfterne ere uforgjengelige”. Videnskab.dk, 18. september 2010.

James Prescott Joule fødtes i 1818 i den engelske by Salford nær Manchester som søn af en velstillet brygger Benjamin Joule. James var næstældste af fem børn. Han

og en bror modtog privatundervisning af bl.a. fysikeren John Dalton. James havde et skrøbeligt helbred og var lettere handikappet. Han kunne lide mekanisk legetøj, som synes at have været en spire til hans senere forskning. James og hans bror var så fascineret af elektricitet, at de gav elektriske stød til hinanden og til familiens tjenestefolk. Som 18-årig håbede Joule at kunne bygge en evighedsmaskine baseret på elektriske batterier, men han indså snart sin fejltagelse og begyndte at undersøge varme udviklet af elektrisk strøm. Joule var i øvrigt selvlært og modtog aldrig nogen akademisk stilling. Han bestyrede bryggeriet indtil salget i 1854.

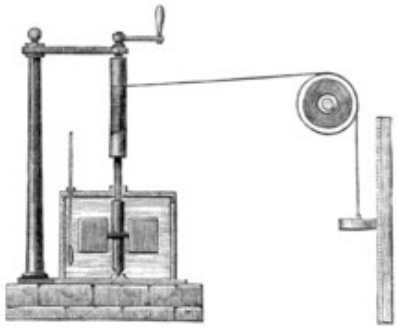
I 1840 fandt Joule ud af, at varmen dannet i en ledning per tidsenhed var afhængig af modstanden og proportional med kvadratet på strømmen gennem ledningen (’Joules lov’). Han undersøgte også tilfælde, hvor strømmen ikke var genereret af et batteri, men af elektromagnetisk induktion. Til det formål konstruerede han en motorisk generator til måling af balancen mellem arbejde og varme. Det overbeviste ham om, at der var et fast forhold for transformering af varme til arbejde eller omvendt. Dette publicerede han i en artikel *‘On the Production of Heat by Voltaic Electricity’* til *Royal Society* i London. Joule prøvede at forklare elektriske og magnetiske fænomener som udtryk af atomer omgivet af en *”calorific ether in a state of vibration”.*



James Prescott Joule

Af hans artikler fremgår det hvor vanskeligt det var for ham at måle eller definere en passende enhed for strøm. Problemerne med de elektriske målinger var både tekniske og begrebsmæssige. Dette fremgår bl.a. af et foredrag, som han holdt i

Manchester i 1847 beskrevet i avisen *Manchester Courier* af hans bror, der var musikkritiker for avisen.



Joules apparat til måling af det mekaniske varmeækvivalent

Joule udførte med stor opfindsomhed forsøg på flere måder. Bevægelse af vinger (eller årer, se figur) i en væske var en af dem. Han forsøgte bl.a. med kompression af gasser og kollisioner af faste legemer. Hans eksperimentelle teknik var fremragende. De temperaturdifferencer, som han skulle måle, var sædvanligvis meget små, men han beherskede teknikken så hans angivelser er stadig gyldige i nutiden.

Joule præsenterede sine resultater i et arbejde med titlen *'On the Calorific Effects of Magneto-electricity and on the Mechanical Value of Heat'* i 1843 på et møde i *British Association*, men det vakte kun beskeden interesse. I de næste seks år fortsatte han sine målinger med varierende forsøgsopstillinger for at bekræfte sine tidligere fund. Hans rapporter blev overset indtil 1847, hvor William Thomson blev opmærksom på deres betydning. Gennem Thomson øgedes interessen, da Joules arbejde *'On the Mechanical Equivalent of Heat'* blev accepteret til publikation af *Royal Society*. Hans forsøg havde ført til beregning af det mekaniske ækvivalent for varme.

Den varmemæssige effekt af en gas' udvidelse i vakuum var målt med større nøjagtighed end Gay-Lussac havde opnået. Dette kunne forklares som en gas' interne energis afhængighed af rumfanget.

Selv om Joule kunne tænke klart og logisk var hans matematiske kundskaber begrænsede. I 1848 studerede han en kinetisk model af gas og fandt Bernoullis resultat, idet han forklarede tilstandsligningen og tillige den absolutte værdi for den molekylære hastighed uden egentlig brug af matematik.

I væskedynamik angiver Bernoullis princip, at for en *inviscid flow* (dvs. uden viskositet eller indre friktion) vil en forøgelse af strømningshastigheden samtidigt give et fald i trykket eller i væskens/gassens potentielle energi. Bernoullis princip kan anvendes på forskellige typer for *flow* og kan skitseres ved Bernoullis ligning. En almindelig form for Bernoullis ligning, der er gyldig i ethvert arbitrært punkt langs strømmen og hvor gravitationen er konstant, kan udtrykkes således:

$$\frac{v^2}{2} + gz + \frac{p}{\rho} = \text{constant}$$

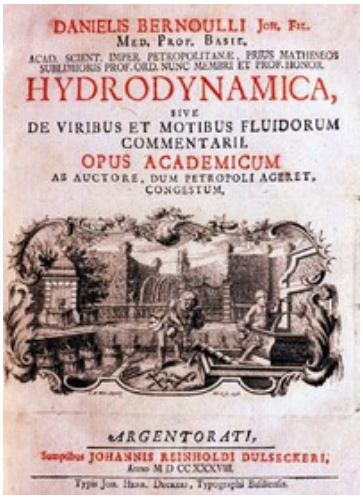
Her er v strømningshastigheden på et punkt i strømmen, g accelerationen på grund af tyngdekraften, z elevationen af punktet over referenceplanet ('z-koordinat'), p trykket ved det valgte punkt og ρmassefylden i alle punkter af væsken/gassen.

Der er egentlig forskellige former for Bernoullis ligning for forskellige typer af *flow*. Den simple form for Bernoullis princip er gyldig for ikke-komprimerbare væskestrømme, men også for komprimerbare gasser. Her kan massefylden i de fleste tilfælde betragtes som konstant trods trykvariationer i strømmen.



Daniel Bernoulli

Bernoullis princip er opkaldt efter matematikeren Daniel Bernoulli (1700-1782) og publiceret i hans bog *Hydrodynamica* i 1738. Daniel Bernoulli var en af de mange prominente matematikere i Bernoullifamilien. Han fødtes i den hollandske by Groningen, men blev senere knyttet til universitetet i Basel, hvor han i resten af sit liv underviste i medicin, metafysik og naturfilosofi. Han huskes især for sin anvendelse af matematik på væskemekanik og for sit pionerarbejde i sandsynlighedslære og statistik. Hans arbejder studeres stadig i nutiden.


DANIELIS BERNOULLI Joh. Fil.
Med. Prof. Basil.
HYDRODYNAMICA,
SIVE
DE VIRIBUS ET MOTIBUS FLUIDORUM
COMMENTARII
OPUS ACADEMICUM
ARGENTORATI,
JOHANNIS REINHOLDI DULSECKERI,

Bernoullis Hydrodynamica

Et yderligere samarbejde mellem Thomson og Joule førte i 1862 til opdagelse af den såkaldte *Joule-Thomson effect*, dvs. den ændring i temperatur, der ledsager udvidelsen af en gas uden produktion af arbejde eller overførsel af varme. Ved sædvanlige temperaturer vil alle gasser undtagen hydrogen (brint) og helium afkøles under en sådan ekspansion, et fænomen der ofte benyttes til at bringe gasser i flydende tilstand.

Joule indvalgtes i *Royal Society* i 1850 og han modtog også mange udenlandske hædersbevisninger. Hans videnskabelige aktivitet og iderigdom aftog ret tidligt. I 1875 anmodede *British Association* Joule om at udarbejde den bedste bestemmelse af en kalories mekaniske ækvivalent. Han kom frem til en værdi på 4,15 nær den nuværende værdi på 4,184 joule per kalorie.

Joule giftede sig med Amelia Grimes i 1847 og under bryllupsrejsen i Alperne fortsatte han sine videnskabelige eksperimenter. Han havde altid ønsket at påvise, at når vand falder 778 *feet* (237 meter) stiger dets temperatur med 1 grad Fahrenheit ($\frac{5}{9}$ °C). Det fik han lejlighed til, da han besøgte Chamonix, hvor han bevæbnet med et enormt termometer søgte at påvise sin antagelse. Men han var uheldig, da vandet ikke faldt så langt og der tillige var så meget sprøjt, at han ikke kunne få udført eksperimentet.

