

К 66

Р-Р

135/—

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. А. М. ГОРЬКОГО

Г. Г. КОРДУН

**К истории развития термодинамики
в России во второй половине
XIX столетия**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

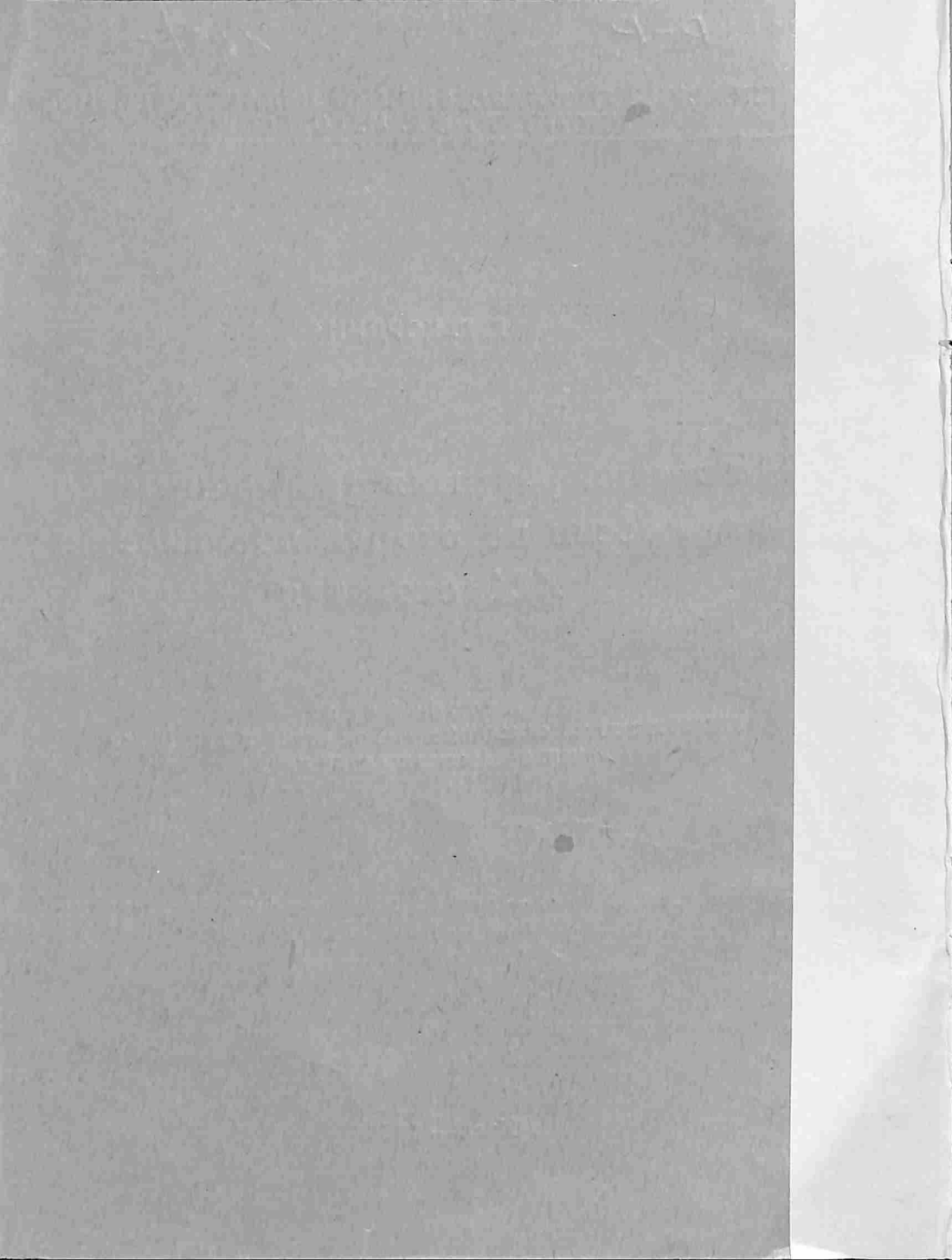
Научный руководитель — доцент, кандидат физико-математических наук В. М. КОНОВАЛОВ

