

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

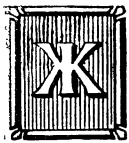
*Джосиа Виллард
Тиббс*

ЕГО ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ
и
ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ
РАБОТЫ





ДЖОСИА ВИЛЛАРД ГИББС ЕГО ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ И ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РАБОТЫ



Жизнь Гиббса чрезвычайно бедна внешними событиями. Он родился 11 февраля 1839 г. в Нью-Хевене (Штат Коннектикут, США) и умер в том же самом городе 28 апреля 1903 г. Его предок приехал в Бостон из Хорнингтона (в Йоркшире, Англия) в 1658 г. Отец Гиббса, носивший то же имя Джосиа Виллард Гиббс, был профессором Иэльской школы в том же городе. Гиббс прожил всю жизнь в доме, построенном его отцом, недалеко от школы и от университета, где он учился, а потом и преподавал. Гиббс окончил среднюю школу в 1858 г., получив несколько наград за успехи по латинскому языку и математике. Затем в продолжение пяти лет он учился в университете, который окончил в 1863 г. со степенью доктора философии. После этого в продолжение трёх лет Гиббс был тьютором в университете, то-есть преподавателем, ведущим не только коллективные, но и индивидуальные занятия со студентами. В продолжение двух лет он преподавал латинский язык и только на третий год стал преподавать физику. Высокие познания Гиббса в области латинского языка объясняются, повидимому, влиянием отца, бывшего исключительным знатоком языковедения и славившегося замечательной добросовестностью своих работ. По окончании трёхлетнего тьюторства Гиббс вместе со своими сёстрами провёл три года в Европе. Зиму 1867—1868 гг. он прожил в Париже, следующий год — в Берлине, где слушал лекции Магнуса и других выдающихся учёных. Затем он отправился в Гейдельберг, где в это время работали Гельмгольц и Кирхгоф. Гиббс вернулся в Нью-Хевен в июне 1869 г. В 1871 г. он занял место профессора математической физики Иэльского университета

в Нью-Хевене и занимал эту должность до последних дней своей жизни.

Перенесённая в раннем детстве скарлатина на всю жизнь оказала влияние на здоровье Гиббса; он всегда был физически некрепким человеком, и только исключительная правильность образа жизни и регулярность в работе позволили ему сделать так много. Та же болезненность в соединении с чрезвычайной скромностью характера Гиббса сделали его несколько необщительным; даже в родном городе его мало кто знал, кроме небольшого круга людей, связанных с университетом. Он не был женат и жил в семье одной из своих сестёр. Кроме путешествия в Европу и летних поездок в горы Гиббс никуда не выезжал. 28 апреля 1903 г. Гиббс после пятнадцатидневной болезни скончался.

Работы Гиббса постепенно завоевали себе признание, которое вначале, впрочем, носило скорее внешний характер: они ценились, но мало читались. Знаками этого внешнего признания было присуждение Гиббсу в 1881 г. Американской академией наук в Бостоне Румфордской медали. В 1901 г. Английское королевское общество присудило ему медаль имени Копляя. Гиббс был выбран членом или членом-корреспондентом следующих академий и научных обществ: Коннектикутской академии искусств и наук, Национальной академии наук США, Американской академии искусств и наук, Американского физического общества в Харлеме, Научного общества в Гёттингене, Великобританского королевского института, Кембриджского физического общества, Манчестерского литературного и философского общества, Голландской академии наук, Лондонского королевского общества (английская академия наук), Прусской академии наук, Французского института, Лондонского физического общества и Баварской академии наук. Кроме того, Гиббс был почётным доктором Эрлангенского, Принстонского университетов и университета Христиании.

Первая научная работа Гиббса «Графические методы в термодинамике жидкостей» появилась только в 1873 году, когда автору было уже 34 года. После этого в продолжение пяти лет Гиббс занимается исключительно вопросами термодинамики. В том же 1873 г. он публикует работу под заглавием: «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» и, наконец, свою основную термодинамическую работу «О равновесии гетерогенных веществ». Эта работа появилась в виде двух частей в продолжение 1875 и 1878 гг. Все эти работы были напечатаны в мало известных «Известиях Коннектикутской академии». Весьма сжатый, но тем не менее чрезвычайно ясно написанный автореферат последней работы появился в декабрьском номере

American Journal of Science. В этой работе он развивает новые термодинамические методы и прилагает их к решению ряда вопросов. Интерес к термодинамике сохраняется у Гиббса до последних дней его жизни. Среди других работ он время от времени публикует термодинамические работы, и в его посмертных бумагах находят дополнения к новому изданию «О равновесии гетерогенных веществ», которые ему не удалось довести до конца.

