

# ДЖОЗАЙЯ ВИЛЛАРД ГИББС. БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК<sup>1</sup>

У. И. ФРАНКФУРТ

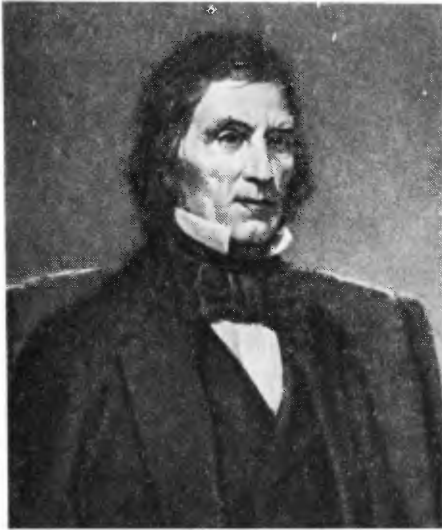
Джозайя Виллард Гиббс родился 11 февраля 1839 г. на северо-востоке США — в Нью-Хейвене, штат Коннектикут. Семья Гиббсов была одной из самых просвещенных в городе. Многие из его предков со стороны отца окончили Гарвард, Йель, Принстон. В этой семье встречались агрономы, юристы, теологи. Отец Джозайи окончил Йельский колледж в 1809 г., затем несколько лет посвятил изучению сирийского, халдейского и древнееврейского языков. В 1819 г. он получил в Гарварде степень доктора искусств, а позднее стал профессором в богословской школе в Нью-Хейвене. Ему принадлежит ряд работ по сравнительной грамматике индоевропейских языков, по археологии. В семье матери Гиббса встречались математики и физики. Один из ее предков, физик Джонатан Диккинсон, был первым президентом Принстона. Ее отец, дед Джозайи, был профессором физики и химии.

В 1848 г. Джозайя поступил в частную школу, но через год перешел в школу Гопкинса, считавшуюся лучшей в городе. В ней основное внимание уделялось классическим языкам, английской грамматике и сочинениям. Из математических дисциплин изучались арифметика и алгебра. В 1854 г., сдав вступительные экзамены, он поступил в Йельский колледж. В колледже профессорами Гиббса были Силлимэн-младший, Ольмстед (физика), Ньютон (математика). Последний был известен многолетними наблюдениями падающих звезд и метеоров, при обработке которых он пользовался новым тогда статистическим методом. Он был иностранным членом Лондонского королевского общества. Весной 1858 г. Гиббс окончил колледж. Осенью того же года он поступил на «отделение наук» Йельского университета для продолжения образования в области математики и техники. В 1861 г. умер отец, юноша Гиббс стал главой семьи, и на его плечи легла забота о сестрах — Анне, Юлии и Эмили. Он продолжает занятия в университете.

Для диссертации Гиббс выбрал техническую тему: «О форме зубьев цилиндрической зубчатой передачи». В 1863 г. диссертация была успешно защищена и Гиббс стал доктором философии. После защиты диссертации Гиббс был назначен на три года преподавателем Йельского колледжа. Первые два года он преподавал латынь и только на третий год выбрал курс по своему желанию — физику. Сохранившиеся заметки Гиббса позволяют выделить три темы, привлекавшие внимание молодого ученого. Первые две — разработка конструкции экономичной гидравлической турбины с простым и надежным регулятором скорости и изобретение воздушного тормоза для железнодорожных вагонов — носили прикладной характер, третья — метрическая система мер — имела и теоретическое и практическое значение.

В 1866 г. истек трехлетний срок назначения Гиббса на должность преподавателя колледжа, и в августе того же года он вместе с двумя своими

<sup>1</sup> Статья написана на основе кн. *Франкфурт У. И., Френк А. М. Джозайя Виллард Гиббс. М.: Наука, 1964.*



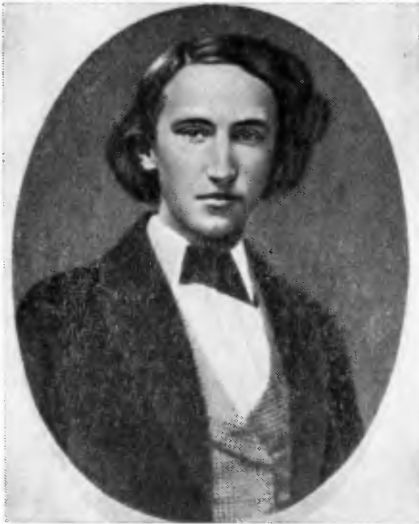
Отец Дж. В. Гиббса



Мать Дж. В. Гиббса

сестрами отплыл в Европу для продолжения образования. Они остановились в Париже. Из сохранившихся записных книжек и расписания занятий видно, что он посещал курсы Шаля по высшей геометрии, Лиувилля по теории чисел, Дюамеля по высшей алгебре, Дарбу по математической физике и механической теории тепла, Серре по небесной механике и эллиптическим функциям. В то же время Гиббс знакомится с трудами французских классиков физики и математики — Лагранжа, Лапласа, Пуассона и Коши. Летом 1867 г. он направился в Берлин. Если в Париже Гиббс большую часть времени уделял математике, то в Берлине он занимался в основном физикой и механикой. Он знакомится с трудами Гаусса, Клебша, Якоби, Гамильтона по теоретической механике; Френеля, Гамильтона и других — по оптике; Липшица, В. Томсона, К. Неймана — по электродинамике. На 1868/69 учебный год Гиббс переезжает в Гейдельберг, где в это время работали Гельмгольц, Бунзен, Кирхгоф.

