

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Ivo Prokš; Rudolf Zajac

J. W. Gibbs stále aktuální. K 150. výročíu narodenia

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 34 (1989), No. 5, 249--261

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138361>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1989

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

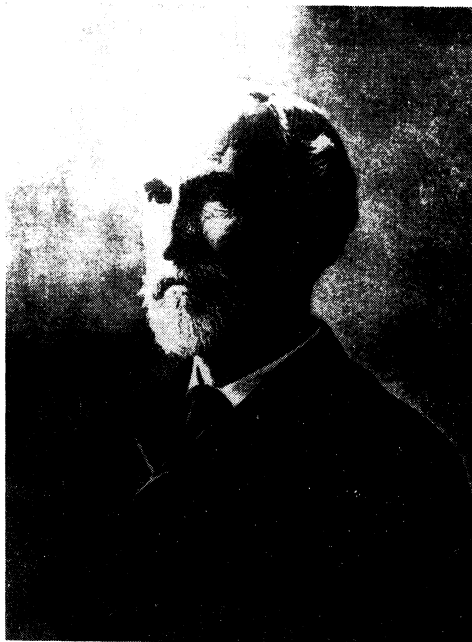
# J. W. Gibbs stále aktuálny

K 150. výročiu narodenia

*Ivo Proks a Rudolf Zajac, Bratislava*

Pred 150 rokmi sa narodil Josiah Willard Gibbs, ktorý zaujíma výnimočné postavenie v dejinách fyziky. Bol prvým americkým teoretickým fyzikom (a vôbec prvým doktorandom filozofie z oblasti technických vied v USA). Patril medzi tých vedcov, ktorí „dovideli ďalej ako ich súčasníci“. Na rozdiel od Isaaca Newtona, ktorého výrok tu v pozmenenej forme parafrázujeme, skromný a utiahnutý Gibbs o sebe nič podobného netvrdil a zrejme ani netušil, že jeho teória prežije všetky búrky, ktoré otriasli fyzikou v 20. storočí.

V tomto článku uvedieme stručne údaje o Gibbsovom živote a diele.\*) V druhej časti sa venujeme jeho prínosu k termodynamike a v tretej záverečnej časti jeho *Elementárnym princípom štatistickej mechaniky*.



## Život J. W. Gibbsa

Josiah Willard Gibbs sa narodil 11. februára 1839 v New Havene v štáte Connecticut (USA). Záujem o fyziku, chémiu a matematiku zdedil pravdepodobne po matke, ktorá pochádzala z rodiny, v ktorej bolo niekoľko uznávaných prírodovedcov. Jeho otec, profesor bohosloveckej literatúry, sa zaoberal najprv matematikou a neskôr gramatikou biblických a indoeurópskych jazykov. Významnou mierou sa zaslúžil o oslobodenie černošských otrokov, ktorých súdili v známom procese za vzburu na otrokárskych lodi „Amistad“; k tejto udalosti došlo v roku narodenia Josiaha Willarda Gibbsa.

\*) Čitateľovi, ktorý sa bližšie zaujíma o osudy a tvorbu tejto pozoruhodnej osobnosti, odporúčame diela: WHEELER, L. P.: *Josiah Willard Gibbs*. New Haven and London, Yale University Press 1962, 270 s.; Frankfurt, U. I. - FRENK, A. M.: *Josiah Willard Gibbs*. Moskva, Nauka 1964, 279 s.

Mladý Gibbs sa zapísal po úspešnom absolvovaní strednej školy v New Havene na Yaleovu univerzitu v rodnom meste, kde bol v roku 1863 promováný za doktora filozofie. Po smrti svojho otca sa musel starať aj o svoje sestry, a tak nastupuje v rodnom meste ako „tútor“ na univerzitu, na ktorej dva roky vyučoval latinčinu a tretí rok prírodné vedy.

V roku 1866 Gibbs odcestoval s dvoma sestrami na trojročný študijný pobyt do Európy. Navštevoval prednášky a cvičenia z matematiky a fyziky u J. Liouvillea a M. Duhamela v Paríži a H. G. Magnusa, A. Kundta, L. Kroneckera a K. Weierstrassa v Berlíne. Posledné dva semestre absolvoval na univerzite v Heidelbergu, kde vtedy pôsobili G. Kirchhoff a H. Helmholtz. Dva roky po svojom návrate dostal miesto neplateného profesora matematickej fyziky na Yaleovej univerzite. Tu zotrval až do svojej smrti (pravda, od r. 1880 už s pomerne skromným platom „s možnosťou zvýšenia“). Zomrel v New Havene 28. apríla 1903.

J. W. Gibbs bol, podobne ako jeho otec, skromný, tichý a uzavretý, k svojim žiakom však bol vždy prívetivý. Bol pomerne slabej telesnej konštitúcie, ale vďaka svojej striedanej životospráve bol málokedy počas svojho pôsobenia na univerzite chorý. Zostal starým mládencom a býval so svojimi sestrami v rodičovskom dome.

Za jeho zásluhy ho vymenovali za riadneho alebo korešpondujúceho člena šestnástich akadémií a vedeckých spoločností. Udelili mu tiež Copleyovu a Rumfordovu medailu.

Patril medzi teoretikov, ktorí majú zmysel pre praktické a technické problémy. V roku, v ktorom obhájil svoju doktorskú dizertáciu, ohlásil patent na zlepšenie brzdy v železničných vagónoch. Zaoberal sa tiež zdokonalením konštrukcie turbíny a úpravou Wattovho regulátora.

V teoretickej práci preukázal J. W. Gibbs všestrannosť, typickú pre obdobie, v ktorom žil. Z celkového počtu 31 publikovaných prác jednu venoval teoretickej mechanike, osem teoretickej optike, sedem teórii algebry, vektorovému počtu a Fourierovým radom. J. W. Gibbs patrí medzi prvých, čo prepísali Maxwellove rovnice do vektorového tvaru. Venoval sa aj astronómii [1]. Hlavnú pozornosť však sústredil na termodynamiku.