Термодинамическая работа Гиббса «Графические методы в термодинамике жидкостей» состоит в распространении графического метода, в котором координатами являются объём и давление, на диаграммы с координатами энтропия и температура, энтропия и объём, а также на диаграммы, в которых координатами являются логарифмы объёма, температуры и давления; многие из этих диаграмм получили широкое распространение.

Следующая работа Гиббса, «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей», является более оригинальной и глубокой, чем первая. Основные термодинамические функции (прежде всего энергия системы) являются функциями двух независимых переменных, поэтому переход от двухмерных диаграмм к трёхмерным представляет собой естественное и необходимое обобщение графического метода. До Гиббса рассматривались (Дж. Томсоном) трёхмерные диаграммы — объём, давление, температура, соответствующие уравнению состояния, которое, как мы теперь знаем, представляет собой частную производную какой-либо из основных термодинамических функций — энтропии, термодинамического потенциала и т. д. Благодаря этому круг вопросов, разрешаемый при помощи уравнения состояния, гораздо ограниченной того, который может быть получен при помощи первичной интегральной функции (энтропии и т. д.). Выбрав в качестве функции энергию, а в качестве независимых переменных — энтропию и объём, Гиббс сразу расширил область применения графического метода, включив в неё такие вопросы, как устойчивость термодинамического равновесия, сосуществование фаз и др. Знакомство с произведениями классиков физики является чрезвычайно полезным и интересным не только само по себе, но и потому, что оно позволяет нам иногда проследить происхождение и развитие основных направлений их творчества. В этом отношении вторая работа Гиббса является особенно интересной, показывая нам самозарождение идеи о термодинамических потенциалах (см. примечания ³ и ⁵). Интересно отметить, что эта работа Гиббса вызвала большой интерес у Максвелла; он собственными руками сделал модель термодинамической поверхности для воды, которую и

отправил Гиббсу. Максвелл в своей «Теории теплоты» — книге весьма интересной и замечательной простотой изложения, а также включением элементов кинетической теории газов, — пишет об этой работе Гиббса так: «Профессор Дж. В. Гиббс из Йельского колледжа Соединённых Штатов, которому мы обязаны тщательным исследованием различных методов представления термодинамических соотношений при помощи плоских диаграмм, предложил чрезвычайно плодотворный метод, а именно — исследование свойств любого вещества при помощи поверхности». (Дж. К. Максвелл, «Теория теплоты», 4-е изд., 12 гл., последний параграф: «Представление свойств вещества при помощи поверхности»; имеется немецкий перевод.) К сожалению, Максвелл вскоре умер, не познакомившись с работой Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ»; возможно, если бы он прочёл эту работу, судьба её была бы иной.

Работа Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ» представляет собой изложение нового метода термодинамических потенциалов и его последовательного применения к основным проблемам термодинамического равновесия вообще, к термодинамике газов, твёрдых тел и жидкостей, включая сюда поверхностные явления как в жидких, так и в кристаллических системах. В этой работе разобраны также вопросы образования новой фазы и её роста, подробно разобрано геометрическое представление общих свойств однокомпонентных и многокомпонентных систем, а также термодинамика электрохимических процессов. Необходимо отметить, что термодинамика гетерогенного равновесия и вся термодинамика поверхностных явлений многокомпонентных систем не существовали до Гиббса и были созданы им. Помимо этого им был решён ряд отдельных вопросов.

К сожалению, Гиббс не написал курса термодинамики. В упоминавшихся в предисловии «Комментариях» в статье Е. Б. Вильсона, посвящённой первой и второй работам Гиббса *), приведён конспект лекций Гиббса. Этот конспект составлен одним из его слушателей, Хьювсом, посещавшим лекции Гиббса в 1899—1900 гг. Интересно отметить, что, судя по этому конспекту, лекции Гиббса отличались большой простотой и ясностью; Гиббс часто прибегал к геометрическим иллюстрациям. Первая лекция посвящена термометрическим и калориметрическим измерениям, а содержание первых четырёх лекций даёт изложение развития термодинамики до окончательной формулировки её законов; подробно разбираются работы Карно, Румфорда и Джоуля. Гиббс часто описывает различные экспери-

*) См. стр. 29 и 68 настоящей книги.

