

Vznik a vývoj termodynamiky a statistické fyziky

Aleš Lacina, Přírodovědecká fakulta MU Brno

Vlastnosti předmětů okolního světa a jejich vzájemné souvislosti zajímaly člověka odnepaměti. Snaha o jejich pochopení přivedla záhy první vzdělance i k úvahám o možném vztahu mezi vnějšími projevy a vnitřní stavbou látek. Už čtyři sta let před naším letopočtem řecký filosof Demokritos z Abdery učil, že vše existující (země, voda, vzduch, oheň, rostliny, zvířata i lidské tělo) se skládá z droboučných, stejných neměnných částic – atomů (řecky atomos nedělitelný) – a všechny jevy a změny, probíhající ve světě, připisoval jejich pohybu. Pro správné hodnocení těchto představ – v obecné formulaci tak podobných představám dnešním – je třeba zdůraznit, že starověcí atomisté uvažovali čistě spekulativně a svoje vývody experimentálně netestovali. (Dokladem mlhavosti řady jejich myšlenkových konstrukcí může být například nijak nepodložený a blíže nevysvětlený Demokritův výrok, že „duše se skládá z malých, hladkých, kulatých atomů, podobných atomům ohně“.) Ani jejich pozdější následovníci nebyli dlouho s to postavit atomistickou koncepci na solidnější přírodovědecký základ. Vcelku lze říci, že až do začátku dvacátého století, kdy teprve byla existence atomů prokázána přímými experimenty, vycházelo toto pojetí hlavně ze snahy o redukci mnohotvárnosti a proměnlivosti světa na pohyb neměnných stavebních elementů s cílem popsat co nejvíce jevů jednotným způsobem.

Z přírodovědeckého hlediska stojí z pozdějších atomistických snah za zmínku první pokusy Boyleovy (1627–1691) a Newtonovy (1642–1727) interpretovat teplo jako vnitřní pohyb, které ovšem ještě nebyly ani náznakem konzistentní kinetické teorie. Skutečný pokrok v rozvíjení této koncepce znamenaly až práce Bernoulliovy a Lomonosovovy. Daniel Bernoulli (1700–1782) ztotožnil ve své *Hydrodynamice* (1738) vzduch s „pružnou kapalinou“, jejíž částice se „neobyčejně rychle pohybují v různých směrech“, a na základě tohoto modelu odvodil již dříve známý experimentálně objevený zákon Boyleův (1662)-Mariotteův (1676) ($p \cdot V = \text{konst.}$ pro zadané množství plynu a teplotu). Stanovil při tom i vztah mezi rychlostí pohybu částic a zahřátím plynu a vysvětlil tak zvyšování jeho pružnosti při zahřívání. O několik let později (1745–1747) vytváří Michail Lomonosov (1711–1765) – na základě hypotézy, že teplo je formou pohybu stavebních částic těles – víceméně důsledný mikroskopický popis, z něhož vyplynula celá řada jak kvalitativních, tak kvantitativních závěrů. Přestože Lomonosov spojoval – jak dneska víme, nesprávně – teplo pouze s rotačním a vibračním (nikoliv však translačním) pohybem částic, byl schopen vysvětlit například pružnost plynů a předpovědět i odchylky od Boyleova-Mariotteova zákona, způsobené konečnou velikostí molekul. (Dnes se tato odchylka popisuje korekcí b ve Van der Waalově rovnici.) Tyto pozoruhodné výsledky však nezískaly mezi současníky příliš velký ohlas a tak první krok směrem k molekulárně-kinetické teorii plynů upadl brzy v zapomenutí.

Po celé následující století byl při studiu tepelných jevů preferován především fenomenologický přístup, zpočátku reprezentovaný kalorickou teorií, která pohlížela na teplo jako na nevažitelnou substanci (tepelné fluidum). Tato představa o teple, jakožto nezničitelné a nestvořitelné kapalině, vznikla zcela přirozeně při úvahách o vyrovnávání teploty dvou těles, během něž jedno těleso přijímá totéž množství tepla, jaké druhé vydává. Díky její intuitivní přijatelnosti vírou v kalorickou teorii tepla příliš neotřásla ani známá – z dnešního hlediska velmi průkazná – pozorování Rumfordova (1798 – vyvíjení tepla při vrtání dělových hlavních), či pozdější pokusy Davyho (1799 – tání dvou kousků ledu, vyvolané jejich vzájemným třením). Vrcholem této koncepce, který ovšem platností svých obecných závěrů daleko přesáhl těsný rámeček jejich předpokladů o povaze tepla, je dílo Carnotovo.

