

Den gravito-termiske effekt

Af John Niclasen, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet

Josef Loschmidts teori om den gravito-termiske effekt og relationen til Maxwell og Boltzmann belyses. Det påpeges, at Venus muligvis er den empiriske test af dette stridsspørgsmål. Eksperimenter af R.W. Gräff beskrives, og til slut gives et forslag til et eksperiment, der kan udføres i laboratoriet med henblik på at måle den eventuelle effekt.

Loschmidt, Boltzmann og Maxwell

Josef Loschmidt var en østrigsk fysiker og kemiker og blandt det 19. århundredes betydningsfulde videnskabsmænd. Loschmidt blev født d. 15. marts 1821 i en lille by nær Karlsbad i det nuværende Tjekkiet. Han viste i en ung alder akademiske evner og blev af sine forældre, på foranledning af en lokal præst, sendt til Prag for at studere filosofi og matematik.

Som 20-årig flyttede den unge Loschmidt til Wien for at studere på Polyteknisk Institut og universitetet. I 1846 afsluttede han sine studier med, hvad der svarer til en bachelor i fysik og kemi, men formåede i første omgang ikke at få en akademisk stilling. I ti år arbejdede han på en papirfabrik og startede en virksomhed nær Wien med det formål at fremstille salpeter. Forretningen gik dårligt og i 1856 blev Loschmidt i stedet gymnasielærer i Wien, hvor han underviste i kemi, fysik, aritmetik og regnskabsføring. På gymnasiet fik han adgang til sit eget laboratorium og fem år senere finansierede og publicerede han en lille bog, *Chemische Studien I*, som indeholdt hans første to videnskabelige artikler. Det var måske i en sen alder, som 40-årig, at have sine første videnskabelige udgivelser, men der skulle vise sig at komme mere fra Loschmidts hånd.

Den første 47-siders artikel med titlen *Constitutions-Formeln der Organischen Chemie in Graphischer Darstellung* indeholdt pionérarbejde udi at illustrere molekylers opbygning. Den anden og kortere artikel indeholdt Loschmidts beregning af, hvad der senere blev kendt som "Avogadros tal". I meget tysk litteratur er dette tal kendt som *Loschmidts tal* af denne grund. Idéen bag *Avogadros tal* stammer tilbage fra 1811, hvor Amedeo Avogadro foretog observationer, der pegede på, at sådan et tal eksisterer, men Avogadro var aldrig selv i stand til at bestemme tallets størrelse, bl.a. fordi man ikke vidste, hvor store (eller små) molekyler var.

Loschmidts undersøgelser i sit laboratorium på gymnasiet ledte ham til mange opdagelser og indsigt i molekylernes verden. Bestemmelsen af molekylers størrelse bragte ham anerkendelse, og i 1866 fik Loschmidt på foranledning af Josef Stefan en stilling på universitetet i Wien. I 1870 publicerede Loschmidt de mest præcise målinger af *interdiffusion* af to gasser. James Clerk Maxwell, på daværende tidspunkt bosiddende i Skotland, benyttede Loschmidts data til at beregne den molekylære diameter for forskellige gasser. Loschmidt avancerede hurtigt på universitetet og blev professor i 1872. Blandt Loschmidts elever og senere kollegaer var Ludwig Boltzmann, og de to blev nære venner.



Figur 1. Venstre: Portræt af den østrigske fysiker og kemiker, Johann Josef Loschmidt, udført af August Steininger. Højre øverst: Ludwig Boltzmann fotograferet i 1902 (Universitetet i Frankfurt). Ludwig Boltzmann havde bl.a. Josef Loschmidt som underviser. Højre nederst: James Clerk Maxwell. Gravering udført af G.J. Stodart efter et fotografi af Fergus af Greenock.