После возвращения из Европы он поселился вместе с сестрами в отцовском доме. За время отсутствия Вилларда муж сестры Юлии перестроил дом с тем, чтобы в нем могла удобно жить вся семья. Гиббс назначается профессором математической физики Йельского университета без жалованья. Для самого Гиббса такое положение было не лишено определенных преимуществ. Оно позволяло не загружаться большим числом обязательных занятий и освобождало от различных хлопотных обязанностей, возлагавшихся на штатных преподавателей. Его материальное положение было достаточным, чтобы обеспечить независимое существование. Тихий провинциальный Нью-Хейвен давал Гиббсу все, что нужно для работы: спокойную жизнь в семье, необходимые книги в личной и в университетской библиотеках,



Гиббс — студент

достаточно свободного времени для углубленных размышлений, почитание студентов и коллег, живописные окрестности для прогулок. В 1871/72 учебном году у Гиббса занимались только два студента: Чарльз Гастингс и Артур Райт. Оба впоследствии стали профессорами Йельского университета и членами Национальной академии наук. В качестве основного курса Гиббс выбрал «Трактат о механике» Пуассона.

Наряду с механикой в 1871 г. Гиббса интересует область физической оптики. В 1872/73 учебном году к волновой теории света добавился курс теории потенциала. В первые годы после возвращения из Европы Гиббс занимался усовершенствованием регулятора Уатта с коническим маятником — проблемой, на которую он обратил внимание еще в годы, предшествующие получению докторской степени. По статьям, изученным Гиббсом во время пребы-

вания в Берлине, видно, что он был знаком с различными попытками устранить основные дефекты регулятора Уатта: медленность реакции и внесение сравнительно больших возмущений в регулируемую скорость. Усовершенствованная модель была построена Гиббсом в 1872 г. и сейчас хранится в лаборатории, где он работал. В 1872 г. Гиббс начал заниматься термодинамикой и вскоре представил Коннектикутской академии свою первую статью «Графические методы в термодинамике газов и жидкостей».

История применения диаграмм в термодинамике началась с работы Клапейрона «Мемуар о движущей силе тепла»<sup>2</sup>. Он ввел диаграмму давление-объем для изображения того процесса, который сейчас принято называть циклом Карно, и для получения уравнения зависимости давления от объема при фазовых переходах (уравнение Клапейрона—Клаузиуса).

Дальнейшее развитие графических методов связано с именами Рэнкина, применившего их в теории тепловых машин, Эндрюса, представившего с их помощью непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества, и ряда других ученых. Однако до Гиббса этот метод в основном использовался для иллюстрации уже готовых результатов, причем применялась главным образом диаграмма давление-объем. Гиббс убедительно показал преимущества использования в качестве одной из координат энтропии и построения, например, диаграмм энтропия-температура и энтропия-объем.

Логическим продолжением и обобщением идей, развитых в первой статье, явилась вторая работа Гиббса, опубликованная в 1873 г. в Известиях Кон-

<sup>2</sup> *Clapeyron B. Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur.* — *J. Ecole polytechn.*, 1834, 14, cah. 23; *Van-der-Waals H. D., Konstaam F.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936.



Дом Гиббсов

нектикутской академии,— «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей». Здесь он вводит уже трехмерные диаграммы. Из пяти величин, входящих в основное уравнение, объединяющее первое и второе начало термодинамики для обратимых процессов: объем  $V$ , давление  $p$ , температура  $t$ , энергия  $\epsilon$  и энтропия  $\eta$  — Гиббс выбирает в качестве параметров объем, энергию и энтропию и выражает соотношение между ними с помощью поверхности, названной им *термодинамической поверхностью тела*.

Единственный пример трехмерной диаграммы до Гиббса встречается в работе Джемса Томсона, появившейся в 1872 г.,— «Соображения о резком изменении кипения или конденсации, в связи с непрерывностью жидкого состояния вещества». Но Томсон применял диаграмму объем-давление-температура, что менее удобно.

Уже в этой работе использована функция  $\epsilon - t\eta + pv$ , которая была позже названа термодинамическим потенциалом (обозначения см. на с. 510). Эта функция является одной из четырех термодинамических функций, составляющих основу метода потенциалов Гиббса. Полное изложение этого метода дано



Физическая лаборатория Йельского университета (Слоуновская)

в третьей работе Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ». В 1872/73 учебном году он начал читать в Йеле теорию термодинамических потенциалов. В 1876 г. в Известиях Коннектикутской академии появилась первая часть его работы «О равновесии гетерогенных веществ», а в 1878 г. — вторая. В этой работе Гиббс разработал метод термодинамических функций, ввел понятие химического потенциала, установил общие условия равновесия гетерогенных систем, вывел правило фаз, создал термодинамику поверхностных явлений и электрохимических процессов, получил целый ряд формул, переоткрытых затем другими учеными (формула Гиббса — Гельмгольца, уравнение Гиббса — Доннана, закон Гиббса — Коновалова — вот далеко не полный перечень того, что содержится в этом замечательном труде).

Первые две из названных работ Гиббса, которые по своему объему соответствовали обычным статьям, были опубликованы Коннектикутской академией, но для издания третьей части большой работы «О равновесии гетерогенных веществ» не было специальных фондов. Для сбора необходимых средств среди ученых и жителей Нью-Хейвена были пущены подписные листы. Среди бумаг Гиббса сохранились списки лиц, которым были посланы оттиски его работ. Это позволяет в какой-то мере судить о том, насколько его работы стали известны ученым. В списке лиц, получивших первые две статьи, находим имена Максвелла, В. Томсона, Дж. Стокса, Эндрюса, Тиндала, Тейта, Джоуля, Клаузиуса, К. Неймана, Кирхгофа, Кронекера, Гельмгольца, Кундта,

Массье и других. Третья статья, кроме указанных выше лиц, была послана также Больцману, Ирншоу, Бунзену, Веберу, Вейерштрассу, Дарбу, Лиувиллю, Релею, Дюма, Гирну, М. Бертело, Сильвестеру, Роуланду и другим. Кроме того, работы были посланы редакциям журналов «Fortschritte der Physik», «Fortschritte der Mathematik», «Nature», «Archiv der Mathematik und Physik». Если к этому добавить, что библиотека академии высылала в порядке обмена эти работы 170 научным обществам, то становится ясной неосновательность версии о том, что лишь с переводом Оствальдом работ Гиббса в 1892 г. последний стал известен в Европе.