Francouzský vojenský inženýr Sadi Nicola Leonard Carnot (1796–1832) vydal roku 1824 útlou knížku *Úvahy o hybné síle ohně a strojích vhodných k jejímu vyvolání*. Publikoval v ní výsledky své podrobné analýzy činnosti parního stroje – stroje, jehož „teorii se, přes pokroky dosažené v jeho konstrukci, velmi málo rozumělo“. Ve snaze vytvořit „úplnou teorii tepelných strojů“ Carnot hledal především odpověď na hodně diskutovanou otázku, jak a do jaké míry by mohla být tato zařízení zlepšena. Zjistil při tom, že vznik hybné síly není podmíněn jen samou existencí tepla, ale „jeho transportem z horkého tělesa na chladné“. Hybnou sílu tepla ve svých úvahách přirovnával k hybné síle vody: právě tak, jako pád jistého množství vody z určité výšky může konat práci otáčením vodního kola, aniž by se nějaká voda ztrácela, může – podle Carnota – přenos jistého množství tepla (které považoval v duchu kalorické teorie za neměnné fluidum) podél určitého teplotního rozdílu konat práci při expanzi a kompresi látky, aniž by se nějaké teplo ztrácelo. Na základě této představy pak detailním studiem kruhových procesů objevil cyklus, v němž se při přenosu zadaného množství tepla Q z teplé lázně do chladné získá maximum hybné síly W (Carnotův cyklus). Ukázal při tom, že tato extrémální vlastnost nalezeného cyklu nezávisí na fyzikální nebo chemické podstatě pracovní látky: „Hybná síla tepla nezávisí na činitelích, použitých k její realizaci; její množství je určeno pouze teplotami těles, mezi nimiž se nakonec přenos tepla uskutečňuje“. Dnes se toto tvrzení, označované jako Carnotův princip, zpravidla formuluje pomocí pojmu účinnosti: „Účinnost ideálního tepelného stroje (Carnotova stroje) nezávisí na pracovní látce, ale jen na teplotě ohříváče a chladiče“. Svými úvahami nad zcela konkrétním praktickým problémem, podloženými nesprávnou představou o zachování celkového množství tepla, tak Carnot dospěl k obecně platným závěrům, jež byly předznamenáním druhé věty termodynamické. (Výjimečnost Carnotova přínosu podtrhuje skutečnost, že to bylo ještě před zavedením pojmu energie a objevením zákona jejího zachování.)

Tyto výsledky záhy (nicméně až po předčasné Carnotově smrti, jenž se uznání své práce nedožil) rozpracoval francouzský technik, pracující na vývoji a konstrukci parních lokomotiv Benoit Paul Emile Clapeyron (1799–1864). Clapeyron objevil Carnotovu nepovšimnutou publikaci a převedl její – převážně slovní – formulace do matematického jazyka (1834). Carnotův cyklus při tom poprvé znázornil p - V diagramem, který doprovodil i příslušnými výpočty pro ideální plyn. Je zajímavé, že i když psal svoji práci v době, kdy kalorická teorie byla již do značné míry diskreditována, držel se důsledně fluidové představy o teple. Jeho formulace jsou v tomto směru dokonce mnohem jednoznačnější než opatrné a místy skeptické vyjadřování Carnotovo¹.

Nesmírný význam pro rodící se termodynamiku mělo zavedení pojmu energie a vyslovení myšlenky o jejím zachování. Tuto ideu, která postupně krystalizovala z Mayerových úvah (Julius Robert von Mayer, německý lékař, 1814–1878) (1842) a Jouleových pokusů (James Prescott Joule, anglický fyzik, 1818–1889) (1843) se vzájemnou přeměnou tepla a práce, ukazujících na jejich ekvivalenci, obecně formuloval roku 1847 německý fyzik a fyziolog Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821–1894).

