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

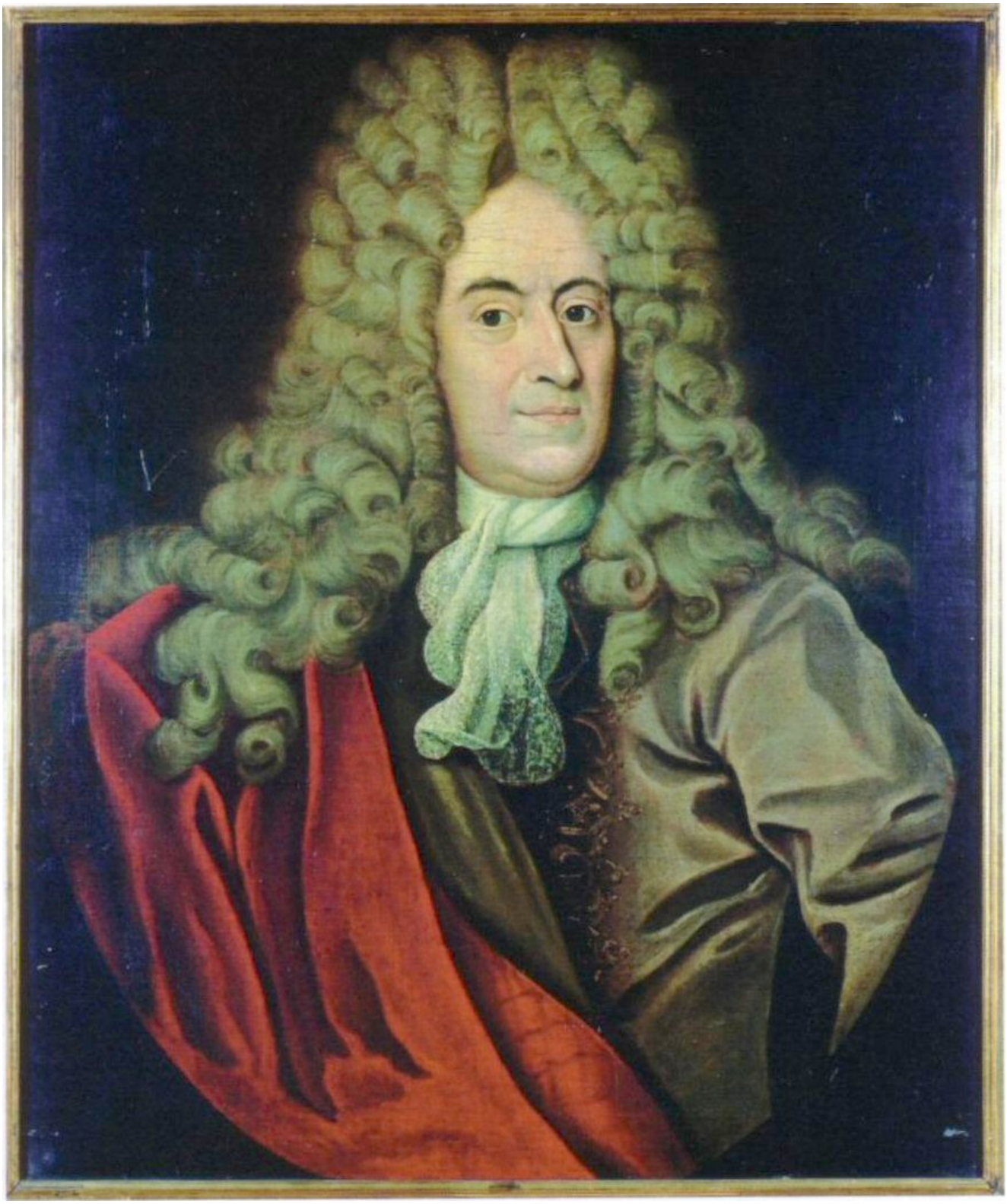
Som sponsor i biblioteket opnår du en række fordele. Læs mere om fordele og sponsorat her: https://slaegtsbibliotek.dk/sponsorat

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 2015

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@vejrmolle.dk

Redaktør:
Jørgen Lyngbye
jin@c.dk

Teknisk redaktør:
Steen Lærke
Steen@SteenLaerke.dk

Meddelelser i løssalg: 75 kr. inkl. porto.

Redaktionen af dette nummer er sluttet
den 6. september 2015

ISSN: 1604 - 9322

Meddelelser

fra

Ole Rømers Venner

Det Danske Rømer Selskab

23. årgang 2015

Redaktion 4

James Clerk Maxwell 5
Jørgen Lyngbye

Josiah Williard Gibbs 16
Jørgen Lyngbye

Forside: Ole Rømer

Meddelelser 2015

Meddelelser fra Ole Rømers Venner handler i år om termodynamikkens udvikling fra slutningen af 17 hundrede tallet til et godt stykke ind i 19 hundrede tallet og de mange fysikere, der forskede i den klassiske termodynamik.

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.