Киев — 1955

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313291



135- /ручашка

I

В «Философских тетрадах» В. И. Ленин писал, что продолжение дела, начатого К. Марксом, «должно состоять в диалектической обработке истории человеческой мысли, науки и техники»¹. Исходя из этого фундаментального положения, сформулированного великим Лениным, советская история естествознания, твердо стоящая на почве диалектического материализма, вскрывая причины и раскрывая закономерности развития научной мысли, успешно осуществляет большую и почетную задачу — создание истории отечественной науки на фоне общего развития мировой науки.

За годы советской власти многие области развития отечественной физики были всесторонне исследованы нашими учеными и изложены в многочисленных монографиях, статьях, научных сборниках. При этом через все работы советских историков естествознания проходит стремление дать объективное и наиболее правильное освещение развития науки как в нашей стране, так и за рубежом.

В последнее время в нашей стране появился ряд интересных работ, посвященных истории развития учения о теплоте. Эти вопросы частично рассмотрены в диссертационных работах (например, кандидатская работа Д. М. Сивцева «Роль русских ученых в изучении критического состояния вещества во второй половине XIX ст.», М., 1951), в книге С. С. Кутателадзе и Р. В. Цукермана «Очерк развития теории теплоты в работах русских ученых XVIII—XIX столетий» (М.—Л., 1949), в монографической работе Н. И. Белоконя «Термодинамика» (М.—Л., 1954), в «Очерках по истории развития физики в России» под ред. А. К. Тимирязева (М., 1949) и др. Но несмотря на все это, вопросы истории отечественной, особенно феноменологической термодинамики еще далеко недостаточно разработаны.

Цель диссертации и заключалась в том, чтобы хотя частично заполнить этот пробел в истории нашей физики.

¹ В. И. Ленин, Философские тетради, 1947, стр. 122.

Диссертационная работа состоит из следующих глав:

- 1) Введение.
- 2) Роль отечественной науки в обосновании второго начала термодинамики.
- 3) Вклад отечественной науки в развитие термодинамики излучения.
- 4) Работы русских ученых по фазовым переходам. (К созданию и развитию термодинамики физико-химических систем).
- 5) Заключение.

* * *

В первой вводной главе диссертации рассмотрены социально-исторические условия развития естествознания и, в частности физики, во второй половине XIX ст. Здесь показано, что быстрое развитие крупной капиталистической промышленности в этот период, которое сметало крепостной режим и культивировало новое, буржуазное отношение к науке, являющееся прогрессивным для того времени, с одной стороны; общий подъем развития мировой науки во второй половине XIX ст., с другой стороны, наконец благородные патриотические идеи преодоления крепостнической отсталости, идеи борьбы за благо народа и были теми основными побудительными мотивами, которые привели к весьма быстрому и всестороннему развитию естественных наук в России.

Особенное внимание в этой главе уделено анализу общих как теоретических, так и технико-экономических предпосылок, которые обусловили выделение трех основных направлений в развитии термодинамической науки рассматриваемого периода, а именно: обоснование второго начала термодинамики, термодинамика излучения и термодинамика физико-химических систем.

§ 3 этой главы посвящен рассмотрению основных направлений отечественной термодинамики, соответствующих указанным выше линиям развития мировой термодинамической науки во второй половине XIX ст.

II.