менты, например определение скорости звука методом Кундта, подробно разбирает уравнение Ван-дер-Ваальса и его следствия.

Кроме термодинамики Гиббс занимается и другими проблемами: электромагнитной и механической теориями света и векторным анализом. Его работы по электромагнитной теории света и по анализу механических теорий света сравнительно с этой теорией хотя и имеют много достоинств, но в настоящее время уже частично утратили своё значение. Этого нельзя сказать про математические работы Гиббса, включённые в большую книгу по векторному анализу, написанную по лекциям Гиббса его учеником Вильсоном и вышедшую в 1901 г. Первое издание этой книги в виде конспекта для студентов появилось в 1881—1884 гг., а большинство заметок по вопросам векторного исчисления — в «Nature».

В 1902 г. выходит вторая основная работа Гиббса — «Элементарные принципы статистической механики, разработанные в связи с рациональным обоснованием термодинамики». Эта работа Гиббса является достойным завершением дела его жизни, связывая в одно целое два основных направления классической физики — феноменологическое и молекулярно-кинетическое (статистическая механика).

Несомненно, что, работая над «Равновесием гетерогенных веществ», Гиббс должен был почувствовать основной недостаток всех термодинамических методов (включая и метод термодинамических потенциалов), заключающийся в том, что сама термодинамика не в состоянии определить вида основных функций, которыми она пользуется. Эти функции могут быть определены или путём опыта или же из какой-либо теории, не связанной непосредственно с термодинамикой. Такой теорией в эпоху Гиббса являлась молекулярно-кинетическая теория вещества, развитая Максвеллом, Клаузиусом и Больцманом почти исключительно применительно к газам. Однако, Гиббс поставил задачу гораздо шире и глубже, называя свою систему статистической механики «Элементарные принципы статистической механики, разработанные в связи с рациональным обоснованием термодинамики». Это заглавие даёт нам право предполагать, что дедуктивный ум Гиббса не был удовлетворён логической системой термодинамики, построенной на двух аксиомах, вторая из которых казалась совершенно оторванной от остальных принципов теоретической физики его времени и даже может быть находящейся с ними в некотором противоречии. Атомистическое мировоззрение всё больше и больше проникало в физику, и Гиббс ощущал, повидимому, необходимость истолкования введённых им термодинамических функций с этой точки зрения. Как мы уже говорили, Гиббс не любил моделей, сознавая,

быть может, ограниченность их применения и необходимость изменения их по мере накопления новых экспериментальных данных. Поэтому при построении своей системы статистической механики он исходил из уравнений движения в самом общем их виде, данном Гамильтоном. Выбор этих уравнений в качестве исходной точки для построения системы статистической механики нужно признать чрезвычайно удачным, так как общность уравнений Гамильтона гарантирует широкую применимость выводов статистической механики.

Второй особенностью гиббсовской системы статистической механики является введение им уже в самом начале представлений о фазовом пространстве и широкое использование этих представлений в дальнейшем изложении. В этом сказались склонность Гиббса к геометрическим интерпретациям, выходящим, впрочем, далеко за рамки обычной геометрии, так как здесь шла речь о пространствах N измерений, где N имело порядок числа Авогадро, то-есть 10^{23} .

К сожалению, Гиббс, хотя и подчёркивает в самом начале своей работы аналогию между движением «фазовой жидкости», состоящей из точек, каждая из которых соответствует механической системе (например газу), находящейся в определённом микросостоянии), и движением обычных жидкостей, но не развивает и не использует этой аналогии в дальнейшем изложении. К ещё большему сожалению, эти аналогии использованы мало и до настоящего времени, хотя несомненно, по нашему мнению, что, идя таким путём, можно было бы найти решение многих проблем и подойти к выяснению связи между классической статистической механикой и квантовой механикой.