## Gibbsov prínos k termodynamike

Gibbs uverejňoval postupne svoje tri rozsiahle štúdie s problematikou termodynamiky v málo rozšírenom časopise Transactions of the Connecticut Academy v rokoch 1873 a 1875, 1876, 1877 a 1878. Obyčajne sa jeho prvé dve práce v kompendiách termodynamiky nespomínajú, ich štúdium je však nepostrádateľné pre čitateľa Gibbsovho diela, aby sa vžil do jeho logického myšlienkového postupu a osvojil si jeho terminológiu a označenia. Obsah nasledujúcej štúdie vždy nadväzuje na problematiku predchádzajúcej práce. O aktuálnosti Gibbsovho diela svedčí aj nový ruský preklad jeho termodynamických prác z roku 1982 [2].

Vo svojej prvej termodynamickej štúdii s nadpisom *Grafické metódy v termodynamike tekutín* Gibbs rozoberá výhody rôznych spôsobov grafického znázornenia analytických vzťahov medzi dvojicami základných stavových veličín, za ktoré volí objem, tlak, termodynamickú teplotu, energiu a entropiu.

Až do Gibbsových čias sa v termodynamických úvahách používalo takmer výhradne grafické znázorňovanie správania sa systémov v tlakových a objemových súradniciach. O rozpracovanie tohto znázorňovania sa zaslúžil B. Clapeyron. Gibbs odporúčal pre konštrukciu týchto diagramov výhodnejšie dvojice veličín: entropiu a teplotu, predovšetkým však entropiu a objem. Pri použití posledných dvoch veličín vyniknú výhody týchto grafických závislostí, ak sú v popredí záujmu štúdia vlastnosti sústavy a nie iba vykonaná práca a odovzdané teplo (tieto hodnoty možno tiež z Gibbsových grafov odčítať).

Druhá Gibbsova termodynamická štúdia má názov *Metóda geometrického znázorňovania termodynamických vlastností látok pomocou povrchov*. Gibbs v nej analyzuje pre jednozložkový systém výhody grafických závislostí medzi tromi extenzívnymi stavovými veličinami, za ktoré volí objem a entropiu ako nezávisle premenné a vnútornú energiu. V poznámke k úvodu uvádza, že prvý trojrozmerný diagram skonštruoval v roku 1871 James Thomson, brat lorda Kelvina, ktorý však zvolil tradičnú menej výhodnú trojicu stavových premenných, a to objem, tlak a teplotu.

Gibbs v prvej kapitole rozširuje pojem jednorozmernej stavovej cesty na „termodynamický povrch“ a rozdeľuje ho na „pôvodný povrch“ (primitive surface), vzťahujúci sa na homogénny jednozložkový systém, a na „odvodený“ (derived), ktorý korešponduje so stavmi nehomogénneho, t. j. viacfázového jednozložkového systému. Nadväzujúc na svoju prvú prácu používa aj tu „ťažiskové pravidlo“, ktoré zaviedol na určenie súradníc bodu, reprezentujúceho správanie sa zmesi troch fáz. Z geometrických podmienok trvalej rovnováhy medzi dvoma fázami odvodzuje jednoduchým spôsobom všeobecný tvar Clapeyronovej rovnice.

Hlavný prínos tejto Gibbsovej druhej práce spočíva vo využití geometrických vlastností termodynamických povrchov na určenie kritéria možnosti priebehu izotermicko-izobarických procesov. Ide o známu termodynamickú nerovnosť

$$\Delta U - T \Delta S + p \Delta V \equiv \Delta G \leq 0,$$

kde  $G$  je Gibbsova funkcia a  $U$  je vnútorná energia. Gibbsovu funkciu\*) označujeme písmenom  $G$  práve na počesť Josiaha Willarda Gibbsa.

Najvýznamnejší a hojne citovaný Gibbsov prínos k všeobecnej termodynamike nachádzame v jeho tretej štúdii *O rovnováhe heterogenných látok* (viaczložkových sústav podľa dnešnej terminológie). Gibbs nadväzuje na slávnú Clausiusovu prácu z roku 1865, v ktorej sa prvý raz objavil pojem entropia. Gibbs začína okridleným výrokom zo záveru Clausiusovej práce: „Energia sveta je konštantná, entropia sveta smeruje k maximu.“\*\*) Gibbs už v úvodnej kapitole vyjadril podmienky termodynamickej rovnováhy pomocou variácií (podobne ako v mechanike) oboch Clausiusom spomínaných termodynamických veličín. V dnešnej symbolike majú tvar

$$\begin{aligned} (1) & \quad (\delta S)_U \leq 0 \\ (2) & \quad (\delta U)_S \geq 0 \end{aligned}$$

\*) Tak sa zdá, že si v Európe viac vážime Gibbsa ako v Amerike. V americkej literatúre sa hojne používa písmeno  $F$  pre označenie tohto termodynamického potenciálu.

\*\*) V súčasnosti sme skromnejší a hovoríme o energii a entropii izolovaných termodynamických systémov. Aj to podľa Boltzmannu a Plancka (ktorý sa k Boltzmannovej interpretácii pridal v roku 1900) ide o prechod z menej pravdepodobného stavu k najpravdepodobnejšiemu.

Vzťahy (1) a (2) predstavujú virtuálne odchýlky príslušných veličín zo stavu termodynamickkej rovnováhy. Teda každá iná hodnota energie, než aká je v stave termodynamickkej rovnováhy, je väčšia a každá iná (možná) hodnota entropie je v systéme menšia.