Вторая глава диссертации посвящена первому из вышеназванных, чрезвычайно важному направлению в развитии отечественной термодинамики второй половины XIX ст., а именно: обоснованию второго начала термодинамики. Если обоснование первого начала термодинамики к тому времени было уже в основном завершено наукой и этот фундаментальный закон природы был проверен всей человеческой практикой, то обоснование второго начала, являющегося также чрезвычайно важным законом

природы, оставалось еще не завершенным. Обоснование его, данное как Р. Клаузиусом, так и В. Томсоном, было несовершенно. Принципиальным недостатком классических работ этих ученых было то, что вся теория разрабатывалась ими чисто описательным путем и второе начало термодинамики формулировалось лишь как непосредственное обобщение опыта. При этом не была исследована связь общей математической формулировки второго начала с основными свойствами таких термодинамических величин, как количество теплоты, температуры и т. п.

Такой подход в исследованиях важнейших физических законов в значительной мере обусловил наличие существенных методологических недостатков в упомянутых работах Р. Клаузиуса и В. Томсона. Это было тесно связано с общим идеалистическим направлением их мировоззрения, что в частности выразилось в сформулированной ими пресловутой гипотезе о так называемой «тепловой смерти» мира.

Как впервые показали одновременно и независимо друг от друга выдающийся австрийский физик-материалист Л. Больцман и киевский профессор Н. Н. Пирогов наиболее глубокий и всесторонний анализ, а также точные границы применимости второго начала термодинамики, может быть получен лишь на основании статистического метода, который учитывает внутреннюю структуру тел и обусловленные ею микроскопические процессы. Однако не следует забывать, что современная термодинамика представляет собой органическое переплетение феноменологического и статистического метода. Роль феноменологической термодинамики в наше время значительно возросла в связи с возникновением в последние годы новой, уже количественной термодинамической теории неравновесных состояний и процессов. Вполне естественно, что во второй половине XIX ст. особый интерес приобрело помимо статистического обоснования второго начала термодинамики и его феноменологическое обоснование. Оказалось, что в рамках феноменологического метода возможен также достаточно широкий и общий подход к проблеме обоснования второго начала. При этом результаты исследований будут намного лучшими, если в рамках этого метода учитывать хотя бы неявно внутреннюю структуру вещества.

Постановка проблемы обоснования второго начала термодинамики в то время обуславливалась тем, что этот закон, послужив мощным орудием в развитии феноменологической термодинамики, проник далеко за ее пределы и стал применяться с большой пользой в родственных ей науках, как например, в физической химии, химии и т. д. «Вместе с тем и вследствие этого явилось,— как ука-

зывает В. А. Михельсон, — и обратное стремление подробнее разработать самые основы этого столь важного закона, сводить второе начало на все более и более очевидные положения и ясно определить те условия, которые необходимы и достаточны для его справедливости с целью нахождения пределов его применимости»¹.

Возникшая потребность глубокого обоснования второго начала термодинамики с помощью феноменологического метода была ясно осознана в середине второй половины XIX ст. ведущими физиками многих стран. Однако детальное изучение исследований в области обоснования второго начала термодинамики и их анализ, который автор проводит во второй главе диссертации, показывают, что именно русским ученым принадлежит приоритет углубленной разработки и общего решения этой сложнейшей проблемы.

Первыми исследованиями на пути общего обоснования второго начала термодинамики были работы М. Ф. Окатова (1829—1901): «Доказательство второй основной теоремы учения о тепле как движении, в общей ее форме» (Напечатана впервые в «Вестнике математических наук» астронома Гусева, Вильно, 1862) и «Термостатика. Первая часть механической теории теплоты» (СПБ, 1871).

К сожалению, эти интереснейшие работы до настоящего времени еще не получили сколько-нибудь полного освещения в литературе. Автор посвящает разбору указанных работ М. Ф. Окатова § 4 второй главы своей диссертации.

В первой из этих работ М. Ф. Окатов параллельно с работами Р. Клаузиуса и других ученых выводит общее аналитическое выражение второго начала термодинамики для круговых обратимых процессов. Но путь, по которому М. Ф. Окатов проводит это доказательство, совсем иной, чем у Р. Клаузиуса, и максимально приближается к главной задаче того времени для второго начала — создание научной основы развивающейся теплотехники. Тесная связь теории и практики, которая всегда сильно способствует их взаимному развитию, была одним из решающих условий для достижений положительных результатов в последующих исследованиях М. Ф. Окатова.