Задачи статистической механики простираются гораздо дальше, чем обоснование термодинамики, если последнее рассматривать только с чисто принципиальной точки зрения. Затруднение теоретической термодинамики заключается в том, что она не в состоянии решить до конца в интегральной форме ни одной физической задачи, даже самой простой, если только эта задача не относится к идеальной системе, хотя принципиально она позволяет

*) Микросостоянием системы называется состояние, характеризуемое определёнными значениями координат и скоростей или импульсов молекул, из которых состоит система. Макросостояние характеризуется значениями средних величин, относящихся к данной системе. Одному и тому же макросостоянию соответствует громадное число различных микросостояний, поскольку средние величины могут быть разными для систем, отдельные молекулы которых имеют совершенно различные для каждой системы положения и скорости.

решить и решает на самом деле любую задачу. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что сама термодинамика не может определить вида термодинамических функций и принуждена или подыскивать для них эмпирические формулы или находить их при помощи соображений, взятых из других областей теоретической физики. Поэтому с более широкой точки зрения задача обоснования термодинамики заключается в разработке статистических методов нахождения термодинамических функций и тех средних величин, которые фигурируют в термодинамических уравнениях и являются объектами непосредственного измерения. Кроме того, в уравнениях термодинамики почти всегда имеются константы, раскрыть связь которых с молекулярными свойствами вещества сама термодинамика также не в состоянии (одним из простейших примеров таких констант является молекулярная теплоёмкость газов). Значения этих констант могут быть предвычислены тоже только на основании молекулярно-статистических соображений (как это, например, мы имеем также для молекулярной теплоёмкости).

Уже в главе IV «Элементарных принципов статистической механики» Гиббс показывает, что существует статистический аналог одного из важнейших термодинамических потенциалов — ψ -потенциала или свободной энергии. Следовательно, для каждой частной молекулярной системы, по крайней мере принципиально, можно найти ψ -функцию как функцию от макроскопических величин — объёма и температуры системы и констант, характеризующих молекулы, образующие эту систему, например их масс, зарядов ионов и т. п. К сожалению, практическое решение этой задачи в огромном большинстве случаев является делом далеко не лёгким.

Соединение этих двух методов, вообще говоря, позволяет дать полное решение любой задачи, относящейся к вопросам термодинамического равновесия. Действительно, статистический метод позволяет найти термодинамический потенциал, а знание последнего открывает возможность путём простого дифференцирования найти уравнение состояния, теплоёмкость, энтропию, вычислить термические эффекты и условия термодинамического равновесия в различных процессах. Заметим, что одной из громадных заслуг Гиббса было ещё и то, что он показал, что гораздо выгоднее идти по пути разыскания термодинамического потенциала, а не уравнения состояния, так как знание термодинамического потенциала открывает гораздо более широкие возможности, чем знание уравнения состояний. Как мы уже говорили, зная термодинамический потенциал, мы простым дифференцированием можем найти уравнение состояния, энтропию, теплоёмкость и т. д. Впрочем, нужно сказать, что это преимущество термодинамического

потенциала перед уравнением состояния осознано теоретиками только в недавнее время.

В главе VII Гиббс даёт общую теорию флуктуаций. Возможность известных теперь отклонений от законов термодинамики тогда ещё не предполагалась, и нужны были теоретические работы Эйнштейна и, особенно, Смолуховского и блестящие экспериментальные подтверждения их выводов Пэрреном, Сведбергом и Б. В. Ильиным, чтобы сделать эту область достоянием физики.

Введение понятия о химическом потенциале, который Гиббс называет просто потенциалом, является, несомненно, одной из больших заслуг Гиббса, поскольку химический потенциал чрезвычайно упрощает решение задач, относящихся к фазовым равновесиям. Статистическая интерпретация этого понятия требовала постановки и решения проблем совершенно иного вида, чем те, с которыми до сих пор имела дело статистическая механика. Попробуем пояснить это. При вычислении средних значений величин, являющихся функциями координат и импульсов молекул, а также значений ψ -функции, число молекул остаётся постоянным; оно определяет число координат, а следовательно, и кратность интегралов. Это понятно из определения среднего для некоторой функции U геометрических координат q_i и импульсов p_i :

$$\bar{U} = \int \dots \int u e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dp_{iN};$$