Vzhľadom k rôznym druhom rovnováhy, ku ktorým v termodynamickom systéme dochádza, Gibbs sformuloval obe podmienky všeobecnejšie pre stabilné a metastabilné (unstable) rovnovážne stavy:

$$(3) \quad (\Delta S)_U \leq 0, \quad \text{resp.} \quad (\Delta U)_S \geq 0$$

pre stabilnú a

$$(4) \quad (\Delta S)_U \geq 0, \quad \text{resp.} \quad (\Delta U)_S \leq 0$$

pre nestabilnú rovnováhu. Symbolom  $\Delta$  označil „presnú“ hodnotu variácie príslušnej veličiny, „v ktorej nesmú byť zanedbané infinitezimálne veličiny vyšších rádov“. Pri aplikácii týchto základných vzťahov používal však najčastejšie vzťah (2).

V druhej kapitole Gibbs predovšetkým zovšeobecňuje závislosť vnútornej energie od stavových premenných pre viaczložkové systémy na tvar (so symbolmi, používanými v súčasnosti)

$$(5) \quad dU = TdS - p dV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n,$$

v ktorom príslušné parciálne derivácie, označené  $\mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), nazval „potenciály“. V súčasnosti hovoríme o chemických potenciáloch jednotlivých zložiek viaczložkového systému;  $\mu$  je jeden z malého počtu Gibbsom zavedených symbolov, ktoré sa v termodynamike zachovali. (Termín chemický potenciál Gibbs nepoužíval.) Podľa Gibbsa veličiny  $m_i$  označujú množstvo zložiek, vyjadrené ich hmotnosťou alebo „v jednotkách ich chemických ekvivalentov.“ V súčasnosti sa chemický potenciál  $\mu_i$  vzťahuje na mol látky, v štatistickej fyzike na jednu časticu príslušnej zložky.

Zo základnej podmienky pre termodynamickú rovnováhu viaczložkovej sústavy

$$(6) \quad \sum_i (T_i \delta S_i - p_i \delta V_i + \mu_{i,1} \delta m_{i,1} + \mu_{i,2} \delta m_{i,2} + \dots + \mu_{i,n} \delta m_{i,n}) \geq 0$$

použitím nulových variácií celkových hodnôt entropie, objemu a zastúpení všetkých zložiek je „zrejme nutné a postačujúce,“ aby teploty, tlaky a (chemické) potenciály všetkých zložiek vo všetkých fázach nadobudli rovnaké hodnoty.

Zo slovnej formulácie výsledku, ku ktorému dospel, môžeme posúdiť Gibbsov zmysel pre precíznosť vyjadrovania: „Potenciál (rozumej chemický potenciál) pre každú zo zložkových látok musí mať konštantnú hodnotu vo všetkých častiach danej hmotnosti, ktorej je táto látka skutočnou zložkou, a mať hodnotu, ktorá nesmie byť menšia, než je jeho hodnota vo všetkých častiach, ktorých je možnou zložkou.“ Ak totiž nie je splnená druhá časť tejto podmienky, prechádzala by „možná“ zložka do častí, v ktorých nie je prítomná a rovnovážny stav by sa narušil.

Porovnaním diferencovanej rovnice, získanej integráciou (5) „za predpokladu, že povaha a stav uvažovaných hmotností zostanú nezmenené“, s pôvodnou rovnicou, odvodil Gibbs jeden zo základných termodynamických vzťahov, totiž Gibbsovu-Duhemovu rovnicu v tvare (s terajšími symbolmi)

$$(7) \quad dp = \frac{S}{V} dT + \frac{m_1}{V} d\mu_1 + \frac{m_2}{V} d\mu_2 + \dots + \frac{m_n}{V} d\mu_n$$

(P. Duhem 1886). Vzťah  $p = p(T, \dots, \mu_1, \dots)$  zaradil medzi „fundamentálne rovnice“.

Ako ďalšie kritériá izotermických rovnovážnych stavov použil Gibbs variáciu termodynamických funkcií, ktoré prevzal (z citovanej práce) od francúzskeho termodynamika F. Massieua z r. 1869 [3], terajšej Helmholtzovej a Gibbsovej energie\*)  $A$ , poťažne  $F$  a  $G$  v dnešnej symbolike, a to v tvare

$$(8) \quad (\delta F)_{T,V} \geq 0, \quad (\delta G)_{T,p} \geq 0.$$

Autorom týchto funkcií však bol F. Reech, ktorý ich spolu s entalpiou zaviedol v r. 1853 [4].

V kapitole o koexistujúcich fázach Gibbs najprv definuje fázu a potom uvádza odvedenie svojho slávneho fázového zákona, ktoré je opäť príkladom Gibbsovho stručného a presného vyjadrovania: „Systém z  $r$  koexistujúcich fáz, z ktorých každá pozostáva z  $n$  rovnakých nezávisle premenných zložiek, je schopný  $n + 2 - r$  variácií fáz. Lebo teplota, tlak a (chemické) potenciály skutočných zložiek majú tú istú hodnotu v rôznych fázach a variácie týchto veličín sú viazané iba toľkými vzťahmi, koľko je rôznych fáz. Preto počet nezávislých variácií hodnôt týchto veličín, t. j. počet nezávislých variácií fázy systému, bude  $n + 2 - r$ .“

Gibbs bol zakladateľom teórie fázových rovnováh. Jeho pioniersky prínos k tejto problematike bol, ako sme uviedli, už súčasťou predchádzajúcich dvoch štúdií, ale sústredený je do tretej práce. Metódy, poťažne vzťahy, ktorých je Gibbs autorom a ktoré sa aj v súčasnosti používajú, sú tieto:

1. „Ťažiskové pravidlo“, ktoré sa v prípade dvojfázovej koexistencie redukuje na „pákové pravidlo“.

2. Znázorňovanie zloženia fáz trojzložkových sústav bodmi rovnostranného trojuholníka, ktorého vrcholy zodpovedajú čistým zložkám. Pritom dĺžky kolmíc, spustených na jednotlivé strany z týchto bodov sú úmerné pomernému zastúpeniu zložky, ktorej zodpovedá protitiahly vrchol vzhľadom na priesečníky kolmíc so stranami.