Вторая работа М. Ф. Окатова, представляющая собой цикл его лекций по термодинамике, прочитанных в С.-Петербургском университете, явилась не только первым русским типографским изданием курса термодинамики, но и одним из первых сочинений в этой области в мировой литературе. Понимая всю важность для естествоиспытателей наличия конкретной физической модели, объясняющей механизм изучаемого явления, М. Ф. Окатов начал этот

¹ В. А. Михельсон, Собрание сочинений, т. I, М., 1930, стр. 3.

курс с изложения основных представлений молекулярно-кинетической теории материи. В этом ярко проявилось стихийно-материалистическое мировоззрение М. Ф. Окатова.

Наряду с первым оригинальным изложением на русском языке первого начала термодинамики М. Ф. Окатов в работе «Термостатика» впервые в науке проводит полное обоснование и второго начала термодинамики для случая идеальных газов.

С этой целью он по-новому истолковывает понятие обратимости и необратимости процессов. обстоятельно проанализировав разнообразные обратимые процессы, М. Ф. Окатов пришел к выводу, что они в случае идеальных газов имеют общее характерное свойство. А именно: величина $dQ = dU + Adw$ становится через умножение на фактор $\frac{1}{273+t}$ или на $\frac{1}{T}$ полным дифференциалом некоторой функции S двух независимых аргументов, определяющих состояние газа, т. е.

$$dQ = TdS$$

К своему выводу М. Ф. Окатов пришел в результате углубленного исследования конкретных задач на основании определенных свойств идеальных газов.

Особенного внимания заслуживает тот факт, что, осуществив доказательство второго начала термодинамики для случая идеальных газов, М. Ф. Окатов высказал ту мысль, что оно должно быть справедливым для любого тела. По этому поводу он писал: «...при обратимом изменении какого бы то ни было тела (не только совершенного газа) количество $dU + Adw$ становится по разделении на абсолютную температуру T точным дифференциалом некоторой функции S независимых аргументов, определяющих состояние тела»¹.

В то время как Р. Клаузиус пришел к доказательству второго начала термодинамики, исходя из анализа круговых процессов, т. е. из сумм приведенных теплот, М. Ф. Окатов впервые в науке с достаточной глубиной осознал роль величины, обратной абсолютной температуре как интегрирующего множителя для величины dQ в чем и заключается его большая заслуга перед наукой.

В диссертации также показано, что глубокая трактовка обоих начал термодинамики, данная М. Ф. Окатовым в вышеназванных работах, позволила ему достигнуть существенных успехов в решении многих технических проблем, как, например, вычисление максимума работы при идеальном круговом процессе паровой ма-

¹ М. Ф. Окатов, «Термостатика», СПб, 1871, стр. 57.

шины, исследование термодинамических явлений в упругом твердом теле, приложение начал термодинамики к гальваническому току и т. п.

Важной вехой в развитии термодинамики в России явился период 1897—1902 гг. В это время трудами киевского профессора Н. Н. Шиллера (1848—1910) был проведен обстоятельный анализ основных понятий термодинамики — температуры, количества тепла, термического равновесия, первого и второго начал термодинамики, главным образом, с точки зрения аксиоматики и минимального количества тех определений, которые нужны для логически строгого построения термодинамики.

Следует отметить, что вплоть до настоящего времени работы Н. Н. Шиллера, являющиеся основополагающими в области обоснования второго начала термодинамики, не нашли еще всестороннего и последовательного освещения. Поэтому § 5 второй главы диссертации и посвящен анализу исследований Н. Н. Шиллера в этой области термодинамической науки.