Ole Henningsen, ansvh. redaktør

James Clerk Maxwell

Af Jørgen Lyngbye

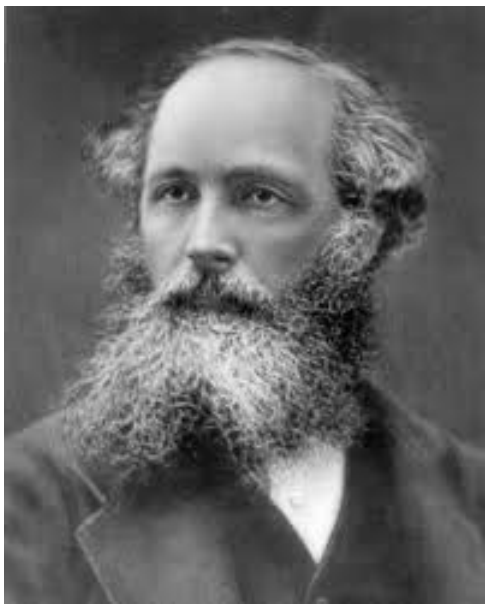
Den største teoretiske fysiker i det 19. århundrede var utvivlsomt **James Clerk Maxwell.** Han var grundlæggeren af den moderne teori om elektricitet og desuden en yderst vigtig aktør med hensyn til statistisk mekanik og termodynamik.

James Clerk Maxwell var skotte, født i Edinburgh i 1831. Ved fødslen bar han navnet James Clerk og han tilbragte sin barndom i den lille by Glenlair et stykke syd for Glasgow. Familien var jordejere og ret velhavende. Efter erhvervelsen af en større landejendom tog faren navnet 'Maxwell'. James Maxwells mor døde af mavekræft, da han var otte år gammel. Som barn var James videbegærlig og ikke så let at tilfredsstille med de givne svar. Hans venner var børn af bønder og hans sprog fik en kraftig skotsk accent, som han bevarede hele livet. Især efter morens død blev han nært knyttet til sin far og hans senere breve vidner om den store kærlighed og fortrolighed mellem de to. Da han var ti år blev han sendt til *Edinburgh Academy.* Her var den dygtigste elev dog ikke Maxwell men Lewis Campbell, der senere blev filolog og professor i græsk ved *University of St Andrews.* De var nære venner hele livet og Campbell skrev en biografi om Maxwell. I *Edinburgh Academy* var begyndelsen for Maxwell vanskelig på grund af hans accent og afvigende påklædning. Han var ret ensom, men efter nogen tid blev han fremragende i alle fag inklusive engelsk poesi. Allerede som 15-årig skrev han en artikel til Royal Society of Edinburgh om geometri af ovaler. Artiklen blev trykt.

Som 16-årig i 1847 blev Maxwell optaget på *Edinburgh University*, hvor han studerede matematik, fysik og filosofi. Professoren i fysik tillod ham at benytte laboratoriet, hvor Maxwell, der var manuelt dygtig med hensyn til apparatur, gjorde sine første forsøg. Tre år senere flyttede han til læreanstalten *Peterhouse* i Cambridge, der rummede en del skotske studenter. Da han kom ind på universitetet i Cambridge, var han fortrolig med engelsk litteratur og selv en god poet. Desuden havde han betydelige kundskaber i matematik og fysik. Han skrev nogle få artikler og hans evne til at finde løsninger på matematiske problemer blev bemærket. Hans hurtighed i konversation synes at indikere, at hans tankegang var kvikkere end hans tilhøreres.

I 1854 forberedte han sig på konkurrencen om '*tripos*', som er en skriftlig eksamination i matematik, der var vigtig for en fremtidig karriere. Maxwell vandt ikke, men blev nummer to. Til gengæld vandt han efterfølgende konkurrencen om *Smith's prize,* der var navnet på to priser uddelt hvert år til to forskerstuderende i teoretisk fysik, matematik og anvendt matematik på universitetet i Cambridge.

Efter *'tripos'* påbegyndte Maxwell selvstændige studier med hensyn til to emner, elektricitet og farveteori. Samtidig søgte han et stipendium ved *Trinity College* i Cambridge.



Maxwell havde en særegen arbejdsmetode. Han tænkte over et emneområde og skrev noget om det, derefter vendte han sig mod et andet emne måske for flere år, hvorefter han vendte tilbage til det første emne med ny og dybere indsigt. Nu og da kastede han sig over helt andre områder uden sammenhæng med hans hovedinteresser.

Studierne over farvesyn havde han allerede påbegyndt i Edinburgh. Newton havde undersøgt spektralfarverne og kombinationen til hvidt og Thomas Young (1773-1829) havde udpeget tre fundamentale farver. Maxwell brugte en roterende cirkulær plade med forskellige farver. Han udførte forskellige forsøg med normale personer for at studere deres øjnes (nethinders) følsomhed. En rødlig plet kunne ses i midten af synsfeltet, når en hvid flade iagttages af en normal person gennem et dikromatisk

filter, der fremsender rødt og blåt lys. Dette fænomen kaldes 'Maxwell's spot' og fortolkes som regel som et entopisk fænomen på grund af overvejende absorption af blåt lys i øjet. Et resultat af denne forskning var verdens første farvefoto i 1861. Maxwell fremviste det i *Royal Institution* under overværelse af Faraday. Billedet viser et skotskternet mønster fotograferet gennem røde, grønne og blå filtre og fremvist gennem de samme filtre. Maxwell benyttede glasplader med påsmurt collodion. Collodion er en sirupsagtig opløsning af pyroxylin ('nitrocellulose') i æter og alkohol. Pyroxylin kan fremstilles ved at behandle cellulose med salpetersyre.



Det har været vanskeligt at forstå, at Maxwells eksperiment lykkedes så godt. Grunden er, at collodionpladerne er fuldstændig ufølsomme for rødt. Men omkring 1960 fandt *Kodak Research Laboratories* ud af, at farverne benyttet af Maxwell også reflekterede ultraviolet lys, der havde passeret gennem hans røde filter. Kodak gentog Maxwells eksperiment med succes.