Joule og hans hustru fik tre børn, Benjamin Arthur, Alice Amelia og et tredje barn, som døde sammen med hans hustru i 1854. Derefter levede han i ensomhed. Joule var en isoleret amatørforsker det meste af sit liv. Hans helbred blev gradvis forringet fra omkring 1872 og han døde i sit hjem i byen Sale nær Manchester i 1889.

Den russiske forsker Sergei Chaplygin (1869-1942) offentliggjorde i 1902 en berømt publikation om gasstrømme, hvor han angav nøjagtige løsninger på mange tilfælde af ikke-kontinuerte strømme af en komprimerbar gas. Dette dokument åbnede vejen for en undersøgelse af aeromekanik ved høj hastighed. Aeromekanik er læren om ligevægts- og bevægelseslovene for luftarter.

Vi har nu set tre betydende fysikere, Mayer, Colding og Joule, fremholde hypotesen om energiens bevarelse. En fjerde vigtig aktør var Helmholtz.

Den unge 26-årige tyske læge **Hermann von Helmholtz** havde netop i 1847 indsendt sin artikel *'Über die Erhaltung der Kraft',* men redaktøren af *Annalen der Physik* Johann Poggendorff (1796-1877) nægtede at optage artiklen, fordi den var for lang, for teoretisk og uden tilstrækkeligt eksperimentelt indhold. Helmholtz blev tilrådet at publicere artiklen som en separat pjece, hvilket han gjorde.

Helmholtz kendte ikke Mayers og Coldings tidligere arbejder, men sammenholdt med Mayer var Helmholtz' arbejde af en sagligt højere kvalitet. Her findes mange eksempler fra mekanik, varme, elektricitet og kemi. Helmholtz kendte til gengæld Joules arbejde og citerede nogle af Joules eksperimentelle resultater. Maxwell læste begejstret Helmholtz' pjece.

Hermann von Helmholtz fødtes i 1821 i Potsdam nær Berlin, hvor hans far, August Ferdinand Julius Helmholtz, var lærer i filologi og filosofi på det lokale gymnasium. Hans mor Caroline Penn var en direkte efterkommer efter den kendte kvæker William Penn (1644-1718). Hermann var ret svag som barn, men blev student fra gymnasiet i Potsdam samtidig med, at hans far underviste ham i naturfilosofi. Han viste tidligt evner for matematik og fysik, men først senere tvang omstændighederne ham til at studere højere matematik.

Da hans forældre var fattige kunne de ikke få råd til at give ham en rent videnskabelig uddannelse. Tillige sagde hans far, at uddannelse i fysik var en 'brødløs kunst'. Derfor studerede Helmholtz fra 1838 medicin ved *Medicinisch-chirur-*

gischen Friedrich-Wilhelm-Institut i Berlin. I 1842 skrev han en disputats, hvor han redegjorde for opdagelsen af nerveceller i ganglier. Fra 1843 tjente Helmholtz i Potsdam og i 1846 blev han militærlæge i det kongelige regiment. Han boede i Berlin indtil 1849, hvor han blev professor i fysiologi ved universitetet i Königsberg. I 1855 flyttede han til et professorat i anatomi ved universitetet i Bonn og derfra i 1858 til en lærestol i fysiologi ved universitetet i Heidelberg. Her blev han indtil 1871, hvor han blev tilbudt professoratet i fysik ved universitetet i Berlin. Helmholtz blev tillige i 1888 den første præsident for *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt* i Charlottenburg. Han beholdt disse to stillinger resten af sit liv.

Desværre var Helmholtz ikke nogen god forelæser ved universitetet. Han forberedte sig ikke ordentligt og kunne ikke improvisere. Så det var typisk, at studenterne faldt i søvn under hans forelæsninger.

På den anden side var han god til at samarbejde med og vejlede unge forskere, som i stort tal søgte til hans institut. F.eks. var Heinrich Hertz i en periode hans assistent. Helmholtz 'ånd' blev berømt og bredte sig til andre lande. Han blev dermed et modstykke til sin ven William Thomson. Den tyske kejser tildelte ham 'von' til navnet og gav han titlen *'Geheimrath mit dem Prädikat Excellenz'*.



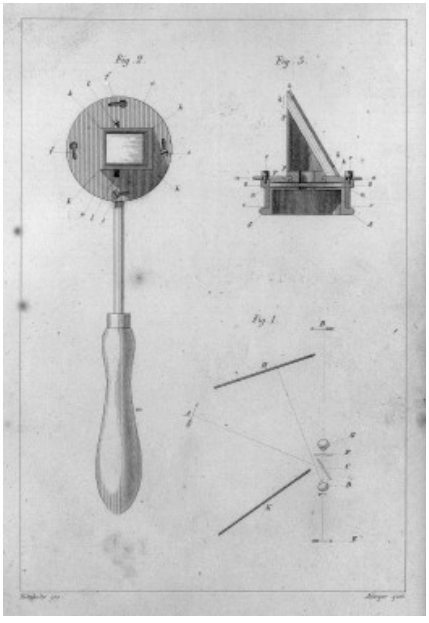
Hermann von Helmholtz

Helmholtz var et universalgeni. Hans undersøgelser og forskning omfatter næsten hele naturvidenskaben inklusive fysiologi, fysiologisk optik og akustik, matematik, fysik, kemi, elektricitet og magnetisme samt teoretisk mekanik. Ved studiet af bl.a. hvirvelstorme og gletsjere blev han en grundlægger af moderne videnskabelig

meteorologi. Han bidrog tidligt til vore kundskaber om årsagerne til forrådnelse og gæring. I fysiologi undersøgte han kvantitativt fænomenet animalsk varme og han var tidligt ude med hensyn til animalsk elektricitet. Han studerede muskel-kontraktioners natur ved at registrere muskelbevægelser på en røgfarvet glasplade. Endvidere løste han problemet med nerveimpulsers hastighed både i motoriske nerver hos frøen og i sensoriske nerver fra mennesker.

Hans omtalte og berømte arbejde fra 1847 *'Über die Erhaltung der Kraft'* præsenteredes tillige ved en forelæsning i Berlins fysiske selskab. Det blev en af det 19. århundredes epokegørende publikationer side om side med arbejderne af Mayer, Colding, Joule og William Thomson, der danner grundlaget for den universelle lov om energiens bevarelse.

Oftalmoskopet er et instrument til at se ind i øjet hos levende personer. Det blev opfundet af Helmholtz i 1851. Under benyttelse af reflekterende glas og en konkav linse udviklede han en metode til at oplyse retina (nethinden) og samtidig observere den. Det har siden været et meget vigtigt instrument for læger til at stille diagnosen på lidelser i øjet og ikke mindst kontrollere kroniske sygdomme som diabetes. Helmholtz fik ideen, da han for studenterne skulle demonstrere naturen af det glimt af reflekteret lys, som man til tider kan se i dyrs øjne f.eks. hos katte.



Helmholtz' oftalmoskop 1851

Da oftalmologen Albrecht von Graefe (1828-1870) første gang så ind i et levende menneskes øje, blev han så begejstret, at han råbte: ”Helmholtz har vist os en ny verden!“. Helmholtz’ bidrag til fysiologisk optik er af stor vigtighed. Han undersøgte øjets optiske konstanter og konstruerede tillige et ofthalmometer med hvilket han kunne måle størrelsen af et reflekteret billede på den konvekse side af øjets hornhinde og linse og dermed deres krumning. Han målte radierne for linsens krumning ved nært og fjernt syn og forklarede akkommodationens mekanisme, hvorved øjet kan fokusere på genstande i omgivelserne. Han undersøgte de bevægelser af øjnene, der sikrer et enkelt syn med to øjne og interesserede sig for og udviklede Thomas Youngs teori for farvesyn med de tre primære farver rød, grøn og violet samt fremsatte en teori til forklaring af farveblindhed. Hans bogværk om fysiologisk optik *Handbuch der Physiologischen Optik* fra1856-1866 er måske den vigtigste publikation angående synets fysiologi og fysik.

Vigtigt er også Helmholtz’ arbejde med fysiologisk akustik. Han forklarede mekanismen af ørets knogler og funktionen af ørets sneglegang (*cochlea*), hvor lydens vibrationer omdannes til nerveimpulser. Måske er hans bidrag til at redegøre for vor perception af tonekvalitet det vigtigste. Han påviste ved både analyse og syntese, at kvaliteten afhænger af orden, antal og intensitet af overtoner eller harmonier, som sædvanligvis vil bidrage til strukturen af musikkens toner.