Развивая идеи М. Ф. Окатова, Н. Н. Шиллер в своих работах «О втором законе термодинамики и об одной новой его формулировке» (Ж.Р.Ф.Х.О.¹, т. XXX, вып. 8, СПб, 1898), «Происхождение и развитие понятий о «температуре» и «тепле»» (К., 1899), «Основные законы термодинамики» (Ж.Р.Ф.Х.О., т. XXXIV, вып. 8, 1902), и др. на основе всестороннего анализа общих свойств адиабатических процессов пришел к безукоризненному обоснованию второго начала термодинамики для произвольных систем. При этом Н. Н. Шиллер дал точное определение адиабатического процесса, на основании которого он выяснил физическую сущность энтропии S .

Это определение Н. Н. Шиллер сформулировал следующим образом: «Если изменяются все термические параметры данного тела, то изменение будет тогда адиабатное, когда приращение любого из параметров может быть вполне определено только через изменения остальных параметров»¹.

Н. Н. Шиллер вывел общую математическую формулу второго начала термодинамики в виде:

$$dQ = TdS,$$

где T — абсолютная температура, S — энтропия, зависящая от параметров $t, a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, \dots, b_k$, характеризующих состояние системы. Последнее уравнение иначе записывается так

¹ Журнал Русского Физико-Химического Общества.

¹ Н. Н. Шиллер, Основные законы термодинамики, Ж.Р.Ф.Х.О., т. XXXIV, вып. 8, стр. 385.

$$dQ = T \left(\frac{\partial S}{\partial t} dt + \frac{\partial S}{\partial a_1} da_1 + \dots + \frac{\partial S}{\partial a_n} da_n + \frac{\partial S}{\partial b_1} db_1 + \dots + \frac{\partial S}{\partial b_k} db_k \right).$$

Исходя из общего решения основной термодинамической задачи, Н. Н. Шиллер впервые в науке строго математически доказал, что величина, обратная абсолютной температуре, принципиально должна играть роль интегрирующего множителя для общего выражения элементарного количества теплоты. Он обстоятельно проанализировал последнюю величину, уточнил всю систему основных положений термодинамики и выяснил их физическую сущность.

В своей последней работе «Замечания об аналитическом представлении второго начала термодинамики» (Ж.Р.Ф.Х.О. т. XLII, вып. 3, 1910) Н. Н. Шиллер снова возвратился ко второму началу термодинамики. Не изменяя в принципе своих основных идей по обоснованию этого фундаментального закона природы, Н. Н. Шиллер в этой работе сделал попытку дать общую трактовку второго начала термодинамики, исходя при этом не из постулата о невозможности перпетуум-мобиле II-го рода, а из других опытных фактов, как например:

а) Возможность для любого тела прохождения через всю шкалу температур, независимо от его химических видоизменений.

б) Возможность включения любой группы тел в одну и ту же термодинамическую систему и т. д.

При этом Н. Н. Шиллер показал, что в таком случае постулат о невозможности перпетуум-мобиле II-го рода является уже не основанием, а следствием сделанного вывода из обоснования второго начала термодинамики.

О результате анализа научных работ Н. Н. Шиллера, с точки зрения их методологических принципов, в диссертации сделан вывод, что как физик Шиллер не мог изменить объективному подходу к изучению явлений природы, поэтому здесь он стоял на стихийно-материалистических позициях. Однако в вопросах теории познания Н. Н. Шиллер иногда разделял идеи кантианского идеализма, а в общественной деятельности даже порой скатывался к реакционным позициям.

Спустя почти десять лет после работ Н. Н. Шиллера в области термодинамики, в которых он осуществил полное обоснование второго начала в общем случае, появляется первая работа К. Каратеодори «Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik (Mathematische Annalen, 67, 1909)», также посвященная этому вопросу.