Det skal bemærkes, at det for ret nylig har vist sig, at den amerikanske baptistpræst Levi L. Hill allerede omkring 1850 har produceret de første farvebilleder. Han holdt imidlertid metoden hemmelig og blev tidligere af mange opfattet som en svindler. Hans farvefotografier er på sølvplader og det menes at han har udviklet en speciel kemisk proces til fremstillingen. Billederne findes nu på *Smithsonian's National Museum of American History.*



Et af Levi L. Hills billeder

I 1859 påviste Maxwell ved en forfinet analyseteknik, at planeten Saturns ringe ikke kunne bestå af faste legemer, men af løse materialer eller små partikler. I 1895 påviste James Edward Keeler (1857-1900) ved *Allegheny Observatory* i Pittsburgh med spektroskopiske studier, at Maxwells teori var korrekt. I Nutiden har satellitter gennemfløjet ringene uden problemer.

Maxwells mesterstykker er på to felter: Studierne af elektricitet og af gassernes kinetiske teori. Maxwell påbegyndte studiet af elektricitet i Cambridge i 1855. Det skete under indflydelse af Faraday samt hans kolleger i Cambridge William Thomson (1824-1907; senere Lord Kelvin) og George Gabriel Stokes (1819-1903). Thomsons arbejde var en matematisk inspiration for Maxwell.

Maxwells første store arbejde *'On Faraday's Lines of Force'* kom i 1856. Her fremsattes en teori om det elektriske og magnetiske felt baseret på analogi. Med analogi mente han en delvis lighed mellem lovene for de to videnskaber, som lader hver af dem belyse den anden. Med hensyn til elektricitet bemærker han den matematiske lighed mellem ligningerne for elektrisk potentiale og for varmeudbredelse i det stationære tilfælde. Videre peger han på analogier med hydrodynamik. Endelig introduceres fire vektorer **E** og **H**, der er kræfter og **B** og **I,** der er strømtæthed ('*fluxes'*) som resultat af kræfterne samt deres indbyrdes forhold og deres matematiske udtryk (ligninger). Senere diskuterer han 'electronic state' for

at forklare elektromagnetisme og forbinder det med en ny vektor **A** (potentiale). Der etableres en matematisk sammenhæng mellem **A** og **B** og **E** (**B** = curl **A** og **E** = – δ**A**/δt).

I 1861 prøvede Maxwell at udtænke et medium, der ville opføre sig elastisk på en sådan måde, at det kunne gengive elektromagnetiske kræfter. Det var ment som en hjælp til forestillingsevnen. Hans model viste elektriske partikler og hvirvelstrømme i æteren. Ud fra modellen pegede Maxwell på to afgørende konsekvenser, dvs. at den sædvanlige elektriske strøm må forstærkes med en størrelse proportional med *d***E**/*d*t, som han tolker som *'general displacement of the electricity'* og at mediet (æteren) opretholder tværgående vibrationer, der bevæger sig fremad med en hastighed *c*, som kan beregnes ud fra de elektriske love. Han påpeger, at hastigheden af de tværgående bølger i det hypotetiske medium svarer nøjagtigt til lysets hastighed, så man må konkludere, at lys bestå af tværgående bølger i det samme medium, som er grundlaget for elektriske og magnetiske fænomener. Hermed fremsattes den elektromagnetiske teori for lys for første gang.

I 1856 blev Maxwell professor i fysik i Skotland ved *Marischal College* i Aberdeen. I 1860 flyttede han til *King's College* i London efter at være blevet forbigået et par gange. Her blev han til 1865, hvorefter han trak sig tilbage til barndomsbyen Glenlair for at skrive en afhandling om elektricitet. Herefter fungerede han i flere år som eksaminator i Cambridge.

Maxwells andet store arbejde om elektricitet udkom, mens han var i London og det blev i 1864 efterfulgt af '*A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field'*. Æter-modellerne er nu forladt, men der er begyndelsen til en redegørelse for hensigten med beskrivelsen samt feltligningerne. Maxwells berømte ligninger (også kendt som Maxwells love), fremsat i 1865, er fire ligninger, som tilsammen danner basis for elektromagnetismen. De beskriver sammenhængen mellem elektriske og magnetiske felter, ladninger og elektrisk strøm. Maxwell var den første der samlede ligningerne til et hele og korrigerede Ampères lov. Samtidig postulerede han korrekt eksistensen af elektromagnetiske bølger, og at netop lys, varmestråling mv. er elektromagnetiske bølger.

Allerede i 1857 havde Faraday, der ikke var en matematiker af Maxwells kaliber, skrevet til Maxwell og opfordret ham til at beskrive sine resultater i et almindeligt sprog, så at sige oversætte dem fra de (matematiske) 'hieroglyffer'. Det må have gjort indtryk på Maxwell, idet han i begyndelsen af sin afhandling forklarede, hvad han ønskede at gøre med sin beskrivelse af det elektromagnetiske felt. Dernæst kom den matematiske udredning.

Maxwell skrev, at hans ligninger udtrykte:

1) Relationen mellem elektrisk fortrængning, egentlig ledning og total strøm sammensat af begge.
2) Relationen mellem de magnetiske kraftlinjer og induktionskoefficienterne for et kredsløb som allerede udledt fra lovene for induktion.
3) Relationen mellem strømstyrken og dens magnetiske virkninger i overensstemmelse med det elektromagnetiske målesystem.
4) Værdien af den elektromotoriske kraft i et objekt, der opstår ved bevægelse af objektet i feltet; ændringen af selve feltet og variationen af elektrisk potentiale (spænding) fra en del af feltet til en anden.
5) Relationen mellem elektrisk fortrængning og den elektromotoriske kraft, som forårsager den.
6) Relationen mellem en elektrisk strøm og den elektromotoriske kraft, som er årsag.
7) Relationen mellem mængden af fri elektricitet i ethvert punkt og den elektriske fortrængning i omgivelserne.
8) Relationen mellem stigningen eller faldet af fri elektricitet og de elektriske strømme i omgivelserne

