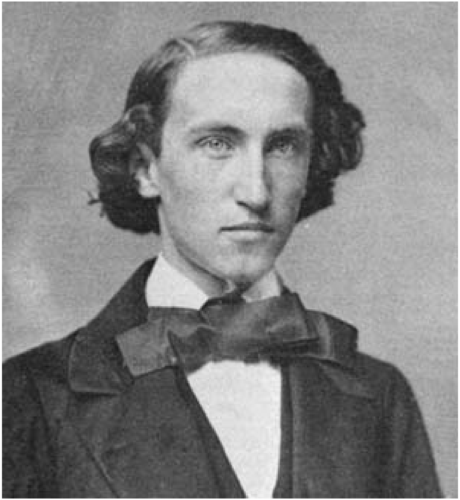
# Josiah Willard Gibbs y la Mecánica Estadística

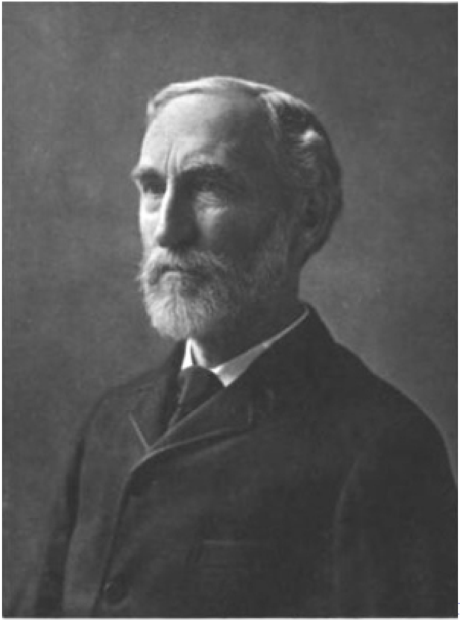
J. J. Ruiz-Lorenzo

Dep. Física, Universidad de Extremadura
http://www.unex.es/fisteor/juan

Badajoz, 10 de Diciembre de 2008

# Josiah Willard Gibbs (1839-1903)





# Josiah Willard Gibbs

- Físico Matemático americano. Fundador de la Química Física.

# Josiah Willard Gibbs

- Físico Matemático americano. Fundador de la Química Física.
- Nació y murió en New Haven (Connecticut).

# Josiah Willard Gibbs

- Físico Matemático americano. Fundador de la Química Física.
- Nació y murió en New Haven (Connecticut).
- Su padre fue teólogo.

# Josiah Willard Gibbs

- Físico Matemático americano. Fundador de la Química Física.
- Nació y murió en New Haven (Connecticut).
- Su padre fue teólogo.
- Medalla Copley de la Royal Society.

# Josiah Willard Gibbs

- Físico Matemático americano. Fundador de la Química Física.
- Nació y murió en New Haven (Connecticut).
- Su padre fue teólogo.
- Medalla Copley de la Royal Society.
- Catedrático (1871) en la Universidad de Yale (sin sueldo hasta 1880).

# Josiah Willard Gibbs

- Físico Matemático americano. Fundador de la Química Física.
- Nació y murió en New Haven (Connecticut).
- Su padre fue teólogo.
- Medalla Copley de la Royal Society.
- Catedrático (1871) en la Universidad de Yale (sin sueldo hasta 1880).
- Viaje a Europa (1866-1869): Paris, Berlín y Heildeberg. Influencias de Kirchhoff y Helmholtz.

# Josiah Willard Gibbs

- Físico Matemático americano. Fundador de la Química Física.
- Nació y murió en New Haven (Connecticut).
- Su padre fue teólogo.
- Medalla Copley de la Royal Society.
- Catedrático (1871) en la Universidad de Yale (sin sueldo hasta 1880).
- Viaje a Europa (1866-1869): Paris, Berlín y Heildeberg. Influencias de Kirchhoff y Helmholtz.
- Primer Doctor en Ingeniería en U.S.A.

# Mayores Contribuciones

- Regla de las fases.

# Mayores Contribuciones

- Regla de las fases.
- Ecuación de Gibbs-Duhem.

# Mayores Contribuciones

- Regla de las fases.
- Ecuación de Gibbs-Duhem.
- Fenómeno de Gibbs.

# Mayores Contribuciones

- Regla de las fases.
- Ecuación de Gibbs-Duhem.
- Fenómeno de Gibbs.
- Análisis Vectorial.