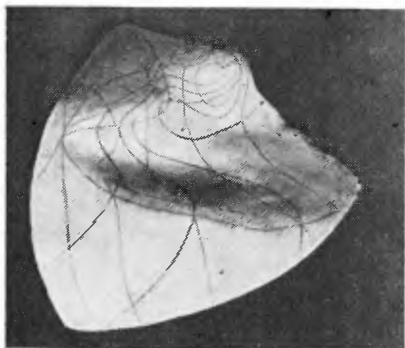
Первым, кто отозвался на работы Гиббса 1873 г., был Клерк Максвелл. Выступая 18 февраля 1875 г. на заседании Английского химического общества в Лондоне с речью «О динамическом доказательстве молекулярного строения тел», опубликованной затем в журнале «Nature», он сказал: «Чисто термодинамические соотношения между различными состояниями вещества не относятся к нашему предмету, так как они независимы от специальных молекулярных теорий. Однако я не могу не отметить весьма важного вклада Америки в эту часть термодинамики, который был сделан проф. Виллардом Гиббсом из Йельского колледжа. Он дал замечательно простой и вполне удовлетворительный метод изображений соотношений между различными состояниями вещества. С помощью этой модели могут быть сразу решены проблемы, долго не поддававшиеся ни моим усилиям, ни усилиям других исследователей»<sup>3</sup>.

В том же 1875 г. вышло четвертое издание «Теории теплоты» Максвелла, в котором он писал: «Американец профессор Д. Виллард Гиббс, которому мы обязаны тщательным изучением различных способов представления термодинамических отношений диаграммами на плоскости, предложил очень удобный метод изучения свойств вещества с помощью поверхности»<sup>4</sup>. Максвелл собственноручно изготовил несколько моделей термодинамической поверхности для воды и один экземпляр послал Гиббсу. Эта модель находилась в кабинете Гиббса в Слоуновской лаборатории. Когда его спрашивали, кто изготовил модель, он скромно отвечал: «Один друг», стесняясь признаться, что этим другом был великий Максвелл. В статье «Диаграммы» в 7-м томе Британской энциклопедии, вышедшем в 1877 г., Максвелл опять отмечал, что применение диаграмм в термодинамике было весьма полно представлено Гиббсом.

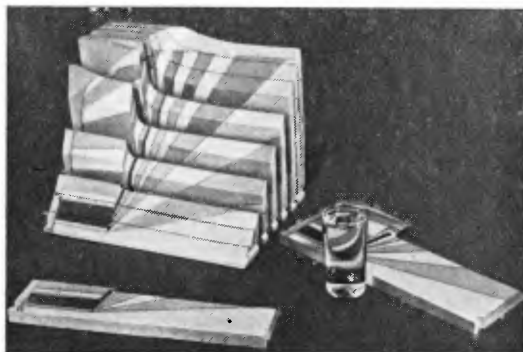
Максвелл не только восторгался работами Гиббса, но и рекомендовал их своим сотрудникам и ученикам. В сохранившемся архиве Гиббса имеются письма одного из них, А. Фримена. В первом письме, датированном 1875 г., Фримен сообщает Гиббсу об изготовлении модели термодинамической поверхности и просит перепечатать обе его начальные статьи в более распространенном журнале. Максвелл высоко ценил и третью работу Гиббса. В 1876 г. в Лондоне была открыта первая Международная выставка научной аппаратуры, на которую съехались многие видные европейские ученые, среди них Гельмгольц, Пикте, Эндрус и другие. Они выступали с лекциями на специально организованных с этой целью собраниях. Максвелл выбрал в

<sup>3</sup> Nature, 1875, 11, p. 359.

<sup>4</sup> Максвелл К. Теория теплоты в элементарной обработке. Киев, 1888, с. 170.



Модель термодинамической поверхности, изготовленная Максвеллом



Современная модель термодинамической поверхности для воды

качестве темы для своего доклада равновесие гетерогенных веществ. Стараюсь привлечь внимание наиболее широкого круга специалистов к работе Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ», Максвелл упомянул о ней в статье «Диффузия» в Британской энциклопедии в том же году. Отметив, что условия равновесия гетерогенных систем были исследованы Гиббсом в серии статей, он подчеркнул важность введения понятия химического потенциала.

Гиббс не любил больших собраний, участие в которых было связано с далекими поездками и нарушением привычного для него режима жизни. Поэтому он чаще всего отказывался от многочисленных приглашений на конференции, выставки, торжественные заседания. Это сказалось и на его участии в работе академии. Из сорока собраний, созданных за двадцать с лишним лет его членства в этой организации, он посетил лишь семь, причем четыре проводились в Нью-Хейвене. На далекие поездки он решался только тогда, когда хотел выступить с докладом на тему, которую считал важной. Так, в 1882 г. на собрании в Нью-Йорке он прочитал доклад «Об общих уравнениях оптики, выведенных из электромагнитной теории света», а через 15 лет в Вашингтоне — доклад «Об определении орбит планет и комет».

В 1880 г. Гиббс избирается членом еще одного авторитетного научного общества — Американской академии искусств и наук в Бостоне. Именно это старейшее научное учреждение страны (созданное в 1780 г.) отметило его заслуги, присудив ему в 1881 г. премию Румфорда — почетнейшую награду для американского ученого. То ли из-за недомогания, то ли из-за нелюбви к почестям Гиббс не поехал в Бостон для получения премии. Секретарь академии профессор Трубридж, который был его представителем на церемонии, зачитал письмо лауреата.

«Американской академии искусств и наук.

Джентльмены! Сожалея, что не могу присутствовать на собрании, на которое приглашен Вашим президентом, я хочу выразить свою признательность за высокую честь, мне оказанную. Это признание значения моей трактовки вопросов термодинамики тем более приятно, что ценность теоретиче-

ских исследований труднее определить, чем результаты трудов в других областях. Одной из основных задач теоретического исследования в любой области знания является установление такой точки зрения, с которой объект исследования проявляется с наибольшей простотой. Сам исследователь меньше всех способен составить себе правильное суждение об успехе в этом отношении. Поэтому одобрение методов исследования компетентными судьями дает особое удовлетворение.