здесь E обозначает полную энергию системы N , выраженную через q и p , k — постоянную Больцмана, T — абсолютную температуру. Химический потенциал μ_i^j определяется как производная термодинамического потенциала по числу молекул данного вида i в данной фазе j :

$$\mu_i^j = \frac{\partial \psi}{\partial N_i^j}.$$

Следовательно, здесь появляется новая переменная — число молекул данного вида в данной фазе. Однако по самому смыслу термодинамических величин ясно, что число частиц, которое мы определяем в данной фазе, например, по её объёму и плотности, является некоторым средним, так как мы имеем дело с равновесием динамическим. Поэтому задача распределения энергии между частицами, которые могут превращаться друг в друга и число которых меняется, имеет совершенно иной характер, чем задача о поведении системы с неизменным числом частиц. Гиббсу удалось решить эту задачу и дать метод нахождения статистического

аналога химического потенциала. Однако нужно сказать, что последняя глава «Элементарных принципов статистической механики», посвящённая этим вопросам, является одной из самых трудных, и метод, развитый Гиббсом, до сих пор ещё не был в полной мере использован для решения какой-либо частной задачи. Таким образом, мы видим, что Гиббсу удалось разрешить поставленную им задачу обоснования термодинамики, понимая её в самом широком смысле этого слова, и дать статистические методы вычисления важнейших термодинамических величин и функций. Созданный им метод является совершенно общим, и препятствием к его применению являются главным образом чисто вычислительные затруднения.

Хотя с момента появления книги Гиббса прошло уже около 50 лет, для дальнейшего развития его метода сделано ещё крайне мало. В отношении развития метода Гиббса можно указать лишь на работы русских физиков: С. А. Богуславский дал в 1917 г. метод вычисления статистического аналога полного термодинамического потенциала (ζ -функции Гиббса), и в работе, появившейся в 1938 г., М. А. Леонтович показал, как может быть найден ψ -потенциал (свободная энергия) системы, находящейся в неравновесном состоянии.

Нельзя не отметить, что как в своём научном творчестве, так и в личной жизни Гиббс был совершенно лишён американизма в том печальном смысле, который приобрело это слово в наше время. Исключительно добросовестный во всех работах, отделявавший их вплоть до способа написания той или иной формулы и до последнего слова текста, Гиббс никогда не гнался за личной славой и успехами и печатал свои работы в мало известных и трудно доступных журналах. Во всех своих работах он тщательно отмечал все результаты, полученные до него в данной области другими учёными, даже если они, по сравнению с его собственными, были совершенно незначительными.

Гиббс несомненно является крупнейшим из американских физиков-теоретиков девятнадцатого, а может быть и двадцатого веков. Однако, при оценке его научных заслуг необходимо помнить, что Гиббс был учёным несколько особого типа. Он не был творцом новых идей или принципов, ломающих современные ему представления. Его ум был подобен мощной логической машине, строящей на основании одной-двух аксиом обширные теоретические системы. Может быть, эта необычайная способность к дедукции и логической строгости является в то же время и причиной сравнительной бедности творчества таких гениальных логиков новыми идеями: чрезмерный критицизм сушит всякую новую идею при её зарождении. Современная физика показывает, что большинство новых

физических принципов при их рождении выглядит достаточно уродливо в отношении их логической и математической структуры; только в дальнейшем мы начинаем находить в них привлекательные стороны. Гиббс является законченным представителем учёных, создающих идеи такого рода.