Tento spôsob upravil r. 1894 B. Roozeboom [5]. Pomerné zastúpenia zložiek sú úmerné úsekom na zvolenej strane rovnostranného trojuholníka, ktoré vytínajú rovnobežky so stranami vedené bodom, znázorňujúcim zloženie fázy.

3. Gibbsova-Duhemova rovnica (7).

4. „Metóda úsekov“ pre dvoj- aj trojzložkové sústavy, ktorou sa graficky poťažne analyticky stanovujú hodnoty chemických potenciálov jednotlivých základných alebo komplexných zložiek.

5. Stanovenie rovnovážnych hodnôt veličín koexistujúcich fáz dvoj- a trojzložkových systémov s použitím izobaricko-izotermických grafických závislostí Gibbsovej energie od zloženia. Táto metóda zostáva princípom aj programov dnešných numerických výpočtov.

---

\*) Vo fyzikálnej literatúre sa uvádzajú ešte aj ako voľná energia a Gibbsov termodynamický potenciál, nazývaný aj voľná entalpia.

Takmer tretinu tejto termodynamickkej štúdie Gibbs venoval problematike fázových rozhraní. V kapitole nazvanej *Teória kapilarity* obišiel zložitú vyšetrenie rovnovážnych stavov na styku fáz týmto myšlienkovým postupom:

Predovšetkým odčlenil homogénne časti susediacich fáz tenkým nehomogénnym filmom, ktorý nazval „surface of discontinuity“. Pozdĺž priečneho prierezu tohto filmu sa vlastnosti plynule menia. Potom rozdelil medzifázový film dvojrozmernou plošnou fázou („dividing surface“), rovnobežnou so skutočným rozhraním a použil predstavu, že homogénne časti susedných fáz sú rozšírené až k tejto deliacej plošnej fáze. Rozdiely v hodnotách energie, entropie a v zastúpení jednotlivých zložiek, ktoré vznikli myseľným rozšírením oboch susedných fáz, kompenzuje hodnotami týchto veličín, ktoré priradil fiktívnej dvojrozmernej deliacej fáze. Gibbs exaktne dokázal, že aj pre túto fiktívnu deliacu fázú možno použiť Gibbsovu-Duhemovu rovnicu v tvare:

$$(9) \quad d\sigma = -S_s dT - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \dots,$$

kde  $\sigma$  značí medzifázové napätie,  $S_s$  hustotu medzifázovej entropie a  $\Gamma_i$  medzifázovú (plošnú) koncentráciu  $i$ -tej zložky (Gibbsov termín je „superficial density“).

Ak sa zvolí poloha deliacej dvojrozmernej fázy tak, aby jedna z medzifázových koncentrácií bola nulová, prejde (9) pre  $dT = 0$  na tvar, z ktorého sa odvodzuje vzťah nazývaný Gibbsova adsorpčná izoterma.

Veľa vzruchu vyvolala v tretej Gibbsovej štúdii kapitola o miešaní plynov difúziou. Gibbs sa tu zamýšľa nad vzájomnou difúziou dvoch plynov, ktorých všetky vlastnosti, uplatňujúce sa pri difúzii, sú identické, ale ktoré sa líšia afinitou k tretej látke. Pri vzniku jednotkového látkového množstva zmesi týchto (ideálnych) plynov vzrastie entropia o hodnotu  $R \ln 2$ , hoci pri zmiešaní dvoch dielov jediného ideálneho plynu s rovnakým tlakom a teplotou sa entropia daného objemu nemôže zmeniť. V prvom prípade možno entropiu znížiť rozdelením zmesi vonkajším zásahom do východzieho stavu a v druhom prípade nie. Gibbs svoju úvahu končí takto: „Inými slovami sa zdá, že nemožnosť nekompensovaného poklesu entropie sa redukuje na nepravdepodobnosť.“ („In other words the impossibility of an uncompensated decrease of entropy seems to be reduced to improbability.“)

Tieto Gibbsove úvahy podnietili početné diskusie v dvoch smeroch: Po prvé sa v nich prvý raz naznačuje pravdepodobnostná interpretácia entropie. Koncom minulého storočia použil Ludwig Boltzmann citovanú vetu v kontroverzii s E. Zermelom ako jeden z argumentov pre obranu pravdepodobnostného charakteru druhej termodynamickkej vety [6].

Po druhé sa rozvinula diskusia okolo problému, ktorý je známy ako Gibbsov paradox. J. W. Gibbs sa v závere diela *Elementárne princípy štatistickej mechaniky* (vydaného v roku 1902) vrátil k problému miešania dvoch rovnakých objemov toho istého plynu pri danom tlaku a teplote. Naznačil aj východisko z paradoxu (tento termín nepoužil) v tom, že identické molekuly treba považovať za nerozlišiteľné.

Problematika sa znovu zaktualizovala v rámci „starej“ kvantovej teórie v prvých desaťročiach nášho storočia. Max Planck po preštudovaní Zermelovho nemeckého prekladu Gibbsových *Elementárnych princíпов štatistickej mechaniky* [7] zaviedol ele-