Ведущей идеей моей работы «О равновесии гетерогенных веществ» было выявление роли энергии и энтропии в теории термодинамического равновесия. При их помощи легко выразить общее условие равновесия, а приложение его к различным случаям приводит сразу к специальным условиям, характеризующим эти случаи. Мы получаем, таким образом, следствия из основных принципов термодинамики (которые содержатся в определениях энергии и энтропии) более простым путем, быстрее приводящим к решению проблем, чем обычный метод, при котором детально рассматриваются отдельные части циклического процесса. Достигнутые мною результаты в значительной мере совпадали с ранее полученными другими методами, но поскольку я легко получил данные, бывшие мне до тех пор полностью или частично неизвестными, мое мнение о пригодности принятого мною метода еще более подтвердилось.

Один выдающийся немецкий физик сказал (если память мне не изменяет), что долг теоретического исследования состоит в том, чтобы выработать форму выражения результатов экспериментов. В данном случае мы приходим к некоторым функциям, играющим основную роль в определении поведения вещества по отношению к химическому равновесию. Но форма этих функций должна быть определена экспериментами, и тут мы встречаемся с величайшими трудностями и находим необъятное поле работы. Вероятно, в большинстве случаев мы должны сначала удовлетвориться тем, что узнаем об этих функциях лишь то, что возможно, не надеясь прийти сразу к их полным выражениям. Только в простейших случаях — при исследовании газов — я смог написать уравнение, выражающее такую функцию для тела с изменяющимся составом, причем даже в данном случае это уравнение справедливо со степенью приближения, соответствующей близости газа к состоянию, которое мы называем идеальным.

Выражая благодарность за благосклонную оценку моих усилий, остаюсь Ваш

Д. Виллард Гиббс

Нью-Хейвен, 10 января 1881 г.»

Это письмо — одно из немногих публичных выступлений Гиббса с оценкой собственных работ — характерно в нескольких отношениях. Во-первых, стиль письма выражает исключительную скромность ученого. Ведь предложенный им метод, о котором в письме говорится, что он дает возможность легко выразить общие условия равновесия, стал вехой в развитии термодинамики и породил целое направление в техническом приложении этой науки. Наконец, существенно отметить признание Гиббсом большой роли эксперимента в развитии теоретического исследования.



В 1887 г. была построена физическая лаборатория Слоуна, где помещались кабинет и аудитория Гиббса в последние двадцать лет его жизни. По описанию его биографа Уиллера, кабинет располагался на втором этаже и состоял из единственной светлой комнаты с тремя большими окнами. Он был обставлен просто: стулья, книжные полки и подвижная доска. Гиббс писал за большим столом, доска стояла в противоположном углу. Обычных для кабинетов картотек, чернильниц, блокнотов не было, так как хозяин пользовался автоматической ручкой, бумаги держал в папках в столе или на книжных полках. Тут же стоял большой черный шар, который помогал Гиббсу создавать пространственные образы. Были и другие модели — гипсовые эллипсоиды, волновые поверхности Френеля в одноосных и двuosных кристаллах и максвелловская «статуя воды» (модель термодинамической поверхности). Стол содержался всегда в полном порядке.

Ни в каких воспоминаниях студентов и коллег Гиббса не встречается даже намек на какие-либо профессорские причуды или на связанные с его именем университетские анекдоты. Ему приписывают всего несколько афоризмов, высказанных при различных обстоятельствах, но все они непосредственно связаны со стилем его мышления, с его научным методом. Однажды, участвуя в долгом заседании, на котором обсуждалась роль математики и языков в подготовке студентов, он немало удивил своих коллег, выразив желание высказаться (обычно он в таких случаях молчал). Но, поднявшись, Гиббс сказал всего три слова: «Математика — это язык». В другой раз, объясняя, почему в своих работах он стремится к наиболее общему охвату изучаемого явления, не требующему детализации механизма, он сказал: «Целое проще части». Наконец, выступая на одном из заседаний математического клуба Нью-Хейвена, Гиббс выразился с присущим ему юмором: «Математик может говорить, что ему хочется, но физик должен, хотя бы в какой-то мере, быть в здравом рассудке».

Став известным человеком, Гиббс мало изменился. Скромный, приветливый в общении с людьми, он никогда не проявлял честолюбия или высокомерия. Будучи автором глубочайших исследований, он никогда не ссыался на важность своих работ и не уклонялся от выполнения самых простых поручений, не отказывал в помощи студентам, просившим у него консультации.

К пятидесяти годам Гиббс был членом двух американских академий и многих иностранных обществ, но почести и годы мало сказывались на его внешнем и внутреннем облике. Один из его племянников писал в воспоминаниях:

«Мой дядя очень любил природу и охотно совершал прогулки, иногда весьма далекие. Последние 12—15 лет жизни это был для него единственный вид спорта». По мере развития города сельские местности отдалялись от района, где жил Гиббс; он выезжал за пределы города и оттуда начинал свою прогулку. Большею частью он гулял один, но причиной этого не была необщительность. Он был слишком хорошим ходоком, и его друзьям было трудно с ним ходить. Во время этих одиноких прогулок он не отвлекался от своих исследований, и весьма вероятно, что многие важные идеи были продуманы в это время.

Несколько выше среднего роста, с седыми волосами и бородкой, всегда тщательно одетый, с отличной выправкой, он никогда не спешил, никогда никуда не опаздывал. Его привычки, как и образ мыслей, оставались весьма постоянными.