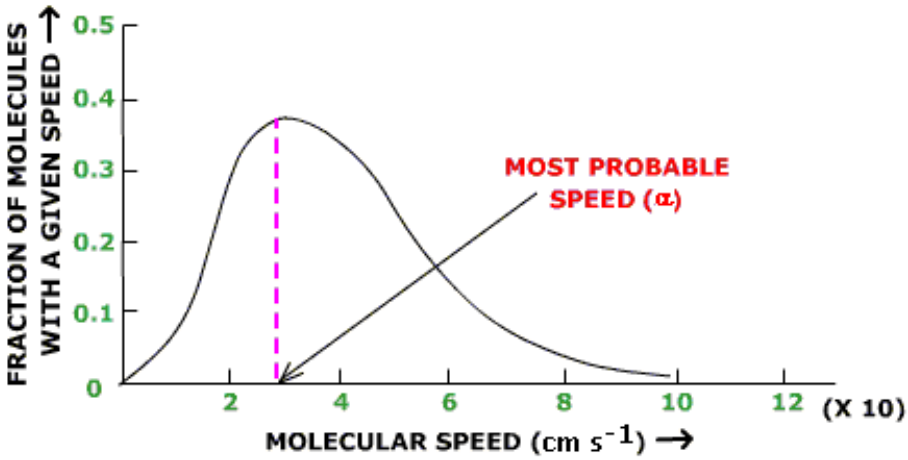
Der er faktisk i alt tyve ligninger, der omfatter tyve variable kvantiteter. Maxwell udtrykker så ved disse kvantiteter den indre energi af det elektromagnetiske felt som afhængigt partielt af dets magnetiske og partielt af dets elektriske polarisation i

ethvert punkt. Ud fra dette bestemmes den virkende mekaniske kraft for det første på en bevægelig leder, for det andet på en magnetpol og for det tredje på et elektrisk objekt.

I London deltog Maxwell sammen med andre videnskabsmænd i en komite med hensyn til bestemmelse af elektriske enheder, hovedsagelig enheden for modstand (ohm). Målingen skulle være absolut efterfulgt af sammenligning af enheden med en speciel kviksølvsøjle. Det var et vigtigt arbejde ønsket af den begyndende elektriske industri, f.eks. Siemens i Tyskland, og ansporet af ledende forskere og ingeniører. Senere blev en standard ohm indført ved en international kongres i Paris i 1881. Maxwell havde peget på, at der er to forskellige og uafhængige metoder til måling af elektriske kvantiteter med reference til alment gældende standarder for længde, tid og masse: den elektrostatiske metode grundet på tiltrækning eller frastødning mellem elektriske objekter og den elektromagnetiske metode grundet på tiltrækning eller frastødning mellem strømførende ledere.

Maxwells arbejde med elektricitet blev opsummeret i 1873 i en bog i to bind med titlen *Treatise on Electricity and Magnetism.* Den er vanskeligt tilgængelig, men spækket med værdifuld indsigt, der selv i nutiden er vejledende for forskere.

Maxwells anden store bedrift blev statistisk mekanik, inspireret af studiet af Saturns ringe. I en forelæsning i 1859 med titlen *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases* behandlede han som den første om hastighedsfordelingen blandt molekylerne i en gas. På kun to skrevne sider havde Maxwell løst dette fundamentale problem (se figur).



Dette var den første statistiske lov i fysikken. Det er bemærkelsesværdigt, at figuren er universel, idet den gælder for alle gasser og alle temperaturer, forudsat passende valg af abscisse og ordinat. Rudolf Clausius' (1822-1888) kinetiske teori fra 1857 baserede sig kun på middelværdier.

Med hensyn til sin kinetiske teori anvendte Maxwell flere kilder, foruden Clausius' termodynamik tillige Pierre-Simon Laplace' (1749-1827) og George Booles (1815-1864) sandsynlighedsteori samt tekster i statistik. I 1873 udtaler Maxwell i artiklen *'Molecules'*: *"We are told that an 'atom' is a material point, invested and surrounded by 'potential forces' and that when 'flying molecules' strike against a solid body in constant succession it causes what is called pressure of air and other gases".* Maxwell formulerede tillige et udtryk for viskositetskoefficienten for en gas. Hans vigtigste ide er, at et molekyle, der starter i et lag, vil til et andet lag transportere den kvantitet, eksempelvis energi eller momentum, der karakteriserer det første lag. Med hensyn til viskositet er den transporterede kvantitet momentum i en bestemt retning. Viskositeten er uafhængig af trykket, men vil afhænge af temperaturen. Maxwell og hans hustru udførte forsøg for at bekræfte teorien. De kunne bestemme *the mean free path,* der er den gennemsnitlige afstand mellem kollisioner for et gasmolekyle, til $5{,}6 \times 10^{-6}$ cm gældende for ilt, men den varierer afhængigt af gasarten. Det var meget vigtigt, fordi det gav en mulighed for at bestemme størrelsen og massen af et molekyle samt Avogadros tal. Avogadros tal er det antal atomer, som findes i 0,012 kg af isotopisk rent Carbon-12. Ved definition er det antallet af basale enheder (atomer eller molekyler), der indeholdes i et mol af et givet stof. Tallet er $6{,}0221415 \times 10^{23}$. Det er opkaldt efter den italienske kemiker Amadeo Avogadro (1776 - 1856).