Den gravito-termiske effekt

I 1860 havde Maxwell udviklet sin teori om kinetisk energi og forbindelsen til fordelingen af molekylers hastigheder i gasser [1]. Boltzmann benyttede Maxwells teori til at forsøge at udlede termodynamikkens 2. lov om maksimering af entropien. Disse forsøg af Boltzmann mødte kritik af Loschmidt, som bl.a. beskrev et "reversibilitetsparadoks". Kritikken var konstruktiv, og den ledte Boltzmann til at udvikle den statistiske fysik.

I disse meningsudvekslinger frem og tilbage introducerede Loschmidt på et tidspunkt problemet med faste stoffer og gassers opførsel i et tyngdefelt. (Loschmidts første indvendinger var for faste stoffer, men det kan udvides til at omfatte gasser og væsker.) I en samling artikler fra 1876, som tager højde for tyngdefelter, argumenterer Loschmidt for, at temperaturen af gassen vil afhænge af højden med stigende temperatur nedefter, selvom man forudsætter vertikal termodynamisk ligevægt i et uniformt tyngdefelt [2].

Maxwell og Boltzmann er uenige med Loschmidt og argumenterer, at selvom den molekylære hastighedsfordeling vil afhænge af højden i en cylinder af gas, vil den termodynamiske ligevægt med tilhørende ligevægtsfordeling betyde samme uniforme temperatur hele vejen op gennem søjlen af gas.

Så her står forskellen i opfattelsen af den fysiske virkelighed med Loschmidt på den ene side, der argumenterer for en temperaturgradient vertikalt i en søjle af

gas, og Maxwell og Boltzmann på den anden side, der argumenterer for én og samme temperatur overalt i gassen uafhængigt af højden, når termodynamisk ligevægt er indtruffet. Vi ved, at Maxwell og Boltzmanns model virker lokalt, men er Loschmidts model nødvendig på stor skala?

I en søjle af gas i et tyngdefelt må trykket stige nedefter, fordi hvert lag af gas skal bære vægten af gassen ovenover. Trykket p er således en aftagende funktion af højden z , og dette krav om *hydrostatisk ligevægt* fører til, at trykgradienten må være

$$\frac{dp}{dz} = -g\rho, \quad (1)$$

hvor g er tyngdeaccelerationen og ρ er gassens massefylde. Her står vi nu med to ubekendte funktioner af højden: trykket $p(z)$ og tætheden $\rho(z)$. Tætheden er forbundet med rumfanget, og gennem gassens tilstandsligning, fx idealgasligningen, kan vi finde temperaturen $T(z)$. Dermed er der imidlertid stadig to ubekendte funktioner, $T(z)$ og enten $p(z)$ eller $\rho(z)$. Maxwell og Boltzmann mente, at termisk ligevægt betød udjævning af alle temperaturforskelle, altså $T(z) = \text{konstant}$; men Loschmidt så en anden mulighed.

Bl.a. indenfor meteorologien opererer man med begrebet en *tøradiabat* (på engelsk *Dry Adiabatic Lapse Rate*, DALR). Ligningen for denne fremkommer ved at forlange, at atmosfæren skal være stabil overfor lodrette forskydninger. Da luft er en dårlig varmeleder vil sådanne forskydninger foregå uden varmeudveksling, altså *adiabatisk*. For en luftmasse, der gennemgår en adiabatisk ekspansion, altså faldende tæthed, vil der ske et temperaturfald. For en tør idealgas kan man ved hjælp af termodynamikkens første hovedsætning vise, at sammenhængen er

$$c_p dT = \frac{1}{\rho} dp, \quad (2)$$

hvor c_p er gassens specifikke varmekapacitet ved konstant tryk. Ved at kombinere ligningerne (1) og (2) finder man temperaturgradienten

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{c_p} \quad (3)$$

For Jordens atmosfære, dvs almindelig luft, giver formel (3) en gradient på -10 K/km, mens det målte gennemsnit er ca. -6 K/km. Afvigelsen skyldes atmosfærens indhold af vanddamp. Hvis Maxwell og Boltzmann havde ret, ville der fremkomme én og samme temperatur uafhængig af højden under termodynamisk ligevægt, og så ville resultatet være en *isoterm* atmosfære for en planet.