V téže době (1848) skotský fyzik William Thomson (později lord Kelvin, 1824–1907) ukazuje, že Carnotovy závěry umožňují definovat teplotní stupnici, která je nezávislá na konkrétním termometrickém parametru a teploměru, a zavádí absolutní termodynamickou stupnici T. Thomson, jenž se s Carnotovou teorií seznámil nejprve prostřednictvím jejího Clapeyronova výkladu, zdůrazňujícího zachování celkového množství tepla (a, samozřejmě, vůbec nevěděl o nepublikovaných Carnotových úvahách, zmíněných v pozn. ¹), si zároveň velmi vážil

¹Historickou zajímavostí, svědčící o pronikavosti Carnotova ducha, je skutečnost, že roku 1878 – kdy byla podstata tepla již dávno objevena a široce uznána – byl nalezen v jeho pozůstalosti rukopis, v němž Carnot představu, že teplo je co do kvantity neměnnou substancí, opouští a uvádí bez odvození mechanický ekvivalent tepla, dokonce téměř přesně. Na vývoj termodynamiky ovšem tato stať už vliv neměla.

Jouleových měření, která, ovšem, prokazovala opak. Nebyl sice ochoten vzdát se kteréhokoli z obou zdánlivě protikladných výsledků, cestu k jejich smíření však zpočátku neviděl. Tuto potíž vyřešil roku 1850 německý fyzik Rudolf Emanuel Clausius (1822–1888), když ukázal, že s ekvivalencí tepla a práce není neslučitelný Carnotův princip sám, ale jen způsob, jímž k němu Carnot dospěl. Jako nový základ Carnotova principu Clausius vyslovil druhou větu termodynamickou, která vyjádřila obecnou tendenci tepla „vyrovnávat teplotní diference a proto tedy přecházet z teplejších těles na chladnější“. Zanedlouho (1851) dospěl, nezávisle na Clausiovi, ke svému vlastnímu vyjádření druhé věty termodynamické i Thomson.

Clausius věnoval velkou pozornost rovněž matematické formulaci základů termodynamiky. Je autorem pojmu vnitřní energie E , pomocí nějž vyjádřil roku 1850 první větu termodynamickou v dnešním tvaru

$$\partial Q = dE + \partial W$$

(teplo ∂Q dodané do systému se spotřebuje na zvýšení jeho vnitřní energie dE a práci ∂W vykonanou systémem). Roku 1865 pak zavedl na základě matematického rozboru obecného cyklického děje entropii S vztahem

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T}.$$

Především jeho zásluhou se termodynamika stala z mechanické teorie tepla silnou teoretickou disciplínou, aplikovatelnou nejen na mechanické a tepelné jevy, ale i na obecné makroskopické procesy.

Současně s metodou cyklů (zavedenou už Carnotem), jíž Clausius užíval, se rozvíjel i analytický způsob studia makroskopických jevů, který dosáhl svého vrcholu v pracích Josiaha Willarda Gibbse (1839–1903). Jeho metoda termodynamických potenciálů (1876–1878), poskytující nanejvýš kompaktní úplně obecný a vyčerpávající makroskopický popis libovolného makroskopického děje, je dovršením fenomenologické termodynamiky.

Úspěšnost fenomenologického přístupu vyvolala jednak oprávněné uspokojení, které vedlo u některých badatelů až ke snaze o jeho absolutizování, na druhé straně ovšem nutila fyziky hledat hlubší příčiny jeho univerzálnosti. Mezi nejradikálnější, a velmi vlivné, představitele první skupiny patřili například Ernst Mach (1838–1916) a zejména Wilhelm Ostwald (1853–1932), jehož nadšení zákonem zachování energie (první větou termodynamickou) šlo dokonce tak daleko, že jej učinil přímo středem „energetického“ světového názoru a snažil se z něj vyvodit všechny ostatní termodynamické zákony. Jeho stoupenci odmítali například druhou větu termodynamickou do té míry, že popírali rozdíl mezi vratnými a nevratnými procesy, a přechod tepla od teplejšího tělesa k chladnějšímu interpretovali jako přímou analogii pádu tělesa v gravitačním poli.

