

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 konstruovat 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