Han udviklede også teorien om differentiale og summationale toner. Når man spiller to noder samtidig høres ofte en tredje tone. Der dannes ekstra tonehøjder, som betegnes kombinationstoner eller ’spøgelsestoner’. Den lave kaldes differential tonen og den høje summational tonen. Frekvensen af differential tonen er differensen mellem frekvenserne af de to originale toner og frekvensen af summational tonen er summen af frekvenserne af de originale toner.

Hans værk *’Die Lehre von den Tonempfindungen als physiologische Grundlage für die Theorie der Musik‘* kom i 1863 og beskriver principperne i fysiologisk akustik. Han undersøgte tillige vokallydes dannelse under tale og sang.

Senere i livet beskæftigede Helmholtz sig med følgende hovedområder:

Energiens bevarelse

1) Hydrodynamik
2) Elektrodynamik og elektricitetsteori
3) Meteorologisk fysik
4) Optik
5) Dynamikkens abstrakte principper

På alle disse felter gav han videnskabelige bidrag, der viser ham som både en stor matematiker og fysiker. Han studerede elektriske oscillationer fra 1869 til 1871, hvor han angav hastigheden af udbredelsen af elektromagnetisk induktion til omkring 314 000 meter per sekund. Faraday havde vist, at udbredelse af elektrisk virkning krævede tid og fremholdt at elektriske fænomener fremkommer ved ændringer i indgribende ikke-ledere eller dielektriske substanser. Dette igen førte Maxwell til at udforme sin teori om elektrodynamik, hvor elektriske impulser antages overført gennem æteren ved bølger.

George Francis FitzGerald (1851-1901) var den første, som forsøgte at måle længden af elektriske bølger. Han var irsk professor i naturlig og eksperimentel filosofi (fysik og kemi) ved *Trinity College* i Dublin. Som en følge af Maxwells ligninger foreslog han i 1883 en metode til produktion af hurtigt oscillerende elektriske strømme, et fænomen som Heinrich Hertz lidt senere påviste og anvendte eksperimentelt. Det var Helmholtz, der præsenterede problemet for sin yndlingselev Hertz, som så efterfølgende eksperimentelt demonstrerede elektromagnetiske bølger, såkaldte 'Hertz-bølger', hvis hastighed er den samme som lysets.

Helmholtz sidste undersøgelser vedrørte problemer i teoretisk mekanik og især stofs forhold til æteren og til fordelingen af energi i mekaniske systemer.

Han forklarede princippet om *'least action',* dvs. hvor bevægelsen i rummet over tid er sådan, at *action* er minimeret. Ved *action* menes her summen af differenserne mellem de kinetiske og potentielle energier i hvert kort tidsinterval i en valgt tidslængde. Ideen om *'least action'* var først fremsat af den franske matematiker og

filosof Pierre-Louis Moreau de Maupertuis (1698-1759). Princippet kan bruges til at udvikle bevægelsesligninger for systemet.

Helmholtz skrev også om filosofiske og æstetiske problemer. Han var empirist og nægtede doktriner om instinktive ideer. Han fastholdt, at al kundskab er funderet på erfaring.

Det fremgår bl.a. af breve, at Helmholtz havde et venligt, men samtidig noget strengt væsen. Han var en person med en forfinet smag. Han var gift to gange, første gang i 1849 med Olga von Velten med hvem han fik en søn og en datter, men hustruen døde i 1859. Andet ægteskab var i 1861 med Anna von Mohl fra en aristokratisk familie. I dette ægteskab var der også to børn, en søn Robert med evner for fysik, men som døde i 1889 og en datter, der blev gift med en søn af Werner von Siemens (1816-1892), grundlæggeren af virksomheden Siemens AG. Helmholtz døde i 1894. I nutiden er der i Tyskland etableret en række *Helmholtz-Zentren* med naturvidenskabelige aktiviteter.

Rudolf Julius Emmanuel Clausius skulle blive en af det 19. århundredes store fysikere. Han arbejdede videre på Carnots og Joules resultater. I et arbejde fra 1865 fremlagde han termodynamikkens første og anden lov om henholdsvis energiens konstans og begrebet entropi. Endvidere udviklede han sammen med Maxwell den kinetiske teori for gasser.

Rudolf Clausius fødtes i 1822 i den prøjsiske by Köslin som søn af en skoleinspektør og protestantisk præst, der havde grundlagt en lille privat skole. Efter få år i farens skole blev Rudolf optaget i gymnasiet i Stettin, hvor han afsluttede sin skolegang i 1840. I skoletiden udmærkede han sig ved at være en pålidelig og begavet elev. Efter skolen blev Clausius optaget på universitetet i Berlin. Han var i tvivl om hvilken studieretning han skulle vælge, men var i begyndelsen mest stemt for historie. Til sidst besluttede han sig for matematik og fysik. Han modtog sin doktorgrad i 1848. I sine tidligste arbejder forklarede han himlens blå farve og de røde farver ved solopgang og solnedgang samt lysets polarisation. Hans forklaring på himlens farver baserede sig ukorrekt på refleksion og refraktion snarere end på lysspredning, som foreslået af William Thomson. Men hans arbejde viste, hvordan fysiske problemer kan føre til matematiske fremskridt.



Rudolf Clausius

Clausius' første arbejde om mekanisk varmeteori publiceredes i 1850. Dette vigtige arbejde blev hurtigt kendt, hvorfor han samme år blev tilbudt posten som professor ved *Königlichen Artillerie- und Ingenieurschule* i Berlin. Han blev tillige docent ved universitetet i Berlin. I 1855 tiltrådte han en stilling i matematisk fysik først ved universitetet og kort efter ved *Polytechnikum* i Zürich. Her mødte han andre glimrende matematikere og fysikere, men han længtes tilbage til Tyskland. Efter flere tilbud om stillinger flyttede han i 1867 til et professorat ved universitetet i Würzburg, men allerede i 1869 accepterede han en stilling ved universitetet i Bonn, hvor han blev resten af sit liv. Han fungerede som rektor ved universitetet i 1885-1886.

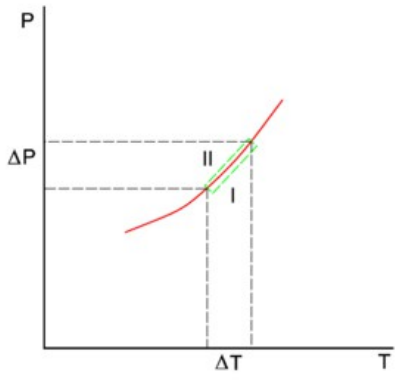
Clausius var teoretisk fysiker og kom til at spille en afgørende rolle i etableringen af teoretisk fysik som akademisk disciplin. Hans ovenfor nævnte berømte arbejde fra 1850 om mekanisk varmeteori med titlen *Über die bewegende Kraft der Wärme* publiceredes i *Annalen der Physik* forudgået af et foredrag om emnet. *Dette arbejde markerer grundlæggelsen af moderne termodynamik.* Clausius gjorde først rede for termodynamikkens anden hovedsætning (eller anden lov). Han benyttede den for at vise, at for en Carnot cyklus, som overfører varme mellem to varmereservoirer med forskellig temperatur og samtidig omdanner varme til arbejde, vil det maksimale arbejde fra en given mængde varme kun afhænge af varmereservoirernes temperaturer. Clausius påviste, at påstanden i den såkaldte *'caloric'* teori, som

tidligere fysikere havde baseret sig på, var forkert. Han fremsatte termodynamikkens to love som erstatning for den tidligere ukorrekte formodning.

Termodynamikkens første lov fastslår ækvivalensen af varme og arbejde: Når arbejde udføres ved hjælp af varme, vil en ækvivalent mængde varme forbruges. Clausius havde eksperimentelt bevis for denne lov fra Joule. Accept af denne lov viste umiddelbart, at *'caloric'* teorien var uholdbar. Clausius forklarede fri varme som kinetisk energi af et legemes partikler. Arbejde med øgning af denne kinetiske energi resulterer i stigende temperatur. Latent varme var varme, der var blevet tilintetgjort i arbejde udført mod kræfter mellem molekyler. Clausius' basale udtryk er derfor dQ = dU + dW, hvor dQ er varmetilvæksten, dU ændringen i legemets energi og dW ændringen i det udførte arbejde.