Venus

Hvis Loschmidts effekt eksisterer, bør man kunne måle en temperaturgradient med koldt øverst og varmt nederst i en planetatmosfære i ligevægt. Jo mere atmosfære der er desto højere vil temperaturen være nederst. Er Venus' atmosfære den empiriske test, der viser, at

Maxwell og Boltzmann tog fejl, og at Loschmidt havde en pointe?

Venus vejer lidt mindre end Jorden og har en atmosfære med ca. 94 gange så meget masse som Jordens. Venus har modsat Jorden et tæt skydække i omkring 50 km højde, hvor trykket er 1 atm (ca. 1 bar), hvorimod trykket er 92 bar nede ved den faste overflade [3].

Den flg. korte analyse af Venus bygger jeg bl.a. kvantitativt på data givet af NASA på deres webside, *Venus Fact Sheet* [4].

Der er vanskeligheder forbundet med at bestemme en planets albedo, der er et mål for mængden af tilbagekastet stråling (fra Solen). Denne usikkerhed har en direkte indflydelse på den beregnede effektive temperatur. Den angivne albedo for Venus har varieret mellem 0,75 og 0,90 i årene 2010-2016. Den nuværende angivne værdi er 0,77 og svarer til en effektiv temperatur for Venus på 227 K eller -46°C . Uanset hvilken effektiv temperatur, man bestemmer for Venus, så findes denne temperatur højt i atmosfæren på Venus. Nede ved den faste planetoverflade er temperaturen langt højere, og den er af landingsfartøjer målt til 737 K (464°C).

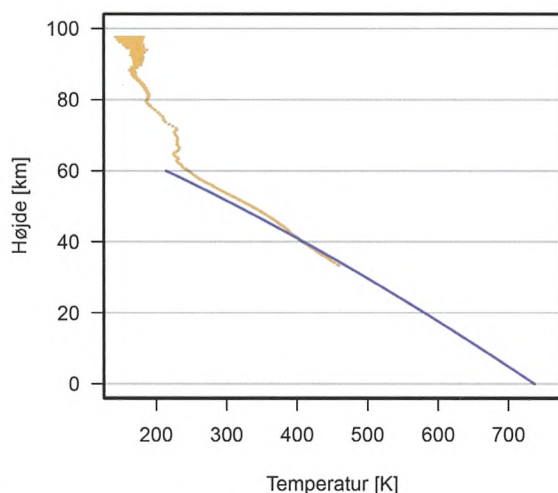
Interessant er også, at *diurnal temperaturvariationen* er angivet til ~ 0 for Venus. Dette er forskellen på minimum- og maksimum-temperaturer både på forskellige tidspunkter og forskellige lokationer på den faste overflade (under forudsætning af samme højde, dvs. samme tryk). Der er altså samme temperatur dag og nat, sommer og vinter, ved ækvator eller ved polerne på Venus. Vindhastigheder er desuden målt til 0,3-1,0 m/s, dvs. nærmest vindstille.

Alt dette tyder på en atmosfære i ligevægt eller tæt på ligevægt. Man kan sige, at Venus ikke har årstider og ikke har vind og vejr, som vi kender det fra Jorden. Det er umiddelbart bemærkelsesværdigt, når man samtidig ved, at Venus roterer meget langsomt. En venusdag varer knap 117 jorddage. Hvordan kan temperaturen nede nær den faste overflade være uændret, når man har 117 dage med sol efterfulgt af 117 dage med nat?