mentárny objem fázového priestoru  $h^f$ , ktorý pojme jeden stav systému s  $f$  stupňami voľnosti, pričom  $h$  je Planckova konštanta. Z Gibbsovej formulácie Liouvilleovho teorému a z uvedeného predpokladu odvodil kvantovanie energetických hladín lineárneho harmonického oscilátora v tvare  $E_n = nh\nu + E_0$ , kde  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\nu$  je frekvencia oscilátora,  $E_n$  jeho energia a  $E_0$  energia oscilátora v základnom stave [8, 9]. Nato O. Sackur [10] v r. 1911 a H. Tetrode v roku 1912 [11] určili entropiu jednoatómového ideálneho plynu v tvare, v ktorom sa neprejavuje Gibbsov paradox. Viacero článkov na túto tému uverejnil Max Planck, ktorý Boltzmannovu váhu makrostavu ideálneho plynu vzhľadom na nerozlišiteľnosť molekúl násobil faktorom  $(1/N!)$ , kde  $N$  je počet molekúl [12]. Zámenou nerozlišiteľných častíc medzi dvoma, tromi, atď. elementami fázového priestoru nevzniká totiž nový mikrostav. (A počet mikrostavov generuje daný makrostav.) Okolo Planckovho faktoru  $(1/N!)$  sa rozprúdila diskusia, ktorej sa zúčastnil aj náš Viktor Trkal v spoluautorstve s P. Ehrenfestom [13]. Do diskusie zasiahol v r. 1924 A. Einstein formulovaním Boseho-Einsteinovej štatistiky, v ktorej sa nerozlišiteľnosť častíc postuluje od začiatku a nie iba ako korektúra ku klasickej štatistike. E. Fermi a P. A. M. Dirac vypracovali v r. 1926 štatistiku pre nerozlišiteľné častice, ktoré podliehajú Pauliho vylučovaciemu princípu. Výraz pre entropiu ideálneho plynu bozónov a fermiónov prechádza pri vysokých teplotách a veľkej hmotnosti častíc na výraz pre entropiu vyjadrenú Planckom.

Vráťme sa však ku Gibbsovým termodynamickým prácam. O priekopníckom charaktere všetkých troch termodynamických štúdií svedčí skutočnosť, že viaceré vzťahy a zákonitosti nesú jeho meno, aj keď ich neodvodil v tvare, ktorý sa teraz používa. Napríklad známa Gibbsova-Helmholtzova rovnica sa v Gibbsových prácach nevyskytuje. Helmholtz ju uverejnil v roku 1882. Jej autorom je však W. Thomson (1855), neskorší lord Kelvin, a nezávisle ju odvodil v roku 1872 aj A. Horstmann [14].

V krátkej práci s elektrochemickou tematikou z r. 1887 Gibbs uvádza vzťah (v dnešnej symbolike)  $dG/dT = -Q/T(-\Delta S)$  pod názvom „Helmholtzova rovnica“ [1].

Uverejnenie prvých dvoch štúdií nebolo spojené s väčšími ťažkosťami, ale vydanie tretej štúdie muselo byť finančne kryté z verejnej zbierky. Z presne vedených Gibbsových poznámok vyplýva, že sa postaral o ich publicitu takým spôsobom, že separáty rozposlal prakticky všetkým významným fyzikom a fyzikálnym chemikom. Ohlas Gibbsových prác sa značne zväčšil, keď W. Ostwald preložil jeho tretiu štúdiu do nemčiny (1892) a H. Le Chatelier do francúzštiny. J. C. Maxwell citoval už v r. 1875 Gibbsa v druhom vydaní svojej knihy *Theory of Heat*. Vlastnoručne zhotovil niekoľko modelov termodynamického povrchu vody a jeden z nich Gibbsovi poslal.

P. Duhem a H. Le Chatelier prirovnávali Gibbsa k Sadimu Carnotovi a Rudolfovi Clausiusovi. O rozšírenie Gibbsových myšlienok v termodynamike sa najviac zaslúžila holandská škola fyzikálnej chémie. J. D. van der Waals zaradil Gibbsove termodynamické úvahy do svojich prednášok už tri roky po vyjdení tretej štúdie (1881). Teóriu fázových rovnováh v mnohozložkových systémoch rozpracovali H. W. B. Roozeboom [15], C. van Rijn van Alkamade a iní.

Ku koncu minulého storočia sa u nás František Wald pokúšal pod Machovým a Ostwaldovým vplyvom nahradiť atómovú hypotézu teóriou fáz. V roku 1895 napísal o svojich názoroch Gibbsovi, ktorý mu o mesiac odpovedal listom, v ktorom s Waldovými



názormi nesúhlasí (Obr. 1). Plné znenie oboch listov je uverejnené vo Waldovej korešpondencii [16]. Aj po Gibbsovej odpovedi Wald svoj názor nezmenil. Napriek tomu sa však zaslúžil o propagáciu Gibbsových myšlienok u nás. Jeho výklad fázového zákona zaradil potom J. Baborovský do prvej českej učebnice fyzikálnej chémie.

Gibbs nerád vystupoval na verejnosti – dokonca ani neprišiel po Rumfordovu prémii, ktorú mu v r. 1881 udelila za jeho zásluhy Americká akadémia umení a vied v Bostone. Jediným cieľom jeho práce, ktorý mal na zreteli pri rozpracovaní zákonitosti všeobecnej termodynamiky a jej „racionálneho zdôvodnenia“ štatistickou mechanikou, bola najvšeobecnejšia formulácia prírodných zákonov. Tento vedecký program sa odzrkadľuje aj v Gibbsovom známom a preňho charakteristicky stručnom výroku: „Celok je jednoduchší ako časť“.

### Gibbsove Elementárne základy štatistickej mechaniky

Vrcholným Gibbsovým dielom je monografia *Elementárne základy štatistickej mechaniky, vypracované s osobitným zreteľom na racionálne zdôvodnenie termodynamiky*. Tento spis vyšiel v New Havene rok pred jeho smrťou [17]. Má tiež svoju predhistóriu, na ktorú Gibbs poukazuje v úvode knihy. Odvoláva sa pri tom najmä na Clausiusove, Maxwelllove a Boltzmannove práce z kinetickej teórie plynov.

Ludwig Boltzmann (1844–1906) preklenul priepasť medzi molekulárno-kinetickou teóriou plynov a termodynamikou najmä tým, že prvý podal štatistickú interpretáciu entropie.

Mnohé, čo J. W. Gibbs uskutočnil, naznačil už L. Boltzmann, najmä vo svojich prácach z roku 1871. Význam Gibbsovho prístupu spočíva v tom, že sa vyhol konkrétnym modelom látky (pohybom a vzájomným pôsobením častíc látky). Keďže sa vzdal predstáv klasickej mechaniky molekúl, atómov a iných mikročastíc, bolo neskoršie ľahké aplikovať Gibbsovu metódu aj na kvantovú štatistiku.