Поскольку до недавнего времени основная заслуга в обосновании второго начала обычно приписывалась в науке не Н. Н. Шил-

леру, а К. Каратеодори, то для выяснения истинных заслуг каждого в этом вопросе мы остановились на рассмотрении его работ. В результате проведенного нами в § 6 второй главы диссертации анализа как первой, так и второй работ К. Каратеодори «Über die Bestimmung der Entropie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen Prozessen» (Berliner Berichte, 39, 1925) ясно видно, что выводы, к которым пришел Каратеодори в обосновании второго начала термодинамики, в определении абсолютной температуры, энтропии и др. термодинамических величин вполне совпадают с выводами, полученными намного раньше Н. Н. Шиллером. Более того, даже основная аксиома К. Каратеодори об адiabатической недостижимости также была высказана уже в несколько иной форме Н. Н. Шиллером в работе «Опытные данные и определения, лежащие в основе второго закона термодинамики» (К. 1901).

В то же время к заслугам К. Каратеодори надо отнести то, что ряд введенных им научных терминов, как например понятие голономности, понятие квазистатических процессов, и т. п. широко используются в современной науке.

Однако К. Каратеодори придал своим исследованиям в обосновании главнейших термодинамических понятий и положений чрезмерно абстрактную форму; наряду с некоторыми преимуществами математической общности это приводило к значительным осложнениям при интерпретации физического содержания полученных результатов и открывало путь для идеалистических извращений. Поэтому метод К. Каратеодори неоднократно вызывал острую критику со стороны выдающихся физиков, в частности М. Планка.

Но особенно подробному критическому анализу работы К. Каратеодори были подвергнуты в исследованиях нашей соотечественницы Т. А. Афанасьевой. Ее работа «Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики» (Журнал прикладной физики, т. 5, вып. 3—4, 1928) явилась блестящим продолжением ряда рассмотренных выше работ отечественных ученых в этой области.

На основании проведенного в § 6 второй главы анализа этой работы автор показывает, что Т. А. Афанасьева завершила анализ физических предпосылок и логических основ второго начала термодинамики, убедительно показала несовершенство его классического обоснования и доказала целесообразность раздельного формулирования второго начала для равновесных и неравновесных процессов, вследствие чего такое разделение начало с успехом применяться не только в научной, но и в учебной литературе.

Заслуживает внимания тот факт, что Т. А. Афанасьева высоко

оценила работы Н. Н. Шиллера по обоснованию второго начала термодинамики и указала, что он ближе всех подходил к пониманию существа этого фундаментального закона природы.

В работе «Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики» Т. А. Афанасьева пришла к выводу, что для выяснения вопроса о логической зависимости между необратимостью и невозможностью пертеуум-мобиле II-го рода и вопроса о полном обосновании второго начала термодинамики недостаточны две аксиомы, сформулированные для решения этих проблем К. Каратеодори. Она указала на необходимость четырех аксиом, которые и сформулировала на стр. 12—16 указанной работы следующим образом:

Аксиома I (энтропии): Если на бесконечно малом пути, соединяющем два бесконечно близкие состояния термически однородной системы, $dQ \neq 0$, то между этими состояниями невозможен никакой обходной чисто адиабатический квазистатический путь.

Аксиома II (тепловой связи). Существует только одна форма равновесной тепловой связи — это связь при равных температурах.

Аксиома III (однозначности энтропии). Интеграл $\int \frac{dQ}{T}$, взятый по замкнутому пути, всегда равняется нулю.

Аксиома IV (температуры): Интегрирующий делитель $f(t)$ выражения dQ при всех значениях t имеет один и тот же знак.

Особенно следует подчеркнуть тот факт, что только диалектический подход к изучению вопросов, связанных с обоснованием второго начала термодинамики, помог Т. А. Афанасьевой, работавшей в наше советское время, подытожить замечательные исследования отечественных ученых по этой проблеме, критически переработать и дополнить исследования в этой области зарубежных ученых (К. Каратеодори и М. Планка) и тем самым завершить целый этап в развитии термодинамики.