Indførelse af U, legemets energi, havde stor betydning, selv om Clausius ikke gav den et navn. Nogle år senere kaldte Thomson U for den indre energi, dvs. den totale mængde arbejde, som teoretisk kan udvindes fra en substans. Han og andre ledende fysikere udtalte stor beundring for Clausius' arbejde.

Clausius' artikel fra 1850 indeholdt tillige en version af termodynamikkens anden lov, dvs. at varme tenderer til at strømme fra varme til kolde legemer. Men det var kun begyndelsen. I de følgende år publicerede han en række arbejder i forsøget på at udtrykke den anden lov på en mere generel og matematisk form.



Tryk-temperatur diagram

Clausius genfremsatte Sadi Carnots princip om effektiviteten af varmemaskiner. Clausius-Clapeyron ligningen er en måde at karakterisere en diskontinuert fase-

overgang mellem to stoffaser. På et tryk-temperatur (P-T) diagram er linjen, der adskiller de to faser betegnet koeksistenskurven.

Clausius-Clapeyron ligningen angiver hældningen af denne kurve:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T\,\Delta V}$$

Her er dP/dT hældningen af kurven, L er den latente varme, T er temperaturen og ΔV er rumfangsændringen i faseovergangen.

Clausius-Clapeyron ligningen udtrykker forholdet mellem tryk og temperatur, ved hvilke legemets to faser er i ligevægt. Allerede så tidligt som i arbejdet fra 1850 nævnte Clausius entropi som den kvantitet, der forbliver uændret under ændringer i rumfang og temperatur i en Carnot cyklus. Men hverken i 1850 eller i et arbejde fra 1854 bruges betegnelsen 'entropi'. Først i et arbejde fra 1865 nævnes entropi, der for første gang bliver klart defineret.

I sidstnævnte arbejde fremsatte Clausius første og anden lov på følgende måde:

- *Die Energie der Welt ist constant*
- *Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu*

Clausius var en overbevist tysk patriot. Det viste sig af og til som en ulempe i hans arbejde. Han indviklede sig i forskellige stridigheder. Den første gang var med Thomson over et af Joules resultater, som han havde refereret i et af sine arbejder, idet han mente, at en tysker havde været den første med dette resultat og ikke englænderen Joule. Den anden strid var med Tait, som var den første til at foreslå ækvivalensen mellem arbejde og varme. Det drejede sig om en diskussion mellem Tait og Tyndall om Joule eller tyskeren Mayer havde prioritet. Clausius kom tilfældigt ind i denne kontrovers, fordi Tyndall havde bedt han sende alle Mayers artikler. Det medførte, at Clausius i 1868 publicerede en artikel, hvor han påstod, at ikke alene havde Mayer prioritet, men det gjaldt også den tyske nation. En meget bitter strid mellem Tait og Clausius begyndte i 1872, hvor Maxwell publicerede sin varmeteori. Clausius påstod, at englænderne prøvede at gøre fordring på mere end de fortjente med hensyn til varmeteorien, idet han sagde, at han var den eneste

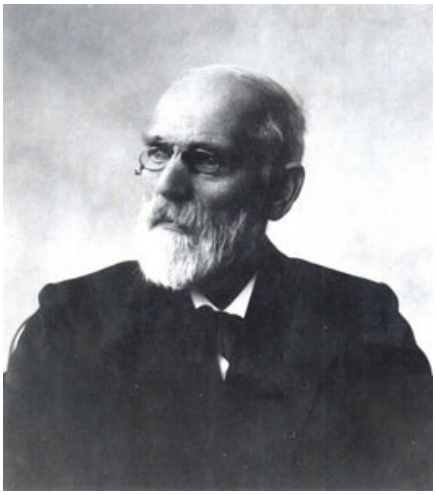
opdager. Det må anføres, at Maxwell i flere år fuldt og helt havde anerkendt Clausius' indsats, så Clausius havde ikke nogen grund til at beklage sig. Clausius' arbejde var epokegørende, men han kan have haft en tendens til at bruge også andres ideer uden at ville indrømme det. Yderligere koncentrerede Clausius sig efter 1875 om elektrodynamisk teori. Han angav et princip for energiens bevaring i elektrodynamik relateret til en kraftlov om virkning på afstand, som var forskellig fra Coloumbs, idet den afhang af hastigheder og accelerationer. Clausius' ligninger var de simplest mulige og kunne derfor være de mest sandsynlige. Endvidere var hans teori i ganske god overensstemmelse med de fleste eksperimentelle resultater. Hans teori, der var baseret på absolutte hastigheder, blev kritiseret af andre forskere, men Clausius forsvarede sig med at hans absolutte hastighed var relativ i forhold til det medium, der omgav ladningen. Trods denne vanskelighed kom teorien til at spille en vigtig rolle i udviklingen af elektrodynamisk teori.

Clausius høstede megen hæder for sit arbejde. Bl.a. blev han *Fellow of the Royal Society of London* i 1868 og modtog Huygens medaljen i 1870, Copley medaljen i 1879, *Poncelet Prize* i 1883 samt et æresdoktorat i 1882 fra universitetet i Würzburg.

I 1859 giftede Clausius sig med Adelheid Himpan. Ægteskabet var lykkeligt, men hustruen døde i barselsseng i 1875. Det var et hårdt slag for Clausius, der blev alene med sine små børn, som han tog sig kærligt af. Men det gik ud over hans arbejde, som nu gik betydeligt langsommere. Yderligere var Clausius blevet alvorligt såret i det ene knæ i 1870 under den fransk-prøjsiske krig, hvor han patriotisk havde gjort tjeneste som ambulancechauffør. Han modtog jernkorset i 1871, men havde varigt men efter krigen, hvorfor han på sin læges råd begyndte ridetræning i 1878. Han blev en dygtig rytter. I 1886 giftede han sig på ny med Sophie Sack, men hvem han fik yderligere et barn. Men allerede to år senere i 1888 døde han. På grund af sin pligtfølelse afholdt han den sidste eksamen liggende i sin sygeseng.

Johannes Diderik van der Waals var en hollandsk fysiker, der er kendt for sit arbejde på tilstandsligningen for gasser og væsker. Van der Waals var den første der indså nødvendigheden af at tage molekylernes volumen og intermolekylære kræfter (nu kaldet *'van der Waals-kræfter'*) i betragtning i oprettelsen af en forbindelse mellem tryk, volumen og temperatur af gasser og væsker.

Van der Waals ligning fremsattes af van der Waals i 1873. Han modtog i 1910 Nobelprisen for ”sit arbejde med tilstandsligningen for gasser og væsker”. Ligningen er baseret på en modifikation af loven for ideale gasser og tilnærmer opførslen af reale væsker, idet der tages hensyn til en molekylstørrelse større end 0 samt tiltrækningen imellem molekylerne.



Johannes Diderik van der Waals

Johannes Diderik van der Waals fødtes i 1837 i den hollandske by Leiden som den ældste af ti børn. Faren Jacobus van der Waals var tømrer, men familien var ret fattig. Som det var sædvanligt for børn af arbejderklassen i det 19. århundrede kunne Johannes Diderik ikke komme i gymnasiet og dermed erhverve ret til at komme på universitetet. I stedet kom han i skole med ’avanceret primær uddannelse’ indtil han var 15 år. Derefter blev han sat i lære hos en lærer i grundskolen. Mellem 1856 og 1861 fulgte han kurser, der kvalificerede ham som grundskolelærer og skoleleder.

I 1862 begyndte han at følge forelæsninger i matematik, fysik og astronomi ved universitetet i Leiden, skønt han ikke var kvalificeret som studerende på grund af manglende uddannelse i klassiske sprog. Men universitetet i Leiden havde en bestemmelse, der tillod studerende uden for universitetet at tage op til fire kurser årligt. I 1863 oprettede den hollandske regering en ny form for gymnasium, dvs. en skole der tog sigte på børn fra den højere middelklasse. Van der Waals var da leder af en grundskole, men ønskede at blive lærer i matematik og fysik ved et sådant gymnasium. Han brugte derfor to år af sin fritid til at forberede sig på de nødvendige eksaminer. I 1865 udnævntes han til lærer i fysik ved gymnasiet i den hollandske by

Deventer og i 1866 til en tilsvarende stilling i Haag, hvilket var tæt nok på Leiden til at tillade ham at genoptage kurserne på universitetet.