В первой половине 80-х годов имя Гиббса стало встречаться в статьях различных физиков. Трудно точно установить, когда, например, ознакомился с трудами Гиббса Макс Планк. Но уже в статье «Испарение, плавление и сублимация», завершенной в 1881 г., он писал: «Для облегчения понимания можно воспользоваться геометрическими представлениями. Впервые Гиббс весьма остроумно провел такого рода рассмотрение для всех важнейших случаев термического поведения тел путем введения термодинамической модели»<sup>5</sup>. Здесь Планк ссылается на работу о термодинамических поверхностях, а в статье 1883 г. «О термодинамическом равновесии газовых масс» он сослался на гиббсовские условия равновесия гетерогенных веществ: «Хорстман и Гиббс воспользовались уже этим законом (вторым законом термодинамики. — *Aem.*) для установления условий состояния химического равновесия. В ряде статей они обратились к изучению условий диссоциации. Краткий обзор полученных ими результатов, хорошо согласующихся с опытом, дал недавно Лемуан»<sup>6</sup>. Здесь Планк ссылается не на основную статью Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ», а на авторский реферат, помещенный в 1889 г. в «*American Journal of Science*». В статье «О принципе возрастания энтропии» (1887), указав, что Гиббс, Гельмгольц и Хорстман распространили применения второго пачала термодинамики на петепловые процессы, и упомянув о термодинамической функции Массье — Гиббса, Планк писал: «В первом разделе будут выведены фундаментальные уравнения, которые позволяют узнать о направлении какой-либо реакции, так же как это позволяют условия равновесия. Содержание этого раздела, по существу, полностью совпадает с данной несколько лет тому назад Гиббсом теорией, к сожалению, еще слишком малоизвестной»<sup>7</sup>. Тут ссылка дается уже на основную работу Гиббса в Известиях Коннектикутской академии.

Многие выдающиеся немецкие физики и химики, и среди них Гельмгольц, интересовались вновь зарождающейся наукой — физической химией. В 1882 г. Гельмгольц вывел соотношение, показывающее зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры; оно теперь известно как уравнение Гиббса—Гельмгольца.

Гельмгольц уже в эти годы знал и понимал важность трудов Гиббса. В статье «К термодинамике химических процессов» (1883) он писал: «Наконец, термодинамические условия молекулярных и химических процессов в системах тел, состоящих из произвольного числа различных веществ, были весьма общим и всеобъемлющим путем развиты аналитически Д. В. Гиббсом (1878). При этом была найдена и характеристическая функция Массье, названная „силовой функцией при постоянной температуре“. Общие результаты

<sup>5</sup> *Planck M.* Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren. — *Ann. Phys.*, 1882, 15, S. 446—475.

<sup>6</sup> *Planck M.* Über das thermodynamische Gleichgewichte von Gasgemengen. — *Ann. Phys.*, 1883, 19, S. 358—378.

<sup>7</sup> *Planck M.* О принципе возрастания энтропии. Третье сообщение. — Избр. тр. М.: Наука, 1975, с. 36.

этих исследований не обнаруживают, естественно, существенных различий, поскольку они являются просто следствиями общеизвестных принципов термодинамики». Биограф Гельмгольца Л. Кенигсбергер свидетельствует, что в последние годы жизни знаменитый немецкий ученый готовил к печати обзор своих работ по химической термодинамике, в котором указывал на приоритет Гиббса в использовании понятия свободной энергии. Побывав в Америке в 1893 г., за год до своей смерти, Гельмголец выражал сожаление, что ему не удалось познакомиться и поговорить с Гиббсом.

В Англии, где Максвелл первым «открыл» Гиббса, его продолжали ценить по достоинству. Приведем, например, высказывания преемника Максвелла на посту директора Кавендишской лаборатории Релея. В своей президентской речи перед собранием Британской ассоциации в 1884 г. он говорил, что на фундаменте термодинамики уже выросло здание значительных размеров благодаря трудам многих физиков, «среди которых следует особенно отметить Вилларда Гиббса и Гельмгольца».

В работах «Пена» и «Поверхностная вязкость воды», опубликованных в 1890 г., Релей отмечает «мастерское теоретическое рассмотрение жидких пленок профессором Гиббсом», «весьма ценное рассмотрение Гиббсом этого вопроса» и называет последнего одним из основоположников учения о поверхностном натяжении жидкостей. Известно, что Релей пытался убедить в плодотворности гиббсовских методов В. Томсона, который не верил им, как не верил электромагнитной теории света Максвелла.

Об отношении к Гиббсу Дж. Дж. Томсона можно судить по письмам 1884 г. и по характерному рассказу самого Томсона. Когда в 1887 г. в США был основан новый университет, его президент поехал в Европу для приглашения профессоров. В Кембридже он просил Томсона назвать кандидата на кафедру молекулярной физики. Ответ был неожиданным: «Вам не стоило для этого приезжать в Европу; лучшего человека вы могли найти в Америке — Вилларда Гиббса». Президент решил, что имеется в виду Уолкотт Гиббс — хорошо известный химик. «Нет, я говорю о Вилларде Гиббсе», — ответил Томсон и рассказал о некоторых его работах. Подумав несколько минут, президент все-таки просил назвать другого кандидата, сказав: «Если бы Гиббс был привлекающей внимание личностью, я бы знал его».

Рано признали Гиббса и в Голландии, и в этом заслуга в первую очередь Ван-дер-Ваальса. Еще в 1873 г. он опубликовал свои уравнения состояния жидкостей и газов, но встретил затруднения при рассмотрении бинарных систем. Распространить теорию уравнений состояния на бинарные и высшие смеси Ван-дер-Ваальсу помогли методы Гиббса, которые он начал излагать в своих лекциях с 1881 г. В «Курсе термостатики» Ван-дер-Ваальса и Константа читаем: «В конце 70-х годов Гиббсу удалось дать закону энтропии Карно—Клаузиуса такое толкование, что из него можно было полностью вывести условия для равновесия материальных систем при помощи теории уравнения состояния, причем это оказалось возможным как для однокомпонентных систем, так и для смесей любой сложности, и для твердых, и для газообразно-жидких состояний. Гиббс указал также методы вычисления механических и химических сил».

Созданная Ван-дер-Ваальсом школа физикохимиков (Розебом, Шрейне-

мейкерс, Ван-Лаар, Ван-Рейн, Ван-Алкемаде и др.) фактически соединила гиббсовскую термодинамику с конкретными проблемами химии, особенно в области сложных гетерогенных равновесий. Наиболее существенные результаты тут принадлежат Гендрику Розебому (1854—1907).