Гиббс принадлежит к тем учёным, влияние которых на развитие науки не уменьшается, а увеличивается с течением времени. Вышедшая в 1878 г. вторая часть работы «О равновесии гетерогенных веществ», напечатанная в журнале «Transactions of the Connecticut Academy», осталась совершенно незамеченной. В 1891 г. В. Оствальд перевёл на немецкий язык первые три термодинамические работы Гиббса. Этот перевод под названием «Thermodynamische Studien» вышел в 1892 г. После этого работы Гиббса сделались доступными широкому кругу читателей. Однако, несмотря на то, что первая часть «Равновесия гетерогенных веществ» (до теории капиллярности) была переведена в 1899 г. ещё на французский язык Ле-Шателье, работы Гиббса читались, повидимому, мало. Можно даже сказать, что они читаются мало и теперь. Только этим можно объяснить, что целый ряд положений, совершенно ясно сформулированных в работах Гиббса, был впоследствии вторично найден другими учёными. Из таких переоткрытий мы укажем на следующие: в 1887 г. Вант-Гофф нашёл закон осмотического давления; в 1922 г. Фольмер, а в 1923 г. Шпангенберг пришли к заключению, что рост кристалла происходит всегда путём последовательного образования слоёв и их роста. Та же самая идея с необыкновенной ясностью и полнотой была изложена Гиббсом в виде примечания к параграфу: «Поверхности разрыва между твёрдыми телами и жидкостями». Всё это показывает, насколько Гиббс опередил современную ему науку: Лучшим доказательством этой мысли является также появление в 1933 г. книги Гуггенхейма «Современная термодинамика по методу Вилларда Гиббса» (русский перевод вышел в 1941 г.), представляющей собой попытку изложения всего учения о термодинамическом равновесии методом Гиббса. Таким образом, мы видим, что перевод работ Гиббса имеет не только исторический интерес, но является необходимым для того, чтобы дать возможность нашим молодым учёным ознакомиться с одним из самых мощных методов современной термодинамики по первоисточнику и помочь овладеть им.

Влияние Гиббса на развитие термодинамики в Европе началось с 1893 г. В этом году Ван-дер-Ваальс указал одному из своих учеников, Розебуму, на работы Гиббса. Розебум стал горячим пропагандистом идей Гиббса, прежде всего — «правила фаз». Увле-

чение правилом фаз у голландских учёных приняло даже несколько односторонний характер. Сам Ван-дер-Ваальс одним из первых использовал методы Гиббса. Несмотря на появление перевода Оствальда, работы Гиббса долгое время почти не влияли на развитие термодинамики в Германии. Это объясняется тем, что сам Оствальд мало пользовался термодинамикой и поэтому метод Гиббса, которым он овладел, перевода работы Гиббса, был в сущности совершенно не использован им. Крупнейшие немецкие термодинамики Планк и Нернст также не пользовались методом Гиббса. Как учёный, Нернст был представителем типа совершенно иного, чем Гиббс. Творчество Нернста весьма богато идеями, но формулировка и разработка этих идей у Нернста иногда довольно небрежна и никогда не достигает той логической строгости и математической законченности, которая характерна для Гиббса. В своих термодинамических работах Нернст пользовался только свободной энергией (ψ -функцией Гиббса). Благодаря «Теоретической химии» Нернста, выдержавшей большое количество изданий, большинство немецких физико-химиков и много физико-химиков других стран использовали исключительно этот потенциал. В одном из учебников химической термодинамики, вышедшей уже в двадцатых годах нынешнего века в Советском Союзе, высказывалось мнение, что полный термодинамический потенциал z (ζ -функция Гиббса) практически совершенно не применяется вследствие чрезвычайных математических трудностей, возникающих при его применении. Планк также упорно не желал пользоваться методами Гиббса во всех изданиях своей «Термодинамики». Благодаря этому его изложение является довольно непоследовательным, поскольку он использует для нахождения условий термодинамического равновесия то энтропию, то свободную энергию, то вторую функцию Масье (полный термодинамический потенциал z , делённый на температуру, со знаком минус). Планк никогда не пользуется химическим потенциалом. «Термодинамика» Планка имела среди физиков почти такое же распространение, как «Теоретическая химия» Нернста среди физико-химиков, благодаря чему пользование «функцией Планка» (то-есть второй функцией Масье) получило широкое распространение. Удачное и простое изложение метода Гиббса, данное Ван-Лааром в его «Математической химии» и «Шести лекциях о термодинамическом потенциале» (книга переведена на русский язык*), не

*) В а н-Л а р, Шесть лекций о термодинамическом потенциале и его применениях к проблеме химического и физического равновесий. Перевод под редакцией проф. И. И. Жукова, ОНТИ, Химтеоретиздат, Ленинград, 1938.