Van der Waals manglede stadig de kundskaber i klassiske sprog, der kunne give han mulighed for optagelse på universitetet, men en ny lov gav ministeriet for uddannelse mulighed for at dispensere fra studiet af klassiske sprog. Van der Waals blev givet dispensation og bestod eksaminer i fysik og matematik. I 1873 forsvarede han sin doktordisputats *'Over de Continuiteit van den Gas en Vloeistoftoestand'* (om kontinuitet af gasser i væsketilstand). I afhandlingen fremførte han begreberne molekylært volumen og molekylær tiltrækning.I 1877 blev van der Waals udnævnt som den første professor i fysik ved det nyoprettede kommunale universitet i Amsterdam. To af hans prominente kolleger var kemikeren Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1911), som i 1901 blev den første Nobelpristager i kemi, og biologen Hugo de Vries (1848-1935), en kendt arvelighedsforsker.

Belært af sine erfaringer som skolelærer var van der Waals en fremragende forelæser. Indtil sin pensionering i en alder af 70 år forblev van der Waals på universitetet i Amsterdam. Han efterfulgtes af sin søn Johannes Diderik van der Waals, Jr., som også var teoretisk fysiker.

Van der Waals forbedrede tilstandsligningen for en gas, idet han medtog en kraft mellem molekylerne og deres rumfang. Han påpegede, at ved lange afstande måtte der mellem molekylerne være en tiltrækkende kraft, der virker i tillæg til det tryk, der udøves af beholderens vægge. Han argumenterede for den hypotese, at dette 'ekstra' tryk er omvendt proportionalt med kvadratet på gassens specifikke rumfang. Yderligere måtte det rum, som er til rådighed for molekylerne, formindskes med det rumfang, der optages af molekylerne selv, eller mere korrekt med en størrelse proportional med det rumfang, der optages af molekylerne, hvis de var i kontakt med hverandre.

Tilstandsligningen for et mol af en real gas bliver herefter:

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

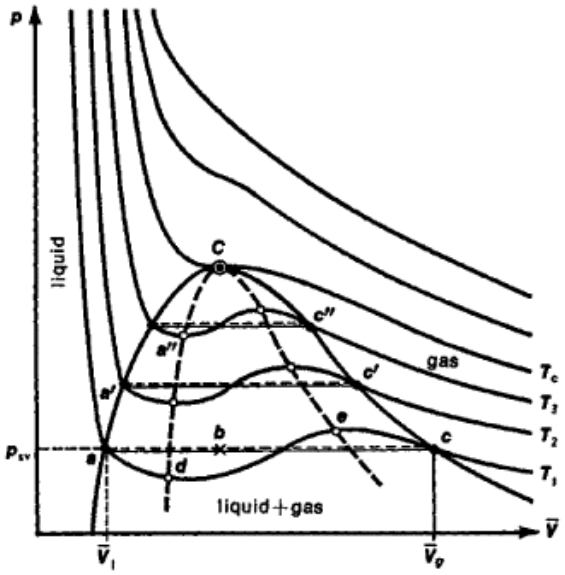
Hvor P er trykket, V det totale rumfang af beholderen, T den absolutte temperatur i Kelvin og R gaskonstanten. De to konstanter a og b kan bestemmes eksperimentelt for hver enkelt type gas.

Gaskonstanten R er en naturkonstant, der indgår i tilstandsligningen for en ideal gas. Konstanten udtrykker, at der for et mol af en ideal gas er et universelt forhold mellem på den ene side produktet af gassens tryk og rumfang og på den anden side gassens absolutte temperatur. Forholdet er bestemt til R = 8,3145 J/mol×K. Desuden gælder, at $R = N_A k$, hvor N_A er Avogadros konstant, og k er Boltzmanns konstant.

I nutiden bruges van der Waals tilstandsligning, efter indførelse af Avogadros konstant N_A, antallet af molekyler n og det totale antal partikler nN_A, ofte i denne form:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Her er *p* trykket, *V* det totale rumfang af beholderen, *a* et mål for tiltrækningen mellem partiklerne, *b* rumfanget fra et mol af partikler, *n* antallet af mol, *R* er gaskonstanten og *T* den absolutte temperatur.



Ovenstående figur viser isotermer med sammenhæng mellem *p* og *V* ved konstante *T*-værdier. På grænsen ved høj temperatur nærmer isotermerne sig dem gældende for en perfekt gas. Isotermerne for lave temperaturer er for et vist rumfangsinterval

erstattet af et ret linje, der svarer til samtidig tilstedeværelse af væske og gas (damp). I realiteten kan et realt stof, uden at ændre temperatur eller tryk, være kun væske, kun gas/damp eller både væske og damp. Sidstnævnte tilstand er netop repræsenteret ved den horisontale del af isotermen. Det er overraskende, hvor udmærket van der Waals tilstandsligning, med kun to empiriske konstanter (*a* og *b*), kan vise et væld af data med en god tilnærmelse.

I fysik, kemi og biologi er intermolekylære kræfter de kræfter, der virker mellem stabile molekyler eller makromolekylers (f.eks. proteiners) funktionelle grupper. De betegnes også *van der Waals kræfter* og omfatter tiltrækning mellem atomer, molekyler og overflader. De er forskellige fra kovalente bindinger og ionbindinger ved at de er ustabile og skyldes momentær polarisation af partiklerne. Fordi elektronerne ikke har en fikseret position i strukturen af et atom eller molekyle, men snarere er fordelt i en probalistisk ('sandsynlighedsmæssig') kvantemekanisk orden, er der en positiv sandsynlighed for, at elektronerne og derfor deres ladninger ikke er ensartet fordelt. Polarisation (eller induktion) er den tiltrækningsmæssige vekselvirkning mellem en permanent multipol på et molekyle og en induceret multipol på et andet molekyle. Det betegnes også *Debye kraft.* Peter Joseph William Debye (1884-1966) var en hollandsk kemiker, som modtog Nobelprisen i kemi i 1936.

Gekkoers evne til at kravle på lodrette glasflader er blevet tilskrevet van der Waals kræfter. Såkaldt *dry glue* ('tør lim') er en adhæsionsmetode baseret på en naturlig tilpasning af gekkoers fødder, så de faktisk kan hænge fast på glasoverflader med kun en tå. Årsagen til gekkoers evne er dog noget omstridt og det er blevet antydet, at vandmolekyler af omkring monolags-tykkelse, som er til stede på næsten alle naturlige overflader, også kan spille en rolle.



En gekko kravler på en glasplade

Det har været knap så nemt i nutiden at værdsætte van der Waals indsats. Med vor nuværende viden om molekyler kan hans resultater synes primitive. Man både Maxwell og Boltzmann påskønnede hans arbejde. Boltzmann viede en stor del af sin bog om kinetisk teori til van der Waals resultater og han betegnede van der Waals som "Newton for afvigelsen af gasser fra Boyles lov".

Van der Waals giftede sig med Anna Magdalena Smit i 1865. Parret fik fire børn, tre døtre (Anne Madeleine, Jacqueline Elisabeth og Johanna Diderica) og en søn, den senere fysiker Johannes Diderik van der Waals Jr. (1873-1971). Van der Waals hustru døde af tuberkulose i 1881, 34 år gammel. Van der Waals giftede sig aldrig igen. Han var så påvirket af hustruens død, at han ikke publicerede noget i de næste ti år. Hans datter Jacqueline Elisabeth døde i 1922 og året efter i 1923 døde van der Waals.

Josiah Willard Gibbs var en fremragende amerikansk matematiker, teoretisk fysiker og kemiker kendt for sine bidrag til fysisk kemi og statistisk mekanik. Han fremsatte 'fasereglen', som fastsætter det antal faser, som et stof kan findes i ved en bestemt temperatur og tryk. Han fastlagde meget af det teoretiske fundament for kemisk termodynamik og fysisk kemi. Matematisk var han en opfinder af vektor-analyse. Han er utvivlsomt en af de største videnskabsmænd fra den nye verden.

Josiah Willard Gibbs fødtes i New Haven, Connecticut i 1839. Han nedstammede fra tidlige engelske immigranter i 1600-tallet. Josiah var det fjerde af fem børn og den eneste søn af Josiah Willard Gibbs, der var professor i religionsvidenskab ved *Yale Divinity School* fra 1824 til 1861. Faren var kendt for sin omfattende viden, usædvanlige beskedenhed og for den grundighed, der karakteriserede hans publicerede arbejder.