Svaret skal findes i, at Venus har et konstant tæt skydække højt i atmosfæren, at Venus er meget hvid, dvs. kaster det meste af Solens lys tilbage, og at meget lidt af Solens lys derfor når ned til den faste overflade. Venus er markant anderledes end de øvrige terrestriske planeter (Merkur, Jorden og Mars) ved, at den har så meget atmosfære. Der har ikke været liv på Venus til at suge en masse CO_2 ud af atmosfæren, som det er tilfældet på Jorden. Det kan måske hjælpe til at forstå Venus at se planeten som en *dværg gasplanet*, en *gasdværg*, da den har ligheder med *gasgiganterne* Jupiter og Saturn, og *isgiganterne* Uranus og Neptun. Ligesom Venus har de store ydre planeter også temperaturgradienter ned gennem deres atmosfærer, så der dybt nede i de tunge atmosfærer, hvor gassen overgår til andre tilstandsformer, menes at være temperaturer på tusindvis af grader.

I sommeren 2015 færdiggjorde jeg et valgfrit projekt på Niels Bohr Institutet, hvor jeg beregnede temperatur- og trykgradienten for atmosfæren på Venus kun ud fra den målte temperatur ved den faste overflade og antagelsen om, at *tøradiabaten* skulle gælde [5]. Jeg fandt

en meget tæt overensstemmelse (se figur 2) med data fra rummissionen Magellan, som i 1991 havde målt tryk og temperatur ned gennem atmosfæren fra kredsløb [6]. Temperaturgradienten på det blå stykke er knap 9 K/km, altså lidt større end for Jordens atmosfære.



Figur 2. Venusatmosfærens temperaturprofil kombineret af data målt med satellit (orange) og beregnet som en tøradiabat, ved hjælp af en *Lapse Rate Atmospheric Model* (blå).

Det tyder på, at Loschmidts effekt bestemmer temperaturgradienten i atmosfæren på Venus, men laboratorieforsøg under kontrollerede forhold er nødvendige for en endelig konklusion.

Gräffs eksperimenter

Her følger hovedpunkterne i beskrivelsen af eksperimenter beskrevet i "Challenges to the Second Law of Thermodynamics" afsnit "6.3.1 Gräff Experiments" [7].

Der er i nyere tid foretaget eksperimenter til at efterprøve Loschmidts indvendinger. R.W. Gräff har udført omkring 50 individuelle eksperimenter med formål at sætte kvantitative afgrænsninger på størrelsen af Loschmidts effekt. Laboratorier i hhv. Ithaca (USA) og Königsfeld (Tyskland) har simultant udført flere eksperimenter, som blev beskrevet i 2002 [8].

Eksperimenterne af Gräff blev udført både med faste stoffer (Pb, Fe), væsker (vand, olie, kulsyreholdige vandige opløsninger med opløste salte og organiske forbindelser) og gasser (luft, Xe, Ar) ved forskellige tryk ($10^{-4} - 10^5$ Torr¹). Forsøgene blev udført i opretstående cylindre (længde-/bredde-forhold på 5-10:1) med skalalængde på 0,15-0,5 meter. Temperaturen blev målt med termoelementer (0,005" diameter) sat i forskellige positioner inde i cylindrene og på ydersiden af det indlejrede varmeskjold. Fem termoelementer blev trukket vertikalt i serie for at danne en fem-benet forbindelse, hvor de øvre og nedre terminaler måler forskelle i temperaturer (snarere end målinger af absolutte temperaturer) over en højdeforskel på 10-20 cm. Målinger af forskelle i temperaturer blev valgt i et forsøg på at omgå måleusikkerheder forbundet med det benyttede udstyr, når man foretager absolutte temperaturmålinger,

og fordi forskelle i temperaturer er nok til at vise en effekt.

Spændingsforskelle blev målt med en nøjagtighed på $\pm 10^{-7}$ V svarende til $\pm \Delta T \simeq 3 \cdot 10^{-4}$ K, mens nøjagtigheden påstået af Gräff kun var $\Delta T = 2 \cdot 10^{-3}$ K. Type E termoelementer har en ANSI-nominel usikkerhed på $\pm 1\%$, hvilket vil sige at en måling af absolut temperatur på $T = 300$ K vil have en usikkerhed på $\pm \Delta T = 3$ K. Dette er over tusind gange værre end usikkerheden påstået af Gräff for temperaturforskelle – men det er uklart hvordan ANSI specifikationerne overføres til målinger af temperaturforskelle.