I 1860 beregnede Maxwell, at den kinetiske energi associeret med hver frihedsgrad for et punktformet molekyle er uafhængig af massen, men hans beregning kunne ikke bekræftes eksperimentelt. En forklaring kom først med kvanteteorien. I 1865 udgav Maxwell en publikation med en forfinet version af sin kinetiske teori.

I 1871 generaliserede Ludwig Boltzmann (1844-1906) Maxwells resultat og formulerede Maxwell-Boltzmann fordelingen. Tillige blev den logaritmiske

sammenhæng mellem entropi og *probability* ('sandsynlighed') for første gang angivet af ham.

Maxwells dæmon er en figur i et tankeeksperiment af Maxwell. Dæmonen havde til formål at sætte spørgsmålstegn ved termodynamikkens 2. hovedsætning, der blandt andet siger, at hvis to stoffer af samme temperatur kommer i kontakt med hinanden og isoleres fra ydre påvirkning, vil der ikke kunne opstå en tilstand, hvor det ene stof får højere temperatur end det andet. Den siger tillige, at entropien aldrig falder. I tankeeksperimentet forestiller man sig et væsen (en dæmon), som har den egenskab, at den kan følge hvert molekyles bane. Det antages, at dæmonen sidder i et rum, der er delt i to med en skillevæg, hvor dæmonen har mulighed for at åbne og lukke for et hul i væggen, så kun de hurtige molekyler får lov til at passere væggen. Det betyder, at uden at udføre et arbejde (i fysisk forstand) vil dæmonen kunne sørge for, at temperaturen i den ene del af rummet stiger, og dermed vil dæmonen have brudt termodynamikkens 2. hovedsætning.

Dæmonen beskrives i 1871 i Maxwells *Theory of Heat* i et kort afsnit med titlen *"Limitation of the Second Law of Thermodynamics",* hvor han anfører, at i et system omsluttet af en beholder, som hverken tillader ændring i volumen eller passage af varme og i hvilken temperatur og tryk er ensartede er det *"impossible to produce any inequality of temperature or pressure without the expenditure of work"*. Maxwell skriver videre: *"If we conceive of a being whose faculties are so sharpened that he can follow every molecule in its course, such a being, whose attributes are as essentially finite as our own, would be able to do what is impossible to us. For we have seen that molecules in a vessel full of air at uniform temperature are moving with velocities by no means uniform, though the mean velocity of any great number of them, arbitrarily selected, is almost exactly uniform. Now let us suppose that such a vessel is divided into two portions, A and B, by a division in which there is a small hole, and that a being, who can see the individual molecules, opens and closes this hole, so as to allow only the swifter molecules to pass from A to B, and only the slower molecules to pass from B to A. He will thus, without expenditure of work, raise the temperature of B and lower that of A, in contradiction to the second law of thermodynamics."*

Det kan bemærkes, at betegnelsen 'dæmon' aldrig blev brugt af Maxwell, men blev indført af William Thomson i 1874 som en fodnote i artiklen *Kinetic Theory of the Dissipation of Energy.*

Berømte svar på, om en sådan dæmon ville kunne bryde termodynamikkens 2. hovedsætning, blev givet af ungarsk-amerikanske fysiker Leó Szilárd (1898-1964) i 1929 og af franske fysiker Léon Brillouin (1889-1969) i 1951. Szilárd påpegede, at Maxwells dæmon ville have brug for en metode til at måle hastigheden, og at opnåelsen af denne information ville betyde en stigning i entropi. Derfor ville termodynamikkens 2. hovedsætning være opfyldt i det isolerede system bestående af gas, beholder og dæmon. Szilárds indvending blev præciseret i 1982 på baggrund af IBM fysikeren Rolf Landauer (1927-1999), der i 1960 fandt ud af, at visse målinger ikke nødvendigvis vil bidrage til en stigning i entropien, hvis blot de er termodynamisk reversible. Dæmonen ville derimod være nødt til at huske på målingerne, men fordi dæmonen ville løbe tør for hukommelse på et tidspunkt, ville den skulle slette sin viden. Denne sletning af viden ville bidrage til en stigning i entropien.

Léon Brillouin uddrev Maxwells dæmon ved at vise, at den for at virke korrekt behøvede information om molekylernes position og hastigheder. Følgelig kunne dæmonen i et isoleret, isokorisk (med konstant volumen) system kun se sort legeme stråling og derfor ikke betjene lemmen i hullet. Situationen kan ændres ved at lade stråling ude fra trænge ind i systemet, så dæmonen kan 'se' molekylerne. Derfor vil dæmonen for at arbejde have behov for en ydre energikilde. For at få den nødvendige information vil dæmonen altså i overensstemmelse med termodynamikkens 2. hovedsætning forbruge mere negativ entropi end den vil danne ved at betjene lemmen.

Et sort legeme er i fysikken et legeme, der absorberer al den elektromagnetiske stråling, som det rammes af. En lille åbning ind til et hulrum med sortmalet inderside vil med stor tilnærmelse repræsentere et sort legeme, fordi stråling, der rammer hullet, har meget lille sandsynlighed for igen at forlade hulrummet. Et eksempel er pupillen i menneskets øje. Bølgelængdefordelingen for den stråling, der udsendes fra et sort legeme, afhænger af legemets temperatur.

Som omtalt havde Maxwell været i Glenlair siden 1865. I 1870 modtog Cambridge University en stor pengegave fra rektoren for universitetet *the Duke of Devonshire* til oprettelse af et fysiklaboratorium og et Cavendish professorat til eksperimentel fysik. Maxwell blev valgt til professoratet i 1871 og blev dermed den første i den berømte serie af Cavendish professorer, der senere omfattede bl.a. J. J. Thomson (elektronens opdager) og Ernest Rutherford (atomkernens opdager).