III

Третья глава диссертации посвящена второму важнейшему направлению в развитии термодинамики второй половины XIX ст. — термодинамике излучения. Актуальность этого направления определялась тем, что после классических работ Г. Кирхгофа и Р. Бунзена, проведенных ими совместно в 1859—1861 гг., широкое распространение в науке и технике получил новый, чрезвычайно мощный метод экспериментального исследования — спектральный анализ, который охватил чрезвычайно широкую область

естественных наук. Этот метод, в свою очередь, выдвинул насущную проблему теоретического исследования законов излучения. Одновременно с этим Г. Кирхгоф, применив второе начало термодинамики к равновесному излучению, открыл закон, по которому отношение лучеиспускательной способности к лучепоглощательной какого бы то ни было тела равно излучательной способности абсолютно черного тела, представляющей собой универсальную функцию частоты и температуры. Знание этой так называемой функции Кирхгофа представляло большой научный и практический интерес, так как позволяло определить излучательную способность любого тела, поскольку поглощательная способность легко определяется экспериментальным путем.

Возникшая весьма важная и трудная задача определения вида функции Кирхгофа не нашла своего разрешения в многочисленных экспериментальных попытках. Поэтому большая научная заслуга В. А. Михельсона, анализу исследований которого посвящен § 2 третьей главы, и состоит в том, что он первым предложил определить вид функции $E_{\lambda T}$ теоретическим путем.

В своей работе «Опыт теоретического объяснения распределения энергии в спектре твердого тела» (1887 г.) В. А. Михельсон, исходя из общих принципов термодинамики, наметил пути общего решения этой проблемы на основании применения методов статистической физики и закона Максвелла о наиболее вероятнейшем распределении скоростей между частицами к тому массовому коллективу элементарных излучателей, каким является нагретое твердое тело. Он так сформулировал свою задачу «...во-первых, вообще указать на возможность применения теории вероятностей к молекулярной оптике, и, во-вторых, обнаружить, что на началах этой теории можно даже при самых простых и общих предположениях о движении атомов, получить результаты, довольно подробно характеризующие явление (т. е. распределение энергии в спектре твердого тела — прим. Г. К.) с качественной его стороны»¹.

Предложенный В. А. Михельсоном в этой работе метод определения вида функции излучательной способности абсолютно черного тела получил в дальнейшем большое развитие в науке. Таким образом работа «Опыт теоретического объяснения распределения энергии в спектре твердого тела» явилась блестящим началом нового этапа в развитии физической науки в целом.

Своими последующими работами «Очерки по спектральному анализу» (1901) и «Обзор новейших исследований по термодинамике лучистой энергии» (1902) В. А. Михельсон осуществил пре-

¹ В. А. Михельсон, Собрание сочинений, т. 1, М., 1930, стр. 175.

красный историко-критический анализ и дал обзор общего развития проблемы лучистой энергии, тем самым далеко продвинув вперед термодинамику излучения.

§ 3 третьей главы диссертации посвящен рассмотрению работы «О лучистой энергии» (1892) выдающегося русского физика Б. Б. Голицына. Это фундаментальное исследование, явившееся новым шагом в развитии термодинамики излучения после рассмотренных выше работ В. А. Михельсона в этой области, было в свое время неправильно оценено такими видными учеными как А. Г. Столетов и А. П. Соколов, и до настоящего времени еще не нашло достаточного освещения.

Проведенный нами анализ работы «О лучистой энергии» показал, что Б. Б. Голицын не только первый высоко оценил значение проблемы светового давления, поднятой П. Н. Лебедевым в своих первоначальных теоретических работах, но и раскрыл принципиальное значение светового давления для экспериментального подтверждения всей термодинамики излучения. Б. Б. Голицын показал внутреннюю связь второго начала термодинамики со световым давлением и вывел оригинальным путем формулу для светового давления. Полученная формула была полностью подтверждена последующими исследованиями П. Н. Лебедева по опытному доказательству существования светового давления. Как показано в § 4 третьей главы эти работы П. Н. Лебедева имели принципиальное значение, ибо только после них проблема экспериментального обоснования всей термодинамики излучения могла считаться завершенной.