Efter skolegang i *Hopkins School* blev Josiah som 15-årig indskrevet ved *Yale College* i 1854 og bestod eksamen i 1858. Han var blandt de allerdygtigste elever og vandt flere priser i matematik og latin. I de næste fem år fortsatte han sine studier i New Haven og i 1863 fik han en doktorgrad i ingeniørvidenskab. Emnet var *'The form of the teeth of wheels in spur gearing'*. Herefter blev han udnævnt til studievejleder i *College* for en periode af tre år. De første to år underviste han i latin og i det tredje år i naturfilosofi. Derefter rejste med sine søstre til Europa, hvor de tilbragte vinteren 1866-1867 i Paris og det følgende år i Berlin, hvor Josiah på

universitetet overværede forelæsninger af bl.a. fysikeren Heinrich Gustav Magnus (1802-1870). I 1868 rejste han til Heidelberg, hvor Kirchhoff og Helmholtz underviste på den tid. Derefter vendte han tilbage til New Haven i 1869. I 1871 udnævntes Josiah Gibbs til professor i matematisk fysik ved *Yale College,* hvor han blev til sin død. Stillingen var i begyndelsen ulønnet, men Gibbs havde arvet en betydelig sum efter sine forældre.



Josiah Willard Gibbs

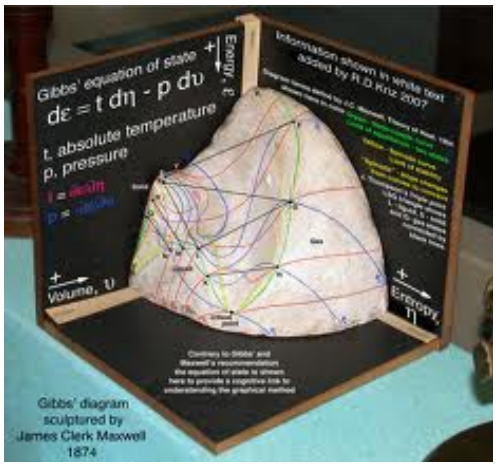
Som 34-årig viste Gibbs med sine første publikationer i 1873 sin styrke som forsker i matematisk fysik med to artikler i *Transactions of the Connecticut Academy*. Titlerne var *'Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids'* og *'A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces'*. Det blev fulgt op i 1876 og 1878 med de to dele af en fremragende artikel *'On the Equilibrium of Heterogeneous Substances'*, der ofte betragtes som hans vigtigste bidrag til fysik og termodynamik og utvivlsomt er blandt de største naturvidenskabelige bedrifter i det 19. århundrede. En tredje afrundende artikel fulgte kort efter.

Gibbs brugte ofte geometriske illustrationer, hvor han benyttede symboler og hjælpemidler til forestillingsevnen snarere end de af andre benyttede mekaniske modeller, der sjældent nøjagtigt beskriver fænomenerne. Han anvendte med stor dygtighed geometriske figurer som udtryk for matematiske ligninger. I termodynamik var indtil da kun benyttet volumen-tryk diagrammer i større stil.

Allerede i Gibbs den første artikel viser denne tendens sig, hvor et af de simpleste af de nye diagrammer er et entropi-temperatur diagram, hvor arbejde og varme af enhver cyklus er proportional med dens areal i alle dele af planet. Dette var af praktisk betydning ved studier af dampmaskinen. Men det diagram, som Gibbs gav størst opmærksomhed er volumen-entropi diagrammet, der giver mange fordele, når stoffernes egenskaber skal studeres snarere end det arbejde de gør eller den varme de afgiver. Den vigtigste fordel er, at volumen og entropi begge er proportionale med mængden af substans, men det er tryk og temperatur ikke, - repræsentationen af sameksisterende tilstande er her klar og i mange tilfælde en fordel. Intet diagram med konstant målestok kan adækvat repræsentere tripelpunktet, hvor der er ligevægt mellem tre faser, fast fase, væskefase og dampfase. Et sådant diagram kan heller ikke vise tilstande af et stof, der som vand har en maksimal massefylde. I disse og i mange andre tilfælde er volumen-entropi diagrammet mere brugbart.

I den anden artikel er de grafiske metoder i termodynamikken udvidet til tre dimensioner. Fysikeren James Thomson (1822-1892), der var en ældre bror til Lord Kelvin, havde udvidet volumen-tryk diagrammet med temperaturen som den tredje koordinat, der kunne anvendes til simple formål, men som er mindre brugbar end diagrammer med termodynamiske kvantiteter som entropi. Hvis den generelle relation mellem volumen, entropi og energi af et stof er kendt, kan relationen mellem volumen tryk og temperatur let findes ved differentiation, mens det modsatte ikke er tilfældet. Derfor giver den første relation en mere fuldstændig information om et stofs egenskaber. Det var netop et sådant tredimensionalt diagram, som Gibbs valgte, idet den resulterende overflade i geometrisk form kan give oplysninger om ligevægtsbetingelser, kriterier for stabilitet/instabilitet, omstændighederne for sameksisterende tilstande og for den kritiske tilstand. Han påpeger med mange eksempler, den store styrke af denne metode til løsning af termodynamiske problemer.

Maxwell kunne umiddelbart indse betydningen af dette arbejde af en hidtil helt ukendt forsker og han brugte selv tid på at fremstille en model af Gibbs' overflade, som han kort før sin død sendte til Gibbs.



M*odel af Gibbs' overflade*

En egenskab ved dette tredimensionale diagram viste sig af stor betydning i Gibbs videre arbejde med termodynamik: Volumen, entropi og energi ved tilstedeværende blanding af forskellige stadier af et stof, i ligevægt eller ikke, er summen af volumina, entropier og energier af de forskellige dele og i diagrammet er blandingen repræsenteret ved et enkelt punkt, som kan findes fra de separate punkter ved en proces, der minder om det at finde tyngdepunktet. Generelt vil dette punkt ikke repræsentere stabile tilstande for stoffet, men afstanden fra overfladen ind i den af denne afgrænsede figur i retning parallelt med energiaksen vil angive blandingens tilgængelige energi. Dette antyder tillige muligheden af at behandle blandinger af stoffer med såvel forskellig kemisk sammensætning som i forskellig fysisk tilstand på samme måde, som det antydes af Gibbs i den anden artikel. Det var den fremgangsmåde, han kunne nærme sig i sine studier over betingelserne for kemisk ligevægt, hvor han opnåede resultater af meget stor betydning.

I diskussionen af kemisk homogene stoffer i de første to artikler, bruger Gibbs hyppigt princippet om, at et sådant stof vil være i ligevægt, hvis dets entropi, når dets energi holdes konstant, ikke kan stige. I begyndelsen af den tredje artikel citerede han Clausius: *"Die Energie der Welt ist constant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu"*. Gibbs går videre med at vise, at ovennævnte ligevægts-betingelse, afledt fra termodynamikkens to love, er af universel anvendelighed, idet han omhyggeligt fjerner den ene restriktion efter den anden, f.eks. at et stof behøver at være kemisk homogent. Et vigtigt skridt er at indføre masserne af bestanddelene i den heterogene substans som variable i den fundamentale differentialligning.

Energiens differentialkoefficienter med hensyn til disse masser påvises at indgå i betingelserne for ligevægt på en måde helt analog med tryk og temperatur. Disse koefficienter betegnes potentialer. I den analytiske proces benyttes hele tiden analogier med ligninger for homogene stoffer.

Det er vanskeligt i en kort fremstilling at give et fuldstændigt billede af dette bemærkelsesværdige arbejde. Men disse publikationer har været af enorm betydning i kemiens historie og har faktisk grundlagt et nyt område i fysisk kemisk videnskab. Men den erkendelse har taget tid, fordi Gibbs' arbejder er så vanskeligt tilgængelige, at mange kemikere ikke har haft matematisk kundskab til at forstå selv de simplere afsnit. Det har medført en periode med uvidenhed om Gibbs' resultater, hvor andre forskere har 'opdaget' noget, som Gibbs allerede havde beskrevet. I nutiden er hans resultater velkendte af alle fysisk kemikere og Gibbs' arbejder blev oversat til tysk i 1891 og til fransk i 1899. Mange af Gibbs' teoremer er blevet udgangspunkt for eksperimentel forskning af fundamental betydning, men der er stadig dele af hans arbejde, der også i nutiden inspirerer til ny forskning. Andet tjener til at forklare og klassificere eksperimentelle fakta af tilsyneladende kompleksitet som f.eks. Gibbs' *phase rule*: $F = C - P + 2$. Her er P antallet af faser i termodynamisk ligevægt med hverandre og C antal komponenter. Typiske faser er faste stoffer, væsker og gasser.