Fordi effekten beskrevet af Loschmidt er lille, involverede de umiddelbare vanskeligheder ved eksperimenterne termisk isolation, ensartethed og stabilitet.

Resultaterne af Gräffs eksperimenter underbygger eksistensen af Loschmidts gravito-termiske effekt i gasser og væsker, men er uden konklusion for faste stoffer, den fase af stoffet Loschmidts oprindelige forslag omtalte. De mest sofistikerede eksperimenter over lange tidsrum viste gennemsnitlige vertikale temperaturgradienter for henholdsvis luft og vand (koldt i toppen og varmt i bunden af søjlen) på:

$$\text{Luft: } \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{air/exp}} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ K/m}$$

$$\text{Vand: } \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{water/exp}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ K/m.}$$

De eksperimentelle resultater er kvalitativt i overensstemmelse med de teoretiske estimater af temperaturgradienter på:

$$\text{Luft: } \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{air/theory}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ K/m}$$

$$\text{Vand: } \left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{water/theory}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K/m.}$$

I en senere række vandige eksperimenter blev prøven fysisk vendt lodret top til bund op til ti gange på tidsskalaer af 6-36 timer. Temperaturgradienten blev observeret at genetablere sig mellem disse omvendinger.

En prøve med vand viste konstant negativ temperaturgradient, mens det ydre varmeskjold viste det modsatte. Den efterfølgende databehandling med at midle værdier undertrykte store variationer i data over korte tidsrum (signal/støj-forhold af størrelsen 1). Der blev ikke udført kontrolforsøg med prøverne holdt vandret eller ved mellemliggende vinkler i forhold til lodret.

Gennemsnitlige spændingsgradienter (temperaturgradienter) over lange tidsrum var umiskendelige, dog var signal/støj-forholdet for alle forsøg af størrelsen 1, hvilket rejser spørgsmålet hvorvidt de positive resultater var Loschmidts effekt eller en systematisk fejl. Til underbygning af effekten kan siges, at mens kernen af prøverne konstant viste negative temperaturgradienter (koldt øverst og varmt nederst), viste målinger på varmeskjoldet, der omgav prøverne, konstant positive temperaturgradienter af større værdi. Det er vanskeligt at forklare disse omvendte lodrette temperaturgradienter fra inderside til yderside af apparatet. Bortset fra Loschmidts effekt er der ikke blevet fremført nogen alternativ fysisk forklaring på disse resultater.

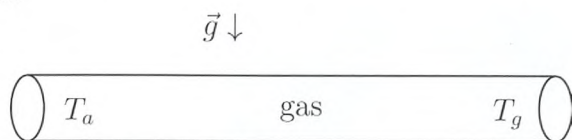
¹En Torr er $\frac{1}{760}$ atm, svarende til 1 mm kviksølv på et barometer.

Sammenfattende kan man sige, at Gräffs eksperimenter endnu ikke er entydigt afgørende, og deres teoretiske fundament bestrides af andre forskere. Alligevel er Gräffs eksperimenter de første til at teste og støtte Loschmidts effekt, den gravito-termiske effekt.

Forslag til eksperiment

Disse eksperimenter fortjener opmærksomhed, og det er oplagt at forsøge at gentage lignende eksperimenter i uafhængige laboratorier.

Man fylder en aflag beholder med gas. Det kan være almindelig luft eller en hvilket som helst anden gas såsom argon eller kuldioxid, hvor man så kan teste effekten med forskellige gasser, der giver forskellige temperaturgradienter, fordi gasserne har forskellige specifikke varmekapaciteter. Først placeres beholderen, der er godt isoleret fra omgivelserne, i horisontal position.