оказало такого влияния, как книги Нернста и Планка. Такая же судьба постигла и работы Дюгема. Только начиная с двадцатых годов, увеличивается количество работ, использующих методы Гиббса. Интересно отметить, что даже в Америке наиболее распространёнными являются методы, изложенные Льюисом в его книге (совместно с Рэнделлом *) «Термодинамика и свободная энергия химических веществ». Однако метод Льюиса (если вообще можно говорить о таковом) далеко не эквивалентен методу Гиббса. Как учёный, Льюис похож скорее на Нернста, чем на Гиббса, поэтому его изложение термодинамики не лишено логических противоречий и математических неясностей. Интересно, что такая же судьба постигла и статистический метод Гиббса. На континенте он с каждым годом получает всё более и более широкое распространение, в то время как в англо-американских странах он почти совершенно вытесняется методом Фаулера (собственно говоря, Дарвина и Фаулера, поскольку его принципиальные основы были изложены в работах этих двух авторов). Этот метод не имеет никаких реальных преимуществ перед методом Гиббса. Кроме того, термодинамический смысл введённой Дарвином и Фаулером функции долгое время, повидимому, был не вполне ясен самому Фаулеру, в то время как термодинамический смысл всех статистических функций, введённых Гиббсом, был с обычной полнотой и тщательностью выяснен им в его книге.

В России одним из первых обзоров, посвящённых работам Гиббса, были обзоры А.И. Горбова**), появившиеся в 1898 и 1902 гг. Эти обзоры были посвящены правилу фаз. Само правило фаз было широко использовано в работах школы Н. С. Курнакова. Весьма сжатое, но в то же время и достаточно полное изложение термодинамических и статистических методов Гиббса дано в докторской диссертации С. А. Богуславского, который предложил также статистический метод вычисления полного термодинамического потенциала z . Эта работа появилась в 1917 г., но была напечатана только в 1922 г.***). Одно из первых изложений метода термодинамических потенциалов дано также в диссертации про-

*) Льюис и Рэнделл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Л., 1936; Lewis and Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, Mc Grow-Hill B. C., New-York a. London, 1923.

**) Горбов А. И., Правило фаз, Энциклопедический словарь Брокгауза и Эфрона, т. 24, СПб, 1898, стр. 852—861; е го же, Закон фаз, Физико-математический ежегодник, т. 2, М., 1902, стр. 174—204.

***) Богуславский С. А., Научные известия, т. III, Физика, стр. 1, Главнаука, Наркомпрос, Москва, 1922.

фессора Саратовского университета Холлмана «К термодинамике насыщенных растворов» *). Советские учёные широко пользовались как термодинамическими, так и статистическими методами, разработанными Гиббсом. Ввиду многочисленности этих работ мы указываем главнейшие из них в соответствующих примечаниях.

В. К. Семенченко

*) Холлман, К термодинамике насыщенных растворов, Саратов, 1917.





РАБОТЫ ДЖ. В. ГИББСА

1. 1873 Graphical methods in the thermodynamics of fluids. Trans. Conn. Akad., том 2, стр. 309—342.
2. 1873 A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. Там же, стр. 382—404.
3. 1875—1878 On the equilibrium of heterogeneous substances. Там же, том 3, стр. 108—248, 343—524. Автореферат, Amer. Jour. of Science (3), том XVI, стр. 441—458.
(Немецкий перевод всех трёх статей В. Оствальда под названием «Thermodynamische Studien» появился в 1892 г. Французский перевод первых двух статей, выполненный Роем под заглавием «Diagrammes et surfaces thermodynamiques», вышел в 1903 г. Первая часть «Equilibrium of heterogeneous substances» была переведена на франц. язык Ле-Шателье в 1899 г.)
4. 1879 On the fundamental formulae of dynamics. Amer. Jour. Math., том II, стр. 49—64.
5. 1879 On the vapor-densities of peroxide of nitrogen, formic acid, acetic acid and perchloride of phosphorus. Amer. Jour. Sci. (3), том XVIII, стр. 277—293, 371—387.
6. 1881—1884 Elements of vector analysis arranged for the use of students in physics. New-Haven, 8°, стр. 1—36 в 1881 и стр. 37—83 в 1884.
- 7—9. 1882—1883 Notes on the electromagnetic theory of light.
I. On double refraction and the dispersion of colors in perfectly transparent media. Amer. Jour. Sci. (3), том XXIII, стр. 262—275.
II. On double refraction in perfectly transparent media which exhibit the phenomena of circular polarization. Там же, стр. 460—476.
III. On the general equations of monochromatic light in media of every degree of transparency. Там же, том XXV, стр. 107—118.