Начав свою научную деятельность в 80-х годах под руководством видного химика Ван-Беммелена, Розебом занимался изучением равновесия в системе, состоящей из двух взаиморастворимых веществ, могущих образовать твердые соединения и существующих в трех агрегатных состояниях. Построенные им для такой системы диаграммы давление-температура заинтересовали Ван-дер-Ваальса, сумевшего дать теоретическое объяснение всех особенностей этих кривых. В 1886 г. в Лейдене состоялось совещание с участием Ван-Беммелена, Лоренца, Каммерлинга-Оннеса и Розебома. На этом совещании Ван-дер-Ваальс дал подробный обзор работ Гиббса, подчеркнув значение правила фаз. Для Розебома это правило было настоящим откровением. Он немедленно разыскал у студентов Ван-дер-Ваальса конспект лекций по термодинамике, в которых излагались идеи Гиббса, и взялся за изучение «равновесия гетерогенных веществ». Правило фаз стало ключом к большинству задач, решенных им в последующие годы. Розебом не только сам пользовался этим правилом, но и широко пропагандировал его в своих лекциях и статьях.

Из голландцев, не принадлежащих к этой школе, необходимо отметить видного химика Вант Гоффа, который высоко отзывался о Гиббсе, хоть и не был сторонником его методов. В своей статье «Правило фаз» Вант Гофф признавал, что гиббсовская трактовка этого вопроса шире, чем его собственная, данная в 1884 г., до ознакомления с работой «О равновесии гетерогенных веществ».

Во Франции на работы Гиббса откликнулся Пьер Дюгем. В 1884 г. он написал статью о термодинамическом потенциале (термин принадлежит ему), а в 1886 г. — книгу «Термодинамический потенциал и его приложения к химической механике и к теории электрических явлений», основанную на идеях Гиббса. Сама книга особенного успеха не имела, но из нее химик Ле Шателье узнал, что полученный им в 1884 г. закон смещения равновесия в зависимости от внешних факторов (так называемый принцип Ле Шателье) является лишь частным случаем общего положения, найденного за десять лет до этого Гиббсом. Говоря об этом, Ле Шателье остроумно замечает, что между решением некоторых частных задач отдельными исследователями и общим методом решения, данным Гиббсом, такая же разница, как между решением задач на максимум и минимум древними греками и дифференциальным исчислением. Но в первом случае общий метод был создан до появления частных решений, тогда как в последнем общий метод был разработан как обобщение частных. Ле Шателье писал, что после Сади Карно и Клаузиуса ни одно лицо не сделало такого важного вклада в этой области и не ввело такого большого числа новых понятий. Но в целом Франция не обладала во второй половине 80-х годов учеными, достаточно компетентными, чтобы правильно оценить все значение гиббсовских нововведений. Даже Пьер Кюри, который в эти годы написал ряд статей по вопросу роста кристаллов, по-видимому, не был знаком с работами Гиббса. Лишь в 1891 г. в «*Journal de physique*»

инженером Муре был опубликован обзор работ Гиббса, а в 1899 г. под редакцией Ле Шателлье появился французский перевод первой части работы «О равновесии гетерогенных веществ».

В 80-х годах имя Гиббса появляется и в русской физико-химической литературе. Профессор Петербургского горного института В. Ф. Алексеев в статье «Очерк современного состояния химической механики», опубликованной в 1884 г. в «Горном журнале», писал, что Гиббс одним из первых применил термодинамику к изучению явлений диссоциации. Отметим еще работу 1885 г. Д. Д. Гольдгаммера «Термодинамическая поверхность воды (по Гиббсу и Ван-дер-Ваальсу)». В 1887 г. профессор Харьковского университета И. П. Осипов подробно изложил учение Гиббса в своих лекциях по теоретической химии, а в 1889 г. знаменитый русский физик Н. А. Умов воспользовался методом термодинамического потенциала в своей работе «Термопотенциал соляных растворов». Но широкое распространение идей Гиббса в России относится уже к 90-м годам, когда о Гиббсе стали писать Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков и другие русские ученые.

Некоторое представление о путях распространения учения Гиббса дает нам и сохранившаяся переписка. Среди его корреспондентов 80-х годов встречаем физиков Дж. Дж. Томсона, Лоренца, Майкельсона, Дюгема, Лоджа, Хевисайда, Герца; химиков Рамзая, Оствальда; математиков Пирса, Сильвестера.

Тематика писем весьма разнообразна. Некоторые содержат просто приветствия по поводу выхода в свет отдельных работ. Так, например, Пирс, Крэг, Фримен, Лоренц, Лодж, Хевисайд выражают свое удовлетворение лекциями по векторному анализу, подготовленными Гиббсом для студентов в 1881—1884 гг. В других письмах содержатся предложения Гиббсу печататься в различных журналах. Известный английский физик и химик Дж. Дьюар рекомендует своего бывшего студента, который посетил Нью-Хейвен специально, чтобы познакомиться с «Максвеллом Америки»; А. Фримен благодарит за деньги, внесенные Гиббсом в фонд памяти Максвелла; Кук просит написать для Национальной академии некролог Клаузиусу.

Авторы многих писем обращаются к Гиббсу за советами в связи со своими исследованиями. Сохранилось шесть писем А. Майкельсона, интересовавшегося мнением Гиббса о результатах опыта Физо по увлечению света движущимися телами и о намечавшихся опытах по обнаружению эфирного ветра; письмо изобретателя нового типа психрометра К. Аббе по поводу методов измерения влажности воздуха и др. Все эти письма свидетельствуют о большом научном авторитете Гиббса.