Predmetom štatistickej mechaniky sú podľa Gibbsova súbory veľkého počtu v rovnakých (v princípe makroskopických) systémov. Gibbs vytvoril fiktívne súbory, v ktorých sú jednotlivé systémy kópiami možných stavov uvažovaného pôvodného systému.

Stav makroskopického telesa s  $f$  stupňami voľnosti je opísaný v zmysle Hamiltonovej mechaniky  $f$  zovšeobecnenými súradnicami  $q_1, q_2, \dots, q_f$  a kánonicky združenými zovšeobecnenými hybnosťami  $p_1, p_2, \dots, p_f$ . Gibbs opísal stav makroskopického telesa (prvý raz to urobil Boltzmann v r. 1868) bodom v  $2f$ -rozmernom euklidovskom priestore s  $2f$  karteziánskymi osami súradníc. Tento priestor nazval fázovým\*) priestorom. Stav fiktívnych kópií uvažovaného telesa tvoria ďalšie body fázového priestoru a spolu so stavom originálu zaberajú určitú oblasť fázového priestoru.

Nech je počet všetkých členov súboru  $v$ , potom časť fázových bodov  $dv$  virtuálneho súboru, ktorá sa v čase  $t$  nachádza v objeme fázového priestoru  $d\Gamma$ , Gibbs vyjadril vzťahom

$$(10) \quad dv = vQ(p, q, t) d\Gamma.$$

\*) Pojem fáza tu nemá vôbec nič spoločné s fázou vlny alebo s pojmom fázy v termodynamike.

str. 1

New Haven, Jan. 6, 1896  
Dr. F. Wald

My dear Sir:

The doctrine of the atomic constitution of matter is supported by so many & various phenomena, that I confess that I find myself among those to whom it hardly seems a matter of serious discussion.

In regard to the determinant on page 361, which you set equal to zero, I do not see what right we have to assume that

Obr.1.

Vo vzťahu (10) je  $d\Gamma$  infinitezimálny objem fázového priestoru  $dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 \dots dp_2 \dots dp_f$  a veličinu  $v\varrho$  Gibbs nazval fázovou hustotou (density in phase). Predstavuje počet stavov systémov súboru v jednotkovom objeme fázového priestoru. Samu veličinu  $\varrho$  nazval pravdepodobnostným koeficientom. V súčasnosti ju označujeme ako rozdeľovaciu funkciu. Zo vzťahu (10) vyplýva

$$(11) \quad \int \varrho d\Gamma = 1.$$

Pomocou rozdeľovacej funkcie možno vypočítať strednú hodnotu ľubovoľnej funkcie zovšeobecnených súradníc a hybností.

Joseph Liouville v r. 1838 dokázal (a Boltzmann ako prvý tento dôkaz aplikoval na štatistickú fyziku), že časom sa síce môže meniť tvar objemu časti fázového priestoru  $\Delta\Gamma$ , ktorý obsahuje určitý počet stavov štatistického súboru, ale jeho veľkosť sa nemení. Gibbs nazval túto vetu princípom zachovania fázovej extenzie. Z neho potom odvodil – a to už je jeho vlastná zásluha – vetu, označovanú v učebniciach ako Liouvilleova rovnica. Podľa nej sa rozdeľovacia funkcia  $\varrho$  (alebo podľa Gibbsa koeficient pravdepodobnosti) stacionárnych systémov v čase zachováva. Rozdeľovacia funkcia stacionárnych systémov musí byť teda funkciou iba takých veličín, ktoré sa pri pohybe systému v čase zachovávajú. Gibbs zo všetkých týchto veličín vyberá energiu  $\varepsilon$  alebo ľubovoľnú funkciu energie. Odôvodnenie tohto kroku odkladá na neskoršie. Vytyčuje iba dva postuláty:

1.  $\varrho$  = funkcia energie.
2. Musí platiť podmienka (11).

Vzhľadom na druhý postulát Gibbs vylučuje prípad

$$\varrho = \varepsilon \times \text{konštanta}$$

a tiež prípad

$$\varrho = \text{konšt.}$$

Posledný prípad by Gibbs nebol vylúčil, keby už v tých časoch bola známa Diracova delta-funkcia. Sám totiž okľukou došiel k rozdeleniu, v ktorom  $\varrho = \text{konšt.}$ , pre  $\varepsilon = E_0 = \text{konšt.}$  a všade inde  $\varrho = 0$ . Toto rozdelenie, zvané mikrokanonické, získal ako limitný prípad najjednoduchšieho rozdelenia, ktoré nazval kanonickým.

Gibbs uvádza:

„Rozdelenie, vyjadrené formulou

$$(12) \quad \eta = \ln \varrho = \frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}$$

alebo

$$(13) \quad \varrho = \exp \frac{\psi - \varepsilon}{\Theta},$$

kde  $\Theta$  a  $\psi$  sú konštanty, pričom  $\Theta$  je kladné, je očividne zo všetkých najjednoduchšie, pretože má tú vlastnosť, že pre systémy, pozostávajúce z neinteragujúcich častí, pre každú časť bude platiť rovnaký rozdeľovací zákon (13) ... Menovateľ  $\Theta$  (veľčina, ktorá má rovnaký fyzikálny rozmer ako  $\varepsilon$ ) nekomplikuje problém, ale naopak zjednodušuje ho, lebo zabezpečuje, že rozdelenie nezávisí od použitých fyzikálnych jednotiek.“ (Meno-

vateľom  $\Theta$  v exponente na pravej strane (13) Gibbs okrem iného zabezpečil požiadavku bezrozmernosti rozdeľovacej funkcie.) Záporné znamienko pri  $\varepsilon$  je nevyhnutné, aby sa splnila podmienka (11), ktorá nám umožňuje pri ľubovoľnom zadanom  $\Theta$  určiť veličinu  $\psi$ , a to:

$$(14) \quad e^{-\psi/\Theta} = \int_{\text{všetky fázy}} \dots \int e^{-\varepsilon/\Theta} dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f .$$