Vůdčí ideou druhého směru byla atomistická koncepce. Jejím opětnému vzkříšení předcházely vývody anglického chemika Johna Daltona (1766–1844), že atomy chemického prvku, a stejně tak i molekuly nějaké sloučeniny, jsou všechny shodné a pravidlo, vyslovené Amadeem Avogadrem (1776–1856), že ideální plyny obsahují v jednotce objemu při stejné teplotě a stejném tlaku stejný počet molekul. Z fyziků začal mikroskopické pojetí znovu rozvíjet nejprve Rudolf Clausius. V článku *O povaze pohybu, který nazýváme teplem* (1857) sice zdůrazňuje, že jeho předcházející termodynamické výzkumy jsou zcela obecné a nevyžadují žádnou konkrétní představu o povaze tepla, na druhé straně však přiznává, že si ji už na jejich počátku vytvořil. Jeho nová teorie plynů, kterou sám nazývá „kinetickou“, předpokládá, že se molekuly pohybují přímočaře s konstantní rychlostí, která mění svůj směr při srážkách s jinými molekulami nebo nepropustnou stěnou; současně s postupným pohybem molekul ve

všech směrech se připouští i jejich rotace a vzájemné vibrace jejich částí. Tlak plynu p Clausius vysvětluje nárazy molekul na stěny nádoby a odvozuje pro něj výraz

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{V},$$

kde V je objem nádoby. Později (1859) ještě zavádí pojem střední volné dráhy molekul, pomocí něž teoreticky vysvětluje tepelnou vodivost a viskozitu plynů.

Na Clausiovy průkopnické práce navázal James Clerk Maxwell (1831–1879), jenž v roce 1860 odstranil z kinetické teorie plynů provizorně zavedenou hypotézu, že všechny molekuly mají stejně velkou rychlost a nahradil ji zákonem rozdělení rychlostí, který dnes nese jeho jméno. V téže době se značně zpřesnily i představy o velikosti a počtu molekul v plynu. Roku 1865 vyšel Joseph Loschmidt (1821–1895) z rozšířeného předpokladu, že molekuly nejjednodušších plynů mají kulový tvar a odhadl jejich průměr ze střední volné dráhy a z objemu, jaký zaujímá grammolekula v kapalném stavu. Dospěl tak k řádovým hodnotám 10^{-8} cm pro poloměr molekul a 10^{23} pro jejich počet v grammolekule, což záhy (1872) využil Maxwell při budování své teorie vnitřního tření plynu.

Završením molekulárně-kinetické teorie plynů je dílo rakouského fyzika Ludwiga Eduarda Boltzmannova (1844–1906). V letech 1868–1871 se Boltzmann v řadě prací pokoušel zobecnit Maxwellovo rozdělení molekul podle rychlostí na případ, kdy se ideální plyn nachází ve vnějším poli a odvodil tak rozdělení, které se označuje jeho jménem. Význam tohoto výsledku pro fyziku a její další rozvoj lze stěží docenit: z Boltzmannova rozdělení se vychází při odvození barometrické formule udávající závislost tlaku na výšce v zemské atmosféře, popisu elektrické polarizace dipólových plynů, výkladu tepelné roztažnosti pevných látek a v mnoha dalších případech. Na základě něj Boltzmann dokázal i větu o rovnoměrném rozdělení vnitřní energie na nezávislé kvadratické stupně volnosti (tzv. ekvipartiční teorém) s jejíž pomocí byly mj. teoreticky určeny tepelné kapacity plynů, pevných látek i záření absolutně černého tělesa. Šlo vesměs o základní poznatky, které svými důsledky ovlivnily četné obory; připomeňme například, že analýza částečného nesouhlasu některých z těchto výsledků s experimentem pomohla připravit půdu pro vytvoření kvantové mechaniky.