Endelig er der mange fakta og begreber, der tidligere har syntes vanskeligt forklarlige eller endog mystiske, men som egentlig viser sig at være ret simple konsekvenser af fundamentale termodynamiske love, så som katalyse, osmotisk tryk, virkning af semipermeable membraner mv. I diskussionen om blandinger, hvor nogle af stofferne forekommer i meget små mængder (f.eks. fortyndede opløsninger) udstrækker Gibbs teorien så langt som mulig, idet han er fuldstændig klar over, at manglende eksperimentel bekræftelse ikke tillader en generalisering. Men bekræftelsen kom senere i form af Jacobus van't Hoff's (1852-1911) tre love om fortyndede opløsninger: Boyle-van't Hoff's lov, Gay-Lussac-van't Hoff's lov og den såkaldte tredje lov. For tilsvarende blanding af gasser kunne Gibbs mere sikkert fastslå sin hypoteses rigtighed som en konsekvens af Henrys lov: Forudsat konstant temperatur vil den mængde af en givet gas, der opløses i en givet type og rumfang af en væske være direkte proportional med denne gas' partielle tryk i ligevægt med den givne væske. Loven blev formuleret af den engelske kemiker William Henry (1775-1836) i 1803. Gibbs bemærker om sit resultat *"that the law expressed by these equations*

[Gibbs' egne ligninger] has a very general application". Gibbs arbejde har en sikkerhed, konsekvens og originalitet af blivende karakter.

Når Gibbs forelæste om matematisk fysik for studenterne og især om teorien for elektricitet og magnetisme, brugte han, som mange senere fysikere, vektor algebra, hvorved mere eller mindre komplicerede fysiske problemer kunne behandles klart og anskueligt. Dette var naturligt for ham, der satte pris på elegante og nøjagtige matematiske metoder. Gibbs fandt dog ikke den irske matematiker William Rowan Hamiltons (1805-1865) på den tid moderne system om *'quaternions'* velegnet til sit formål. *Quaternions* er et matematisk talsystem, en udvidelse af komplekse tal, fremsat i 1843 af Hamilton som anvendeligt til mekanik i et tredimensionalt rum. Som bekendt er komplekse tal fremkommet ved udvidelse af det reelle talområde, bl.a. for at give mening til kvadratrødder af negative tal.

Til studenterne udgav Gibbs i 1881 og 1884 skrifter med beskrivelse af den vektoranalyse, som han havde udviklet. I udviklingen af sit system havde han studeret Grassmanns *Ausdehnungslehre* og mere generelt multipel algebra, som interesserede ham meget resten af livet. Han sagde ofte, at disse studier gav ham den største intellektuelle glæde. På hans opfordring blev hans foreløbige skrifter publiceret i 1902 af en af hans studenter Edwin Bidwell Wilson (1879-1964) i en bog under titlen '*A Text-book for the Use of Students of Mathematics and Physics'.* Den tyske forsker Hermann Günther Grassmann (1809-1877) publicerede sit mesterværk '*Die Lineale Ausdehnungslehre, ein neuer Zweig der Mathematik'* (generelt betegnet **A1**) i 1844. I **A1** fremsattes et nyt fundament for al matematik (*linear space (vector space*)), der først blev mere alment kendt omkring 1920.

Gibbs behandling af lineær vektorfunktion og den afledte *dyadics* teori var et fremskridt ikke kun i vektoranalyse, men tillige mere generelt i teorien om multipel algebra. *Dyadics* teorien som beskrevet i 1884 må betragtes som Gibbs' vigtigste bidrag til ren matematik. En *dyad* er en operator, der er det uspecificerede produkt af to vektorer. Den kan virke på en vektor til at danne enten et skalarprodukt eller et vektorprodukt. *Dyadic* er summen af et begrænset antal *dyads* og fandtes velegnet også til undervisningsformål. *Dyadics* giver for n = 3 en lineær associativ ('forenende', 'forbindende') algebra på ni enheder, såkaldte *nonions.* Den generelle *nonion* tilfredsstiller en identisk ligning i tredje grad, såkaldt Hamilton-Cayley lig-

ning, først fremsat i 1853. For nærmere information: T. Kaczorek: *'Cayley–Hamilton theorem'*, i Hazewinkel, Michiel, Encyclopaedia of Mathematics. Springer Verlag 2001. Gibbs deltog i en del diskussion angående matematik og prioriteten til opdagelserne. Hans forelæsninger om multipel algebra findes på *Yale University.*

Gibbs var yderst interesseret i brug af vektoranalyse på nogle problemer i astronomi og han gav eksempler på en sådan anvendelse i en artikel med titlen '*On the Determination of Elliptic Orbits from Three Complete Observations'.* De her udviklede metoder blev senere brugt af to astronomer til beregning af banen for Swifts komet 1880 V ud fra tre observationer, der viste sig som en god kritisk test på Gibbs' metode. Astronomerne fandt således tydelige fordele ved Gibbs' metode, der var hurtigere og mindre arbejdskrævende, frem for metoder udviklet af Gauss og Oppolzer; se bl.a.: T. von Oppolzer*:' Lehrbuch zur Bahnbestimmung der Kometen und Planeten'.* W. Engelmann, Lepzig 1882, og Ernst Friedrich Wilhelm Klinkerfues: *'Theoretische Astronomie'.* Nabu Press 2010 (genoptryk fra 1923).

Mellem 1882 og 1889 publicerede Gibbs fem artikler i *American Journal of Science* om visse pointer i lysets elektromagnetiske teori og dens relationer til forskellige elastiske teorier. Disse artikler er bemærkelsesværdige på grund af fravær af specielle hypoteser for forbindelsen mellem æteren og stof. Den eneste forudsætning der gøres med hensyn til stoffets struktur er, at det er 'finkornet' med henvisning til lysets bølgelængde, men ikke uendelig finkornet, samt at det ikke på nogen måde forstyrrer de elektriske *fluxes* i æteren. I den første af artiklerne viser Gibbs, at i tilfælde af perfekt transparente medier gør teorien ikke kun rede for farvespredningen, inklusive *"dispersion of the optic axes"* i dobbeltbrydende medier, men den fører frem til Fresnels love om dobbeltbrydning for hver enkelt bølgelængde uden at negligere de små kvantiteter, der bestemmer farvespredningen. I den anden artikel viser han, at cirkulær og elliptisk polarisation kan forklares ved at tage hensyn til kvantiteter af en endnu højere orden og at disse ikke ændrer noget ved forklaringen af de andre kendte fænomener. I den tredje artikel udleder Gibbs på en meget overbevisende måde de generelle ligninger for monokromatisk lys i medier af enhver transparens. Han når til ligninger noget forskellige fra Maxwells, da de eksplicit ikke indeholder dielektricitetskonstanten og den elektrisk målte ledningsevne, hvorved visse vanskeligheder i den oprindelige teori, især med hensyn til metallisk refleksion, undgås. Gibbs anfører, at det er klargjort, at *"a point of view*

more in accordance with what we know of the molecular constitution of bodies will give that part of the ordinary theory, which is verified by experiment, without including that part which is in opposition to observed facts".

C. S. Hastings påviste i 1888, at dobbeltbrydningen i kalkspatkrystaller passede med Huygens princip med en præcision langt større end tidligere antaget. Det foranledigede Gibbs til en analyse af teorier i optik og dermed påpege, at lysspredning er i overensstemmelse med elektrisk teori, mens ingen af de udbredte elastiske teorier om lys, ifølge hvilke lys udbreder sig gennem et stof som følge af dets elastiske egenskaber, var forenelige med eksperimentelle resultater. Gibbs udtalte at *" it may be said for the electrical theory that it is not obliged to invent hypotheses, but only to apply the laws furnished by the science of electricity, and that it is difficult to account for the coincidences between the electrical and optical properties of media unless we regard the motions of light as electrical".* Selv uden Heinrich Hertz' eksperimentelle resultater synes Gibbs' fremstilling konklusiv. Man kan mærke sig, at kort efter Gibbs artikel kom William Thomsons teori om en komprimerbar æter.

Den hollandske fysiker Christiaan Huygens' (1629-1695) princip om lysbølger siger, at hvert punkt i den sfæriske front af en lysbølge kan opfattes som en kilde til små bølger, der spredes i alle retninger med samme hastighed som lysbølgerne. Hermed kunne han forklare refleksion og refraktion af lys. I 1677 forklarede han dobbeltbrydningen i kalkspat ved sin bølgeteori: Der er inde i krystallen to medier i hvilke lysbølgerne trænger frem. Det ene medie med den normale lysbrydning og det andet medie med den abnormt brudte lysstråle, hvor bølgehastigheden afhænger af retningen, så bølgerne ikke udbredes i sfærisk form, men som ellipsoider.