Maxwells undervisning i Aberdeen er beskrevet som ekstra god for de bedste elever, men vanskeligt forståelig for de middelmådige, som var de fleste. Maxwell fortalte selv, at han havde en lille klasse med et dårligt ry for dumhed. I Cambridge efter 1866 var der bedre elever. En af dem udtalte, at Maxwell havde et fast greb om det væsentlige og kunne formulere store matematiske begreber. Hans lektioner havde stor interesse og charme. Han kom med spøgefulde og uventede digressioner og satiriske bemærkninger, ikke sjældent med en litterær eller poetisk hentydning.

Efter flytningen til Aberdeen mødte Maxwell sin kommende hustru Katherine Mary Dewar. Ægteskabet var barnløst, men hustruen hjalp ham med nogle af hans forsøg. Hans breve til hende var præget af hans dybe religiøsitet og indeholder bl.a. udførlige citater fra Bibelen. Hustruen var senere alvorligt syg i længere perioder, men blev trofast passet af Maxwell. I 1879 fik Maxwell alvorlige symptomer på en mavelidelse af lignende karakter, som havde været årsagen til hans mors død. Han døde få måneder senere 48 år gammel.

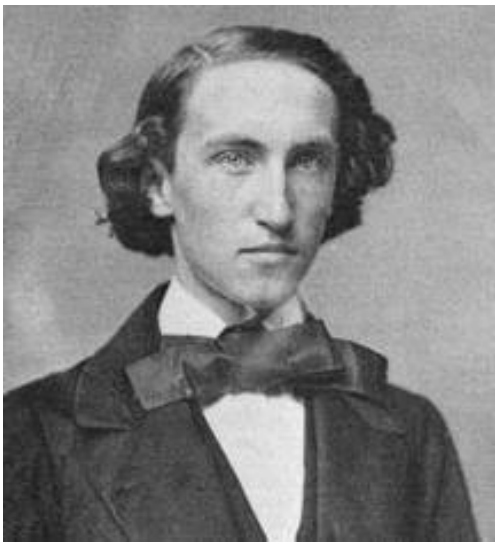
Maxwell gav også bidrag til adskillelige andre områder af fysik. Han var en af de mest geniale fysikere nogensinde og hans publikationer studeres stadig i nutiden som inspiration til ny forskning. På grund af hans tilbagetrukne væsen og hans vanskeligt forståelige teorier, var hans genialitet knap gået op for samtiden i fuldt omfang.

Josiah Williard Gibbs

Af Jørgen Lyngbye

Gibbs var den første store amerikanske fysiker efter Franklin. Han var især *termodynamiker.* Han blev født 11. februar 1839 i New Haven som det fjerde barn og eneste søn i en lærd familie tilknyttet Yale Universitetet. Hans forældre døde tidligt, og hans søskende tog sig af ham. Han døde som ungkarl i New Haven 28. april 1903.

Han er blevet kaldt den største amerikanske fysiker nogensinde. Blandt hans hovedværker er *'A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substance by Means of Surfaces'* fra 1873, og *'On the Equilibrium of Heterogeneous Substance'* fra 1876-1877. [1)]



Gibbs var den der måske mere end nogen anden i sin tid forbandt teoretisk fysik med kemi. Hans arbejde med varmelære og statistisk mekanik ændrede en stor del af den fysiske kemi fra at være empirisk naturindsigt til en deduktiv videnskab. Hans arbejde forblev i samtiden stort set upåskønnet i USA, mens flere europæiske forskere, som f.eks. Maxwell, tidligt indså hans betydning. Gibbs påviste, at det er muligt at beregne kemiske reaktioners ligevægt ud fra andre termodynamiske data, og at man omvendt kan beregne et stofs termodynamiske egenskaber ud fra oplysninger om atomernes og molekylernes egenskaber. Hans metoder blev udviklet før kvantemekanikken, men har senere vist sig at være så generelle, at de også er gyldige for denne. [2)]

Abraham Pais kaldte Gibbs for vismanden fra Yale, [3)] hvor Gibbs arbejdede hele sit liv.

Niels Bohr nærede den dybeste beundring for Gibbs' bog *'Elementary principles in statistical mechanics developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics',* der udkom første gang i 1902. Måske har Niels Blædel ret, når han fremhæver, at Bohrs tænkemåde *"nærmest var legemliggjort i skikkelser som Faraday og Gibbs"* .[4] Det forstår man måske, når man ser nærmere på Gibbs' egne formulering: *"Termodynamikkens Love, som er empirisk fastlagt, udtrykker den tilnærmelsesvise og sandsynlige opførsel for et system af et stort antal partikler - eller mere præcist: De udtrykker de mekaniske love for sådanne systemer, som de fremstår for den betragter, som ikke har et så fint afstemt perceptionsapparat, der giver mulighed for at fremlede de mange muligheder, som er tilstedt den enkelte partikel, og som ikke kan gentage eksperimenterne så mange gange, at man kan opnå mere end de sandsynlige resultater".* [5]

Gibbs' introduktion til ensembler, store antal eksemplarer af det samme atomsystem, var noget centralt. De atomare bevægelser i de enkelte eksemplarer er ikke nødvendigvis identiske på et givet øjeblik, men alle eksemplarer har enten samme totale energi og partikelantal (et mikrokanonisk ensemble) eller kun det samme antal partikler (et kanonisk ensemble) eller også varierer antallet af partikler (et grandkanonisk ensemble).