# Mayores Contribuciones

- Regla de las fases.
- Ecuación de Gibbs-Duhem.
- Fenómeno de Gibbs.
- Análisis Vectorial.
- Conceptos de potencial químico y energía libre.

# Mayores Contribuciones

- Regla de las fases.
- Ecuación de Gibbs-Duhem.
- Fenómeno de Gibbs.
- Análisis Vectorial.
- Conceptos de potencial químico y energía libre.
- Mecánica Estadística.

# Valedores

- J.C. Maxwell.

# Valedores

- J.C. Maxwell.
- W. Ostwald.

# Valedores

- J.C. Maxwell.
- W. Ostwald.
- H. Le Chatelier.

# Valedores

- J.C. Maxwell.
- W. Ostwald.
- H. Le Chatelier.
- E. Zermelo.

# Problema de los calores específicos de los gases

## W. Thompson [Lord Kelvin], 1900

"Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"

# Problema de los calores específicos de los gases

## W. Thompson [Lord Kelvin], 1900

"Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"

- First Cloud: "Relative motion of aether and ponderable matter."

# Problema de los calores específicos de los gases

## W. Thompson [Lord Kelvin], 1900

"Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"

- First Cloud: "Relative motion of aether and ponderable matter."
- Second Cloud: "Maxwell Boltzmann equipartition."

# Problema de los calores específicos de los gases

## W. Thompson [Lord Kelvin], 1900

"Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"

- First Cloud: "Relative motion of aether and ponderable matter."
- Second Cloud: "Maxwell Boltzmann equipartition."

## Intentos de solución

# Problema de los calores específicos de los gases

## W. Thompson [Lord Kelvin], 1900

"Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"

- First Cloud: "Relative motion of aether and ponderable matter."
- Second Cloud: "Maxwell Boltzmann equipartition."

## Intentos de solución

- Boltzmann. ¿Existe el equilibrio termodinámico?

# Problema de los calores específicos de los gases

## W. Thompson [Lord Kelvin], 1900

"Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"

- First Cloud: "Relative motion of aether and ponderable matter."
- Second Cloud: "Maxwell Boltzmann equipartition."

## Intentos de solución

- Boltzmann. ¿Existe el equilibrio termodinámico?
- Maxwell. ¿Cuál es la constitución molecular?

# Problema de los calores específicos de los gases

## W. Thompson [Lord Kelvin], 1900

"Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"

- First Cloud: "Relative motion of aether and ponderable matter."
- Second Cloud: "Maxwell Boltzmann equipartition."

## Intentos de solución

- Boltzmann. ¿Existe el equilibrio termodinámico?
- Maxwell. ¿Cuál es la constitución molecular?
- Einstein (1902). Sigue los razonamientos de Boltzmann.

- Cap. I. General Notions. The principle of conservation of extensions-in-phase.

# Elementary Principles in Statistical Mechanics (1901)

- Cap. I. General Notions. The principle of conservation of extensions-in-phase.
- Cap. IV. On the distribution-in-phase called CANONICAL, in which the index function of probability is a linear function of the energy.

# Elementary Principles in Statistical Mechanics (1901)

- Cap. I. General Notions. The principle of conservation of extensions-in-phase.
- Cap. IV. On the distribution-in-phase called CANONICAL, in which the index function of probability is a linear function of the energy.
- Cap. V. Average values in a canonical ensemble of systems.

# Elementary Principles in Statistical Mechanics (1901)

- Cap. I. General Notions. The principle of conservation of extensions-in-phase.
- Cap. IV. On the distribution-in-phase called CANONICAL, in which the index function of probability is a linear function of the energy.
- Cap. V. Average values in a canonical ensemble of systems.
- Cap. VIII. On certain important functions of the energies of a system.

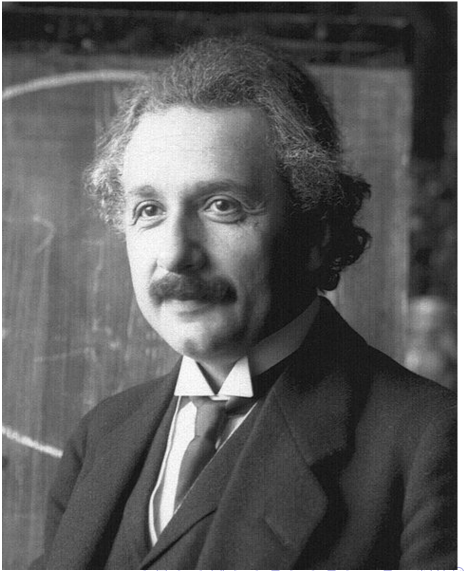
# Elementary Principles in Statistical Mechanics (1901)

- Cap. I. General Notions. The principle of conservation of extensions-in-phase.
- Cap. IV. On the distribution-in-phase called CANONICAL, in which the index function of probability is a linear function of the energy.
- Cap. V. Average values in a canonical ensemble of systems.
- Cap. VIII. On certain important functions of the energies of a system.
- Cap. IX. The function $\phi[= \log \Gamma]$ and the canonical distribution.