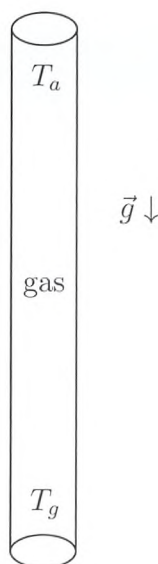


Figur 3. En horisontal beholder med gas.

Efter nogen tid vil gassen være i termodynamisk ligevægt, og der vil være samme temperatur overalt i gassen.

$$T_a = T_g \quad (4)$$

Nu roterer man forsigtigt beholderen 90 grader.



Figur 4. En vertikal beholder med gas.

Hvis *tøradiabaten* holder i et isoleret system, så vil der efter nogen tid, når systemet har opnået termodynamisk ligevægt i den nye position, opstå en temperaturgradient, så temperaturen øverst i røret er mindre end nederst.

$$T_a < T_g \quad (5)$$

I formel (5) og (6) er T_a temperaturen et sted i atmosfæren, og T_g temperaturen nær overfladen.

Til udfordringerne i sådanne forsøg hører at isolere gassen tilstrækkeligt fra omgivelserne. Beholderens

vægge skal være af et materiale, der ikke er en god varmeleder. Et tyndt plastmateriale er en mulighed. For bedre at kontrollere omgivelserne kunne røret placeres inde i et ydre rør. Man kunne holde en konstant temperatur mellem de to rør, så en eventuel temperaturgradient kun opstår i gassen i det indre rør. Hvis man måler en temperaturgradient, kunne røret vendes 180 grader for så at se, om temperaturgradienten genopstår.

Med moderne udstyr til præcis måling af temperatur (-forskelle) og nem tilgang til moderne materialer af høj kvalitet, bør der ikke være nogen stor økonomisk forhindring i vejen for at udføre sådanne eksperimenter. Disse eksperimenter burde kunne afgøre, om Loschmidt havde en pointe, eller om konsensus skabt af Maxwell og Boltzmann stadig står ved magt her 140 år senere.

Litteratur

- [1] Maxwell, J.C. (1860), Illustrations of the dynamical theory of gases. Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres, *Philosophical Magazine*, 4th series, **19**: 19-32. Maxwell, J.C. (1860), Illustrations of the dynamical theory of gases. Part II. On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another, *Philosophical Magazine*, 4th series, **20**: 21-37.
- [2] J. Loschmidt (1876), Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, *Math. Naturwiss. Kl.*, II. Abt. **73**, 128 (1876); *ibid.*, III. Abt. **75**, 267 (1877); *ibid.*, IV. Abt. **76**, 209 (1878).
- [3] Roger A. Freedman, William J. Kaufmann III, Universe, Seventh edition, New York (2005).
- [4] Venus Fact Sheet, <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/venusfact.html>
- [5] John Niclasen (2015), The Lapse Rate Atmospheric Model, https://www.researchgate.net/publication/306082807_The_Lapse_Rate_Atmospheric_Model
- [6] Jenkins, Jon M., Paul G. Steffes (1994), Radio Occultation Studies of the Venus Atmosphere with the Magellan Spacecraft, *ICARUS* **110**, 79-94.
- [7] Čápek, Vladislav og Sheehan, Daniel P. (2005), Challenges to the Second Law of Thermodynamics, Theory and Experiment, Netherlands.
- [8] Graeff, Roderich W. (2002), Measuring the Temperature Distribution in Gas Columns, *AIP Conference Proceedings*, 20 November 2002, Vol. **643**(1), pp.225-230.

John E. Niclasen har netop i sommeren 2016 forsvaret sit kandidatspeciale i astrofysik ved Niels Bohr Institutet. Hans interesseområder omhandler ud over astronomi også emner som gravitation, planetatmosfærer, Jordens geologiske og klimatiske historie og videnskabsteori, som han ser som en nødvendighed for at sætte den videnskabelige verden anno 2016 i perspektiv. Han har en baggrund indenfor informationsteknologi og arbejder bl.a. på at udvikle et nyt programmeringssprog, The World Programming Language, bl.a. rettet mod videnskaben.