I sit sidste arbejde bogen *'Elementary Principles in Statistical Mechanics'* fra 1902 vender Gibbs tilbage til konsekvenserne af termodynamikkens love. I denne empiriske videnskab er varme og mekanisk energi betragtet som to adskilte entiteter, men gensidigt konvertible med visse begrænsninger. I overensstemmelse med en udtalt tendens til forening af årsager har der været flere forsøg på at bringe disse to begreber under en hat, dvs. at varme ikke er andet end ren mekanisk energi af de små partikler, som alt stof antages at bestå af og at varmelovene er konsekvenser af et meget stort antal uafhængige mekaniske systemer i ethvert legeme, - et så stort antal at kun visse gennemsnit og de mest sandsynlige virkninger kan erkendes. Men

populære påstande om, at varme er en slags molekylær bevægelse, har ikke været helt vellykkede, en fejl påpeget af William Thomson. Sådanne undersøgelser må behandle mekanikken af systemer med et enormt antal frihedsgarder, da vi ikke ved eksperimenter kan identificere og følge de enkelte partikler. Proceduren må derfor være af statistisk karakter for at sammenligne resultatet af teoretiske betragtninger med observationer. Vanskeligheden af sådanne processer er blevet understreget af Maxwell, hvilket Gibbs var enig i. For Gibbs var det ekstremt vigtigt, at principper og processer for statistisk mekanik hviler på et sikkert grundlag, som det nu var etableret. En større del af bogen diskuterer mere almene emner, f.eks. mekaniske systemer, uden speciel henvisning til problemer med hensyn til rationel termodynamik, som dog også gennemgås i bogen. Gibbs lægger en særlig vægt på at påpege begrænsninger og svagheder i sin forskning mere end sine succeser. Han udtaler: *"But it should be distinctly stated, that if the results obtained when the numbers of degrees of freedom are enormous coincide sensibly with the general laws of thermodynamics, however interesting and significant this coincidence may be, we are still far from having explained the phenomena of nature with respect to these laws. For, as compared with the case of nature, the systems which we have considered are of an ideal simplicity. Although our only assumption is that we are considering conservative systems of a finite number of degrees of freedom, it would seem that this is assuming far too much, so far as the bodies of nature are concerned. The phenomena of radiant heat, which certainly should not be neglected in any complete system of thermodynamics, and the electrical phenomena associated with the combination of atoms, seem to show that the hypothesis of a finite number of degrees of freedom is inadequate for the explanation of the properties of bodies".* Gibbs søgte ikke at give en mekanisk forklaring på varme, men begrænsede sig til at demonstrere, at en sådan forklaring kan være mulig.

Gibbs modtog mange hædersbevisninger fra udenlandske videnskabelige selskaber, således i 1901 Copley medaljen fra *Royal Society of London* for at være *"the first to apply the second law of thermodynamics to the exhaustive discussion of the relation between chemical, electrical, and thermal energy and capacity for external work, using statistical models".* Også forskere som Maxwell, Boltzmann og Clausius har bidraget til at grundlægge statistisk mekanik.

Gibbs giftede sig aldrig. Han boede i det hjem, som han havde arvet fra sine forældre, sammen med en søster og hendes ægtefælle, der var bibliotekar ved *Yale University*. Hans koncentration om videnskab gjorde, at han var ret uinteresseret i sociale kontakter. På den anden side var han i sin kontakt med andre meget venlig uden ønske om at fremhæve sig selv. En ægte gentleman. Han kunne mødes på sin daglige spadseretur i *Yale Campus* og ville nok helst være uforstyrret. Gibbs døde i 1903 og ligger begravet i *Grove Street Cemetery* i New Haven.

Den irske kemiker **Frederick George Donnan** er mest kendt for sit arbejde med ligevægt over membraner, der beskriver iontransport i celler og betegnes *Donnan ligevægt*. Han var forsker ved *University College* i London.

Donnan fødtes i 1870 i Columbo på Ceylon (i nutiden Sri Lanka) som søn af en irsk købmand, men han tilbragte det meste af sin barndom i Ulster i Irland. En ulykke i barndommen kostede ham synet på det ene øje. Han studerede først ved *Queens College* i Belfast og blev Bachelor of Arts i 1894 og derefter til PhD i 1896 under den tysk-lettiske kemiker Wilhelm Ostwald (1853-1932) ved universitetet i Leipzig. Dernæst fulgte forskning med den hollandske kemiker Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911). Donnan blev herefter forskningsstudent ved *University College* i London og fra 1901 ansat som forsker. Efter stillinger i Dublin og Liverpool vendte han i 1913 tilbage til *University College*, hvor han blev indtil sin pensionering. Han fungerede som chef for universitetsafdelingen fra 1928 til 1937.



Donnan i sit laboratorium

Under første verdenskrig var Donnan konsulent for *Ministry of Munitions* (ministeriet for ammunition), hvor han samarbejdede med den amerikanske ingeniør

Kenneth Bingham Quinan (1878-1948) på en fabrik oprettet i 1917 i den engelske by Billingham til fiksering af nitrogen (kvælstof) til ammoniak (NH_3) og videre til eksplosive nitroforbindelser, der skulle anvendes til produktion af ammunition. Fabrikken blev først færdigbygget efter krigen i 1920. *Brunner Mond Company* overtog fabrikken og omdannede den til produktion af gødningsstoffer (*soda ash* (natriumkarbonat)). I 1926 fusionerede *Brunner Mond Company* med tre andre kemiske selskaber og dannede *Imperial Chemical Industries* (ICI). Donnan fulgte begejstret denne udvikling og var efter krigen dybt involveret i udviklingen af fabrikken i Billingham. For sit arbejde under krigen modtog Donnan den høje orden *Knight Grand Cross of the Order of the British Empire* (GBE) i 1920 og tituleredes derefter Sir Donnan.

Donnans arbejde fra 1911 *'Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten'* (Z. für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 17, 572, 1911) om membranligevægt var vigtig for industrien (læder- og gelatineteknologi), men især for forståelsen af transport mellem levende celler og deres omgivelser. Donnan holdt ofte foredrag i såvel Europa som USA om denne såkaldte Donnan ligevægt, ofte betegnet *Gibbs-Donnan ligevægt*, der stadig er vigtig for forståelsen af iontransport i celler.

Gibbs-Donnan ligevægt er betegnelsen for opførslen af elektrisk ladede partikler nær en semipermeabel ('halvgennemtrængelig') membran, hvor partiklerne ikke fordeler sig ligeligt på de to sider af membranen. Den almindeligste grund er tilstedeværelse af f.eks. store, ladede partikler, der ikke kan passere membranen og som derfor forårsager en ulige fordelt elektrisk ladning. Eksempelvis kan store negative protein-anioner i blodplasma ikke passere kapillærvægge. Fordi små positive kationer (f.eks. natriumioner, Na^+) er tiltrukket af, men ikke bundet til, protein-anionerne, vil små anioner (f.eks. klorioner, Cl^-) lettere kunne passere kapillærvæggene i retning bort fra protein-anionerne end de små kationer med en 'skæv' fordeling til følge.

Umiddelbart før anden verdenskrig hjalp Donnan europæiske flygtninge, der ønskede at flygte fra nazisterne. Blandt dem han hjalp, var matematikeren Hermann Arthur Jahn (1907-1979) og fysikeren Edward Teller (1908-2003).

Donnan var i 1903 en af grundlæggerne af *Faraday Society* for studier i fysisk kemi og dets præsident fra 1924 til 1926. Donnan giftede sig aldrig og han døde i 1956.

Teorien om at universet lider "varmedøden" er en direkte konsekvens af anden hovedsætning. Universet har opnået maksimal entropi. Varmedøden skulle indtræde, når alle energipotentialer i universet er blevet udlignet, og al materie vil være reduceret til en næsten energiløs gas med en temperatur lidt over det absolutte nulpunkt.

Men det påstås tillige, at det mørke stof, som udgør hovedparten af universet sørger for, at dette ikke sker, universet trækker sig ifølge denne teori sammen igen, og det hele skulle dermed begynd forfra. Har universet gennemgået en række cycli af denne karakter?