„Ak je súbor systémov rozdelený cez fázy opísaným spôsobom, t. j. ak je logaritmus pravdepodobnosti lineárnou funkciou energie, hovoríme, že súbor je rozdelený kanonicky a deliteľ energie  $\Theta$  nazveme modulom rozdelenia.“

J. W. Gibbs neuviedol názornú predstavu o kanonickom súbore, ktorý je charakterizovaný rozdelením (13). V súčasnosti sa súbor systémov, ktoré sa nachádzajú v kontakte s termostatom pri teplote  $\Theta$ , meranej v jednotkách energie, nazýva Gibbsov kanonický súbor. S konštantnou termodynamickou vnútornou energiou systému korešponduje v štatistickej mechanike jeho v čase nemenná stredná hodnota energie cez celý reprezentatívny kanonický súbor, ktorý pozostáva zo systému a jeho fiktívnych kópií.

„Modul rozdelenia  $\Theta$ “, píše Gibbs ďalej, „má vlastnosti, ktoré sú analogické vlastnostiam teploty v termodynamike.“ V ďalšom Gibbs uvažuje systém  $A$ , ktorý prináleží súboru systémov s  $m$  stupňami voľnosti a systém  $B$ , ktorý prináleží súboru systémov s  $n$  stupňami voľnosti. Oba systémy majú rovnaký modul  $\Theta$ . Môžeme predpokladať, že systémy  $A$  a  $B$  spolu vytvárajú systém  $C$ , ktorý má  $m + n$  stupňov voľnosti. Systém  $C$  a jeho fiktívne kópie tvoria nový súbor.

Ak sa spojené systémy  $C$ , tvoriace nový súbor, skladajú z rôznych kombinácií izolovaných systémov  $A$  a  $B$ , potom je každý člen tohto súboru v termodynamickej rovnováhe s termostatom a súbor je rozdelený kanonicky s hustotou pravdepodobnosti

$$(15) \quad \exp [(\psi_A + \psi_B - (\varepsilon_A + \varepsilon_B))/\Theta] .$$

V prípade, že medzi systémami  $A$  a  $B$  existuje energia vzájomného pôsobenia  $\varepsilon_{AB}$  a spojený systém má byť tiež rozdelený vo svojom fázovom priestore kanonicky, mala by mať rozdeľovacia funkcia spojeného systému tvar, ktorý je úmerný výrazu

$$(16) \quad \exp [-(\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_{AB})/\Theta] .$$

Teraz však bude splnená podmienka pre nezávislosť pravdepodobnosti  $q_A$  a  $q_B$  v rovnovážnom stave (totiž  $q_C = q_A \cdot q_B$ ), len ak  $\varepsilon_{AB}$  je zanedbateľne malé voči  $\varepsilon_A$  aj  $\varepsilon_B$ .

Gibbs (v poznámke pod čiarou) uvádza, že táto podmienka je splnená pre makroskopické systémy, ktoré nemajú tvar veľmi tenkých plátňí. Za interakčnú energiu  $\varepsilon_{AB}$  sú totiž zodpovedné molekuly na povrchu makroskopického systému, zatiaľ čo celková energia je úmerná jeho objemu. Podiel interakčnej energie k celkovej energii je teda úmerný  $1/a$ , kde  $a$  je lineárny rozmer makroskopického telesa, takže interakčná energia je voči  $\varepsilon_A$  aj voči  $\varepsilon_B$  zanedbateľne malá.

V ďalšom texte potom Gibbs dokazuje vzťah  $S = -\bar{\eta} = -\overline{\ln \varrho}$ , kde  $S$  je entropia a pruh nad funkciou  $-\ln \varrho$  značí jej strednú hodnotu. V rovnovážnom stave musí byť splnená podmienka  $S_A + S_B = S_C$ . Podľa (16) by však vzhľadom na člen  $\varepsilon_{AB}$  bolo  $S_C > S_A + S_B$ , čo zodpovedá nerovnovážnemu stavu. Len pre  $\varepsilon_{AB}$  nekonečne malé sa bude rozdelenie systému  $C$  nekonečne málo odlišovať od rovnovážneho rozdelenia.

Radikálne sa mení situácia, ak majú systémy rôzne moduly rozdelenia  $\Theta_A \neq \Theta_B$ . Potom má systém C rozdeľovaciu funkciu

$$\exp \left\{ \frac{\psi_A - \varepsilon_A}{\Theta_A} + \frac{\psi_B - \varepsilon_B}{\Theta_B} \right\},$$

ktorá ani približne nie je úmerná nijakému výrazu typu (16). Teda modul rozdelenia  $\Theta$  je charakteristický pre tepelnú rovnováhu.

Ukázalo sa, že  $\Theta = kT$ . Diferencovaním výrazu (14) za predpokladu, že energia je funkciou teploty a vonkajších parametrov Gibbs dokázal, že  $\psi$  je voľná energia  $F$ . Gibbsovo kanonické rozdelenie preto píšeme

$$(13a) \quad \varrho = \exp \left\{ \frac{F - \varepsilon(p, q)}{kT} \right\}$$

alebo v kvantovej štatistike

$$(13b) \quad P_i = \exp \left\{ \frac{F - E_i}{kT} \right\},$$

kde  $P_i$  je pravdepodobnosť, že systém bude v jednom zo stavov s energiou  $E_i$ .

Zo vzťahu (13a) môžeme odvodiť výraz pre voľnú energiu, ďalej možno získať výraz pre strednú hodnotu energie a výraz pre entropiu

$$S = k \ln \int e^{-E(p,q)/kT} dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f + \frac{\bar{E}}{T},$$

kde  $\bar{E}$  je stredná energia.