Největším úspěchem Boltzmannova bádání v kinetické teorii plynů je nalezení vztahu mezi entropií a pravděpodobností (makroskopického stavu), jímž byla v sedmdesátých letech minulého století korunována jeho usilovná snaha o mikroskopickou interpretaci entropie. Je smutnou ironií osudu, že právě tyto výsledky, které jsou základem statistické fyziky, se za Boltzmannova života staly terčem ostré kritiky. Již zmínění „energetici“, kteří zpochybňovali samu existenci atomů, stavěli snahy o molekulárně-kinetický výklad termodynamických zákonů na roveň zdiskreditovaným pokusům o vysvětlení zákonů elektromagnetického pole pomocí mechanického modelu éteru, označovali je za nevědecké a kategoricky je odmítali. Boltzmann, který neustálými, často značně nevybíravými útoky velmi trpěl, skončil život roku 1906 sebevraždou, pouhé dva roky před brilantní experimentální analýzou Brownova pohybu, provedenou Jeanem Baptistem Perrinem (1870–1942), která nejen jednoznačně prokázala existenci atomů, ale umožnila určit i jejich absolutní hmotnosti.

K důslednému vybudování termodynamiky z mikroskopických představ bylo nutné zkonstruovat statistickou metodu, použitelnou nejen na ideální plyny, sestávající z navzájem neinteragujících molekul (o nichž uvažovali Clausius, Maxwell a Boltzmann), ale i na systémy, jejichž částice navzájem interagují. Toto zobecnění je opět dílem Josiaha Willarda Gibbse, který po fenomenologické termodynamice přivedl ve své knize *Základní principy statistické mechaniky, vyložené se zvláštním důrazem na racionální zdůvodnění termodynamiky* (1902) k vrcholu i statistickou fyziku. Gibbs vychází ze statistických středních hodnot fyzikálních

veličin, charakterizujících vlastnosti makroskopických systémů, k jejichž výpočtu zavádí tzv. kanonické rozdělení a ukazuje, že pomocí něj lze odvodit nejen termodynamické zákony, ale i všechny doposud získané výsledky molekulárně-kinetické teorie plynů. Kanonické (Gibbsovo) rozdělení tak umožnilo spojit zcela obecně statistickou fyziku s termodynamikou a tím dovršit molekulárně-kinetickou interpretaci této fenomenologické disciplíny rozpracovanou Ludwigem Boltzmannem. Gibbsova kniha se stala biblí statistické fyziky. Během devadesáti let, které uplynuly od jejího vydání, se přesvědčivě ukázalo, že obsahuje obecný návod pro vybudování jakékoli dílčí – jak klasické, tak kvantové – statistické teorie.

Začátek našeho století přinesl krizi (klasické) fyziky, která byla překonána až v jeho dvacátých letech vytvořením kvantové mechaniky. První příznaky této krize se objevily ve statistické historii, jež se dostala do potíží při pokusu o teoretický výpočet spektrální hustoty energie rovnovážného elektromagnetického záření (záření absolutně černého tělesa). Jejich podrobná analýza přivedla roku 1900 Maxe Karla Ernsta Ludwiga Plancka (1858–1947) k vyslovení slavné „kvantové hypotézy“, na základě níž se mu nejprve podařilo odvodit zákony záření absolutně černého tělesa a později dalším badatelům i teplotní závislost tepelné kapacity víceatomových plynů a pevných látek – 1906 Albert Einstein (1879–1955), 1912 Peter Joseph William Debye (1884–1966).

V roce 1924 vyšel indický fyzik Satyandra Nath Bose (1894–1974) z předpokladu, že rovnovážné tepelné záření je ideálním plynem ultrarelativistických částic – fotonů – a jeho statistickým popisem dospěl k Planckovým výsledkům jinou cestou. Následné Einsteinovo zobecnění tohoto postupu přivedlo k formulaci tzv. Boseovy-Einsteinovy statistiky udávající rozdělení částic ideálního plynu bosonů podle energie. Druhou kvantovou statistiku – Fermiovu-Diracovu – formulovali nezávisle na sobě Enrico Fermi (1901–1954) (pro elektrony) a Paul Adrian Maurice Dirac (1902–1984) (pro ideální plyn libovolných fermionů), který rovněž podrobně vyjasnil její souvislost s kvantovou mechanikou (1926).

Po vybudování kvantové mechaniky se začala rozvíjet i kvantová statistická teorie. I když obě verze statistické fyziky vycházejí, jak již bylo řečeno, z těchže obecných principů, jejich konkrétní podoba se – zejména v důsledku rozdílnosti matematického aparátu klasické a kvantové mechaniky – značně liší. To by však už byl jiný příběh.