Gibbs selv erkendte i forordet til sin bog, at de første to typer ensembler *"måske forekommer første gang"* i en artikel fra 1871 af Boltzmann med den umulige titel *'Relation mellem adfærdslovene for polyatomare gasmolekyler og Jacobis princip om den sidste multiplikator'*. Det grandkanoniske ensemble var Gibbs' egen opfindelse. Men Gibbs må givetvis have læst Boltzmann. Boltzmann læste selv Gibbs, da introduktionen til Bind 2 af hans Gasteori begynder med et citat fra en artikel af Gibbs fra 1875. De to mænd havde øjensynlig stor respekt for hinandens fundamentale og uafhængige bidrag. [6]

Gibbs var som det ses især *termodynamiker* og udviklede Sadi Carnots varmeteori som fundamental størrelse i termodynamikken for systemer i ligevægt. Han fastlagde, sammen med bl.a. den tyske fysiker Clausius, termodynamikkens endelige form i termer af makroskopiske størrelser: Entropi, energi, tryk, volumen, temperatur etc. og fremlagde geometriske figurer, hvor kurverne beskrev ligevægtstilstande givet ved

sammenhørende værdier af disse størrelser.

Senere kædede han, som anført, denne beskrivelse sammen med et statistisk system af *ensembler* af mekaniske systemer, der kun adskiller sig 'mikroskopisk' fra hinanden. Det har fået nogle fysikere til at sige, at de kunne forstå, hvordan Boltzmann kunne bruge statistik på en samling af molekyler, men ikke, hvordan Gibbs kunne bruge den på en symaskine! Denne 'vittighed' henviste til Willcox & Gibbs symaskinefabrik. Men det *er* altså ikke en symaskine, Gibbs vil tale om, men et ensemble af 'symaskiner', eller især et ensemble eller en gruppe af systemer af mange molekyler i et bestemt volumen. Med rette har man sagt, at Gibbs med stort held anvendte samtidens viden om atomernes og molekylernes statistiske egenskaber til at beregne de kemiske stoffers termodynamiske egenskaber. [7)]

Det kunne være rimeligt at berøre nogle af de lovmæssigheder, som Gibbs sammen med andre senere blev kendt for. Her skal vi kort gøre rede for nogle af disse regler eller ligninger, for hvad er Gibbs-Dalton reglen? Hvad går Gibbs-Duhem Ligningen ud på? Og hvad med Gibbs-Helmholtz Ligningen? Vi bliver simpelthen tvunget til at se nøjere på tingene.

Det er allerede slået fast, at 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 vektoranalyse. Han var utvivlsomt en af de største videnskabsmænd fra den nye verden.

Gibbs var den eneste søn og det fjerde af fem børn af Josiah Willard Gibbs (1790-1861), der var professor i religionsvidenskab ved *Yale Divinity School* fra 1824 til 1861. Faderen var kendt for sin omfattende viden, usædvanlige beskedenhed og for den grundighed, der karakteriserede hans publicerede arbejder. Gibbs familien kom oprindelig fra Warwickshire i England, men flyttede til Boston i 1658.



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.

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

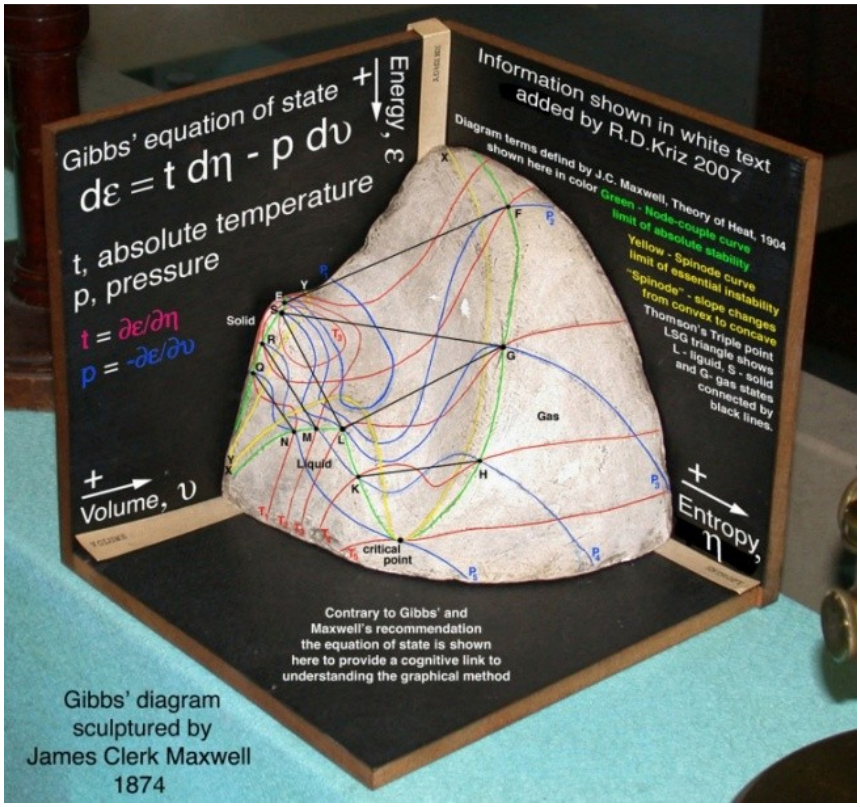
betragtes som hans vigtigste bidrag til fysik og termodynamik og utvivlsomt er blandt de største naturvidenskabelige bedrifter i det 19. århundrede. En tredje afrundende artikel fulgte kort efter.

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 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 William Thomson (Lord Kelvin; 1824-1907) havde udvidet volumen-tryk diagrammet med temperaturen som den tredje koordinat, der kunne anvendes til simple formål, men som er mindre brugbart 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 førstnævnte 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.