Но наибольший интерес представляют письма, дающие оценку трудов самого Гиббса; в них обсуждаются различные следствия выдвинутых им фундаментальных положений и предлагаются эксперименты, которые могли бы их подтвердить. К 1884 г. относится письмо Дж. Дж. Томсона, в котором английский физик сравнивает полученные им результаты с гиббсовскими. А вот что писал в 1889 г. Г. Герц, только что закончивший свои знаменитые опыты по обнаружению электромагнитных волн<sup>8</sup>:

<sup>8</sup> Цит. по: *Wheeler L. P. J. W. Gibbs. New Haven; London, 1952, p. 98.*

«Выражаю Вам глубокую благодарность за статьи, любезно присланные Вами. Прошу Вас принять в ответ те из моих статей по электричеству, экземпляры которых у меня сохранились. С большим удовлетворением пользуюсь случаем выразить глубочайшее уважение, с которым я давно отношусь к Вашим трудам в области термодинамики. Я не овладел ими вполне, но достаточно, чтобы оценить, насколько они фундаментальны. Я нашел в Вашей работе многое, что считал впервые открытым Гельмгольцем. И я считаю ее далеко еще не исчерпанным источником знаний. То обстоятельство, что Ваш труд так поздно был оценен здесь, объясняется, по моему мнению, трудностью полностью достать кембриджские (Герц хотел сказать „коннектикутские“.— *Авт.*) „Труды“.

Что касается Ваших статей по теории света, я еще не ознакомился с ними. Но так как чувствую, что для этого потребуется еще немало времени, не хочу задерживать письмо до их прочтения.

Ваш Г. Герц».

Первыми признали Гиббса физики, математическая подготовка которых позволяла им разбираться в достаточно сложных и вместе с тем сжатых работах. Что касается химиков, то многие из них вообще не считали труды Гиббса имеющими отношение к химии. Однако им довольно быстро пришлось убедиться в обратном. Хотя приводимые Гиббсом из области химии примеры весьма элементарны и нет сведений, чтобы он когда-либо серьезно изучал эту науку, его работы стали исходными для совершенно новой фазы ее развития и, по существу, заложили фундамент химической термодинамики.

Насколько известно, первым химиком, который оценил важность новых идей, причем под непосредственным влиянием Максвелла, был профессор колледжа Гонвилля в Кембридже Патинсон-Муир, писавший Гиббсу в феврале 1880 г.:

«Я осмелился послать Вам экземпляры статей, написанных Слэтером и мною о химическом равновесии с чисто экспериментальной химической точки зрения.

Я слышал о Вашей монографии „О равновесии гетерогенных веществ“, но так как я не математик (что видно по моим статьям), то не отважился на ее чтение. Но недавно я нашел перевод Вашей работы на обыкновенный язык. Это было сделано Клерком Максвеллом на научной конференции в Южном Кенсингтоне в 1876 г. Позвольте мне как химику искренне поблагодарить Вас за замечательную работу, без которой мы, не зная математики, блуждали бы ощупью во мраке.

Результаты Вашей работы проливают свет на очень темные места теоретической химии. Я смутно нащупывал какую-то связь между энтропией и химическим равновесием, но Вы показали мне, какой смысл имели мои поиски»<sup>9</sup>.

К 1881 г. относится письмо профессора химии Гарвардского университета Уолкотта Гиббса, предлагавшего проверить экспериментально выводы Вилларда Гиббса в области термоэлектричества. В 1884—1885 гг. Гиббс получил

<sup>9</sup> Ibid., p. 86—87.

два письма от видного английского химика Вильяма Рамзая, ставшего знаменитым после открытия им инертных газов. Рамзай сообщает об опытным определении им адиабат эфира при температурах, близких к критическим, и об экспериментальном подтверждении формул Гиббса для смеси газов с изменяющимся соотношением компонент. Содержание этих писем представляет интерес как первое экспериментальное подтверждение предсказаний Гиббса. Очевидно, этот вопрос интересовал и самого Гиббса, так как в оставшихся после его смерти неопубликованных заметках имеются многочисленные расчеты по сопоставлению данных, полученных из его формул, с результатами опытов с эфиром, проведенных Рамзаем. Этими расчетами, в которых применялось уравнение состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса, Гиббс пользовался в качестве иллюстраций на лекциях.

Сохранилась довольно обширная переписка Гиббса с Вильгельмом Оствальдом. Первое письмо Оствальда датировано 26 апреля 1887 г. и послано из Риги. Упомянув об основанном им и Вант Гоффом журнале и пригласив Гиббса сотрудничать в нем, Оствальд продолжает:

«Пользуюсь случаем выразить желание моих коллег и мое личное, чтобы Ваш труд, являющийся основным в освещении вопросов приложения термодинамики к проблемам химии, стал более доступным. Не могли бы Вы переиздать его в расширенном виде, с приведением характерных примеров, в которых теперь нет недостатка? Должен признать, что Ваше произведение очень трудно, особенно для химиков, редко владеющих нужным математическим аппаратом. Я был бы очень доволен получить Ваше согласие на немецкое издание и с радостью взял бы на себя хлопоты о переводе и опубликовании. Таким образом, изучение этой области науки значительно продвинулось бы, особенно в Германии»<sup>10</sup>.

На это Гиббс ответил 3 августа того же года.

«Доктору В. Оствальду

Дорогой сэръ!

Прошу приять мои извинения за задержку ответа на Ваше любезное письмо. Некоторые затронутые в нем вопросы требовали известных раздумий (тем более, что в то время я еще не видел Вашего ценного журнала). А когда я отложил Ваше письмо, обилие других обязанностей не дало мне возможности вернуться к нему.

Я очень рад, что Вы начали издавать такого характера журнал, перед которым, по-видимому, открываются интересные перспективы. Я живо интересовался его тематикой и всегда надеялся вернуться к ней, хотя в последние годы занят другими вопросами. Однако я не в состоянии дать какие-либо обязательства и могу лишь уверить Вас в моих добрых пожеланиях Вашему предприятию и в благодарности за интерес к моим работам.

Д. В. Гиббс»<sup>11</sup>.

<sup>10</sup> Цит. по: Франкфурт *У. И.*, Френк *А. М.* Указ. соч., с. 99—100.

<sup>11</sup> Там же, с. 100.