# Elementary Principles in Statistical Mechanics (1901)

- Cap. I. General Notions. The principle of conservation of extensions-in-phase.
- Cap. IV. On the distribution-in-phase called CANONICAL, in which the index function of probability is a linear function of the energy.
- Cap. V. Average values in a canonical ensemble of systems.
- Cap. VIII. On certain important functions of the energies of a system.
- Cap. IX. The function $\phi[= \log \Gamma]$ and the canonical distribution.
- Cap X. On a distribution in phase called microcanonical in which all the systems have the same energy.

# Albert Einstein (1879-1955)



## Einstein 1902

### 6. *Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik; von A. Einstein.*

---

So gross die Errungenschaften der kinetischen Theorie der Wärme auf dem Gebiete der Gastheorie gewesen sind, so ist doch bis jetzt die Mechanik nicht im stande gewesen, eine hinreichende Grundlage für die allgemeine Wärmetheorie zu liefern, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, die Sätze über das Wärmegleichgewicht und den zweiten Hauptsatz unter alleiniger Benutzung der mechanischen Gleichungen und der Wahrscheinlichkeitsrechnung herzuleiten, obwohl Maxwell's und Boltzmann's Theorien diesem Ziele bereits nahe gekommen sind. Zweck der nachfolgenden Betrachtung ist es, diese Lücke auszufüllen. Dabei wird sich gleichzeitig eine

# Trilogía de Einstein (II)

## Einstein 1903

9. ***Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik; von A. Einstein.***

In einer neulich erschienenen Arbeit habe ich gezeigt, daß die Sätze vom Temperaturgleichgewicht und der Entropiebegriff mit Hülfe der kinetischen Theorie der Wärme hergeleitet werden können. Es drängt sich nun naturgemäß die Frage auf, ob die kinetische Theorie auch wirklich notwendig ist, um jene Fundamente der Wärmetheorie herleiten zu können, oder ob vielleicht bereits Voraussetzungen allgemeinerer Art dazu genügen können. Daß dieses letztere der Fall ist, und durch welche Art von Überlegungen man zum Ziele gelangen kann, soll in dieser Abhandlung gezeigt werden.

# Trilogía de Einstein (III)

## Einstein 1904

### 6. *Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme; von A. Einstein.*

---

Im folgenden gebe ich einige Ergänzungen zu einer letztes Jahr von mir publizierten Abhandlung.[1])

Wenn ich von „allgemeiner molekularer Wärmetheorie“ spreche, so meine ich damit eine Theorie, welche im wesentlichen auf den in § 1 der zitierten Abhandlung genannten Voraussetzungen beruht. Ich setze jene Abhandlung als bekannt voraus, um unnütze Wiederholungen zu vermeiden, und bediene mich der dort gebrauchten Bezeichnungen.

Zuerst wird ein Ausdruck für die Entropie eines Systems abgeleitet, welcher dem von Boltzmann für ideale Gase ge-

Though Einstein, in his reply to P. Hertz, admitted that if he had known Gibbs' book at that time, "I would not have published those papers at all, and would have concentrated on just a few points,"[100] he was, nevertheless, not content with many points of Gibbs' treatment. In a review of H. A. Lorentz book, *Les Théories Statistiques en Thermodynamique*,[82] he stated:

> Anyone who has studied mathematical theories knows the following painful experience: he verifies with effort and eagerness every step of the deduction and, at the end of his endeavors, understands nothing.... Against this evil only the sincerity of the author helps, who should not withhold himself from putting even incomplete guiding principles into the hands of the reader if they have substantiated his fork. In theoretical physics there exists no other topic in which this requirement is more difficult to satisfy than in statistical mechanics. Every connoisseur will agree with me that Gibbs, in his pioneering book on this subject, had sinned heavily against this law. There are many who have read, verified, and *not* understood it.[101, 102]