

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 difference 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

$$\delta Q = dE + \delta W$$

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

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

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 Gibbsa (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 opětovnému 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 Avogadem (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