Издание перевода, о котором пишет Оствальд, было осуществлено лишь в 1892 г. с работы «О равновесии гетерогенных веществ». Через много лет Оствальд писал в своей «Автобиографии»: «Еще в Дерпте Эттинген рекомендовал мне работы американца Д. В. Гиббса по термодинамике как очень важные, но очень трудные для понимания исследования. Чтобы лучше уяснить себе этот важнейший метод рассмотрения теории сродства, я начал изучать работу после того, как не без труда достал ее. Так же как и Эттинген, я нашел изложение чрезвычайно сложным, но признал ее несомненное большое значение. Немногие до меня оценили ее; только физики Максвелл и Ван-дер-Ваальс упоминали о ней и пользовались ею.

Для лучшего проникновения в смысл работы я не нашел более эффективного способа, чем ее дословный перевод. Конспектировать нельзя было, потому что монография написана так сжато, что ее дальнейшее сокращение невозможно. Я подумал, что немецкое издание откроет миру это так долго скрытое сокровище и сделает возможным его размен на текущую монету научного исследования. Эта работа имела величайшее влияние на мое собственное развитие...»<sup>12</sup>

После всего сказанного не остается сомнений, что в 80-х годах имя Гиббса приобрело мировую известность и признание.

Остановимся вкратце на тех работах Гиббса этого периода, которые не лежали на главном направлении его творческого гения. К 1886 г. относятся две небольшие заметки по оптике. В одной дан критический разбор работ Майкельсона и Ньюкомба по измерению скорости света. Во второй — рецензия на книгу Кеттелера «Теоретическая оптика». Уже в 1878 г. появилась заметка Майкельсона об опытах по измерению скорости света. Она стала отправной точкой большой серии исследований по определению этой важнейшей физической константы. Ньюкомб начал свои измерения в 1882 г., усовершенствовав способ вращающегося зеркала Фуко. Точность этих опытов играла большую роль в связи с установлением в то время равенства распространения скорости света и электромагнитных волн. Гиббс пришел к выводу, что отношение электромагнитных и электростатических единиц, которое, по теории Максвелла, равняется скорости электромагнитных волн, отличается от скорости света на один процент.

К 1888—1889 гг. относятся еще две работы Гиббса по оптике. В них электромагнитная теория света сравнивается с теорией твердого упругого эфира и теорией эфира Томсона. Гиббс показал, что введенные Грином, Мак-Калломом, Томсоном и другими дополнительные гипотезы не устраняют всех трудностей механической теории эфира. Он подчеркивал преимущества электромагнитной теории. Кроме электромагнитной теории света, Гиббс интересовал векторный анализ. Еще в 1881—1884 гг. были напечатаны его «Элементы векторного анализа», в которых векторному анализу было отдано предпочтение перед кватернионами. В 1889 г. он опубликовал статью, посвященную применению векторного метода для определения орбит. На преимущества использования векторных методов при решении разнообразных задач Гиббс обратил внимание в 1898 г. в письме к редактору «Теоретической

<sup>12</sup> Там же, с. 100—101.



астрономии» Клинкерфуса Гуго Бухгольцу, включившему в последнее издание этой книги разработанный Гиббсом способ определения орбит по трем полным наблюдениям. Все сделанное Гиббсом в области векторного исчисления вошло в написанную его учеником Вильсоном книгу «Векторный анализ, руководство для студентов-математиков и физиков, основанное на лекциях Д. Вилларда Гиббса».

Однако самой значительной работой Гиббса последних лет его жизни была книга «Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики» (1902). Созданная трудами Клаузиуса, Максвелла и Больцмана классическая статистическая физика нашла в этой работе Гиббса свое логическое завершение. В работе «О статистической механике» Больцман писал: «Честь систематизировать эту науку, изложить ее в стройном сочинении и дать ей характерное имя принадлежит одному из величайших американских ученых, быть может, величайшему в области абстрактного мышления и теоретического исследования, — Вилларду Гиббсу, недавно умершему профессору Йельского колледжа. Он назвал эту науку статистической механикой»<sup>13</sup>. К проблемам статистической механики Гиббс обратился еще в начале 80-х годов, но основными они стали для него позже. В 1892 г. в письме к Релею он писал, что в настоящее время он старается подготовить нечто по «статистической механике», где главное внимание было бы направлено на ее применение к термодинамике.

Работая над своей последней книгой, Гиббс впервые нарушил многолетний свой распорядок, позволив себе заниматься в вечерние часы. Его друг профессор Филиппс вспоминал, что после отправки рукописи, законченной летом 1901 г. в Вермонте, Гиббс казался очень утомленным. О большой перегрузке в этот период говорили и его близкие, но к осени настроение его улучшилось, состояние здоровья казалось нормальным — ничто не предвещало близкую кончину.

Книга Гиббса вышла в 1902 г. В отличие от термодинамических работ «Основные принципы статистической механики» сразу же привлекли к себе внимание. Среди лиц, поздравивших Гиббса в связи с выходом книги, были Планк, Релей, Лоренц, Кельвин, Дюгем, Ле Шателье, Дж. Дж. Томсон и многие другие. В первое десятилетие нашего века благодаря статьям Планка, Лоренца, Эренфеста и других гиббсовская статистическая механика стала достоянием широких кругов ученых и далее прочно вошла в фундамент современной теоретической физики<sup>14</sup>.

28 апреля 1903 г. после непродолжительной болезни Гиббс скончался. На надгробном камне с одной стороны написано: «Джозайя Виллард Гиббс. Родился 11 февраля 1839 г. — умер 28 апреля 1903 г.». На другой стороне: «Профессор математической физики в Йельском университете (1871—1903)».

<sup>13</sup> *Больцман Л.* О статистической механике. — В кн.: Больцман Л. Статьи и речи. М.: Наука, 1970, с. 177.

<sup>14</sup> О работе Гиббса «Основные принципы статистической механики» см. раздел «Гиббс — основоположник статистической механики» статьи «Научное творчество Дж. Гиббса».