Posledný výraz odvodil v r. 1903 Albert Einstein [18], ktorý Gibbsovu prácu nepoznal. Einstein vyšiel iba z Boltzmannových myšlienok. V roku 1911 uverejnil v časopise *Annalen der Physik* poznámku, v ktorej uviedol: „Ak by som bol Gibbsovu knihu poznal v tom čase (v roku 1903, pozn. autorov), nebol by som publikoval spomínané práce, ale bol by som sa obmedzil na rozbor niektorých zvláštnych problémov“ [19].

J. W. Gibbs dokázal, že fluktuácia energie v kanonickom súbore je veľmi malá, makroskopicky nemerateľná. Relatívna fluktuácia energie sa s rastom počtu stupňov voľnosti originálneho súboru znižuje, to znamená, že s rastom stupňov voľnosti sa budú vo fázovom priestore viac a viac obsadzovať stavmi nadplochy konštantných energií okolo strednej energie. Napokon všetky možné kópie originálneho systému budú ležať v úzkej infinitezimálnej vrstve medzi plochami, predstavujúcimi stavy s energiou  $E_0$  a  $E_0 + \delta E_0$ . Gibbs takýto súbor nazval mikrokanoickým, ktorý – ako sme už uviedli – považoval za limitný prípad kanonického súboru, ak počet stupňov voľnosti originálneho podsúboru rastie nad všetky medze.

J. W. Gibbs napokon zaviedol aj veľké kanonické rozdelenie pre prípad, že systém daného objemu je v rovnováhe s termostatom, vymieňa si s ním energiu aj častice. (Gibbs používa striedavo termíny častice a molekuly.)

Gibbsova metóda je aj v súčasnosti východiskom pre odvodenie všetkých rozdelení v rovnovážnej štatistickej fyzike. Každé rozdelenie je podľa Gibbsa spojené jednoduchým vzťahom s niektorou termodynamickou funkciou, mikrokanoické s entropiou, kanonické s voľnou energiou (Helmholtzovou funkciou), atď.

Z Gibbsových rozdelení možno odvodiť všetky rovnovážne rozdelenia ideálnych plynov a kryštálov, najmä Maxwellovo-Boltzmannovo rozdelenie, Boseho-Einsteinovo a Fermiho-Diracovo rozdelenie.

Už tvorcovia „starej“ kvantovej teórie Max Planck, Albert Einstein a ďalší vystihli, že Gibbsova metóda je vhodná aj pre kvantovú štatistiku, ak prejdeme od energie  $E(p, q)$  ku kvantovaným hodnotám  $E_i$ . Po vzniku kvantovej mechaniky a zavedení matice hustoty J. von Neumannom a nezávisle od neho L. D. Landauom buduje sa kvantová štatistika v úplnej analógii s klasickou Gibbsovou metódou. Ide o štandardný prístup, ktorý nachádzame vo všetkých solidných učebniciach štatistickej fyziky. Zvlášť citlivý prístup pre historické reálie je v Münsterovej monografii [20].

**Podakovanie.** Autori ďakujú dr. ing. M. Waldovi, CSc., za láskavé zapožičanie negatív Gibbsovho listu Františkovi Waldovi.

#### Literatúra

- [1] *The Scientific Papers of J. W. Gibbs. Vol. 1.* London, New York, Bombay 1906. *Thermodynamics.* Longmans, Green Co.
- [2] GIBBS, J. W.: *Termodinamika, Statičeskaja mehanika.* Moskva, Nauka 1982.
- [3] MASSIEU, M. F.: *Comptes Rendus*, 69, 858, 1057 (1869).
- [4] TRUESDELL, C.: *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822—1854.* New York, Heidelberg, Berlin, Springer Verlag 1980.
- [5] ROOZEBOOM, B. W.: *Zeitsch. f. Phys. Chem.* 15, 145 (1894).
- [6] BOLTZMANN, L.: *Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo.* In: BRUSH, S. G.: *Kinetische Theorie. Band II.* Berlin, Akademie-Verlag 1970, 276—289.
- [7] GIBBS, J. W.: *Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik.* Leipzig, J. A. Barth 1905.
- [8] PLANCK, M.: *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung.* Leipzig, J. A. Barth 1906.
- [9] PLANCK, M.: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge.* II. Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn 1958, 237—247.
- [10] SACKUR, O.: *Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme.* Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), 958—980.
- [11] TETRODE, H.: *Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum.* Ann. d. Phys. (4), 38 (1912), 434—442.
- [12] Pozri 9., s. 420—434, s. 527—534, s. 584—592, s. 593—602, s. 603—617.
- [13] EHRENFEST, P. - TRKAL, V.: *Ableitung des Dissociationsgleichgewichts aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung chemischer Konstanten.* Ann. d. Phys. (4) 65 (1921) 609—628.
- [14] PARTINGTON, J. R.: *A History of Chemistry, Vol. IV.* London, Mac Millan Co. 1964.
- [15] ROOZEBOOM, H. W. B.: *Die heterogene Gleichgewichte.* Braunschweig 1911.
- [16] PINKAVA: *Correspondence of the Czech Chemist František Wald with W. Ostwald, E. Mach, P. Duhem, J. W. Gibbs and other Scientists of that Time.* Praha, Academia 1987.
- [17] GIBBS, J. W.: *Elementary Principles in Statistical Mechanics.* New Haven, Yale University Press 1902.
- [18] Einstein, A.: *Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik.* Annalen der Physik, 11 (1903), 170—187. Ruský preklad in: EINSTEIN, A.: *Sobranije naučnych trudov. Tom III.* Moskva, Nauka 1966, 50—66.
- [19] EINSTEIN, A.: *Bemerkungen zu den P. Hertzschen Arbeiten: „Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik“.* Annalen der Physik 34 (1911) 175—176. Ruský preklad in: EINSTEIN, A.: *Sobranije naučnych trudov. Tom III.* Moskva, Nauka 1966, 252.
- [20] MÜNSTER, A.: *Statistical Thermodynamics. Vol. 1.* Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag 1969.