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 ved 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 var at indføre masserne af bestanddelene i den heterogene substans som variable i den fundamentale differentialligning. Energiens differentialkoefficienter med hensyn til disse masser påvistes at indgå i betingelserne for ligevægt på en måde helt analog med tryk og temperatur. Disse koefficienter betegnedes potentialer. I den analytiske proces benyttedes 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. den ovenfor nævnte Gibbs' faseregel (*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 den hollandske kemiker Jacobus Henricus 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. Den første Nobelpris i kemi tildeltes van't Hoff i 1901. 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 bemærkede 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.

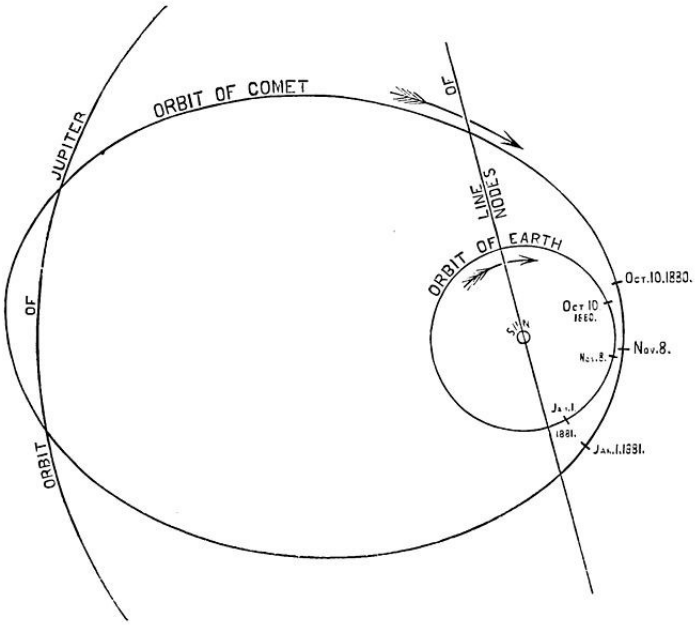
Til studenterne udgav Gibbs i 1881 og 1884 skrifter med beskrivelse af den vektoranalyse, som han havde udviklet. I udviklingen af sit system havde han studeret Grassmanns *Ausdehnungslehre* og mere generelt multipel algebra, som

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 Textbook 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 ligning, 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. Swifts komet opdagedes i 1880 af amerikaneren Lewis Swift, men var vanskelig at observere, fordi den kun lyste svagt. Den viste sig identisk med den såkaldte komet III, der havde vist sig i 1869. Astronomerne fandt 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).



Skitse af banen for Swifts komet

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 den såkaldte æter 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"*.

Flux (latin: fluxus, 'strømning') er et mål for, hvor meget af en given størrelse eller substans, der strømmer gennem en flade. Begrebet flux anvendes bl.a. i fysikken til at karakterisere magnetiske og elektriske felter (magnetisk henholdsvis elektrisk flux) samt væskestrømning.

Dielektrika er en fælles betegnelse for materialer, som ikke leder elektrisk strøm (isolatorer). Glas, gummi og forskellige arter plast er eksempler på faste dielektrika, men også mange væsker og gasser er dielektrika. I dielektrika er alle elektroner fast bundet til deres atom eller molekyle med tilnærmet elastiske kræfter (modsat ledere). De bundne ladninger reducerer den elektriske feltstyrke inde i dielektrika. En elektrisk pladekondensator fyldt med et dielektrikum kan derfor, ved given spænding, oplagre mere ladning end den samme kondensator fyldt med luft (det vil egentlig sige vakuum). Dens kapacitans er forøget med en faktor betegnet ε_r, der kaldes dielektrikumets dielektricitetskonstant (i nutiden ofte betegnet den relative permittivitet). Kapacitans er evnen til at oplagre elektrisk ladning ved en påtrykt ydre spænding.

Den amerikanske fysiker 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 således: 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 én '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 var blevet understreget af Maxwell, hvilket Gibbs var enig i. For Gibbs var det ekstremt vigtigt, at principper og processer for statistisk mekanik hvilede 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 kunne 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.

Trods sin originalitet stod Gibbs ikke på bar grund ved sin start, og andre fulgte ham

tæt og bidrog til at fremme de projekter, som han stod for. En af dem var den irske kemiker, Frederick George Donnan, der 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 Ph.D. i 1896 under den tysk-lettiske kemiker Wilhelm Ostwald (1853-1932) ved universitetet i Leipzig. Dernæst fulgte forskning med den hollandske kemiker van't Hoff (1852-1911), se ovenfor under Gibbs.

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.

Under første verdenskrig (1914-1918) 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'* (i: Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 17, 572, 1911), om membranligevægt var vigtig for industrien (f.eks. 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 semi-permeabel ('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.

Referencer:

1 J.G. Crowton i: The New Encyclopædia Britannica (15th edition), Micropædia vol. 8 p. 155f

2 Thor A. Bak i DE bd.7 p. 422f

3 Pais, Abramham: Niels Bohr og hans tid i fysik, filosofi og samfund. Spektrum 1994, p. 68

4 Blædel, Niels: Harmoni og Enhed. Niels Bohr. En biografi. 1985, p. 134

5 Gibbs, Josiah Willard: Elementary Principles in Statistical Mechanics. 1902, Preface p. VIII.

6 Pais, Abramham: Niels Bohr og hans tid i fysik, filosofi og samfund. Spektrum 1994, p. 464

7 Nathan, Ove og Smith, Henrik: Den harmoniske begejstring. Fysikkens natur - naturen fysik. Nordisk Forlag 1999, p. 78