Далее в § 3 этой главы подчеркивается, что Б. Б. Голицыну термодинамика излучения обязана и тем, что он первый ввел в нее такие основные понятия, как температура излучения, термодинамические функции излучения, и — что самое главное — глубоко проанализировал и указал путь решения проблемы распределения энергии в спектре абсолютно черного тела.

В § 4 третьей главы диссертации подводятся общие итоги вклада отечественных ученых в развитии мировой термодинамики излучения. Здесь показано, что глубокие идеи работ В. А. Михельсона и Б. Б. Голицына открыли пути для дальнейшего развития этой важной области термодинамической науки и тем самым предопределили почти все важнейшие открытия термодинамики излучения. Это подтверждает проведенный нами краткий анализ последующих работ в области термодинамики излучения В. Вина и М. Планка, приведших к созданию современной квантовой теории. И в этом смысле заслуги русских ученых В. А. Михельсона и Б. Б. Голицына

трудно переоценить как выдающихся предшественников В. Вина и М. Планка.

IV

Широкое применение термодинамического метода к разнообразным физическим и химическим проблемам, начавшееся сразу же после построения основ термодинамики, нуждалось в знании конкретных физико-химических свойств рассматриваемых тел, которые определяются опытным путем. В свою очередь, термодинамика наиболее простым способом приводит к установлению внутренних связей между этими свойствами, что в своей совокупности и составляет теорию рассматриваемых явлений. Поэтому быстрое развитие экспериментальных исследований свойств физико-химических систем совместно с их термодинамическим анализом обусловили создание в 70—80 гг. прошлого столетия большой и очень важной отрасли термодинамики, которую можно назвать термодинамикой физико-химических систем.

Центральной проблемой термодинамики физико-химических систем является термодинамическая теория фазовых превращений и связанных с ними явлений.

Анализ работ русских ученых по фазовым переходам и применение ими термодинамической теории для решения многих практических проблем и составляет содержание четвертой главы *диссертации*.

В § I этой главы, посвященном рассмотрению основных этапов развития термодинамики физико-химических систем, показано какое значение имели на фоне общего развития мировой науки в этой области, теоретические и экспериментальные работы Д. И. Менделеева, А. Г. Столетова, Б. Б. Голицына и Киевской школы физиков во главе с М. П. Авенариусом для решения проблемы критического состояния вещества. Здесь же особенное внимание уделено термическим и термохимическим исследованиям, проведенным создателем физической химии Н. Н. Бекетовым и организованной им в Харьковском университете первой в мире школой физико-химиков.

В этом параграфе также рассмотрены работы профессора Московского университета А. Б. Млодзеевского в области фазовых превращений, где им впервые были получены важные следствия, касающиеся образования жидкостных кристаллов. А. Б. Млодзеевский первый построил экспериментальную диаграмму состояния бинарных смесей с образованием жидкостных кристаллов и открыл новые вещества, единственным агрегатным состоянием ко-

торых есть жидкостные кристаллы. Он же предложил оригинальную топологическую теорию фазовых диаграмм.

§ 2 четвертой главы диссертации посвящен сравнительно мало освещенным в литературе теоретическим работам М. П. Авенариуса о критическом состоянии вещества. Проведенный нами в этом параграфе анализ его работ «Über innere latente Wärme» (1873) и «Über die Ursachen, welche die kritische Temperatur bedingen» (1876) показал, что М. П. Авенариус первый подошел к решению вопроса о критическом состоянии вещества с термодинамической точки зрения, основываясь при этом на известных уравнениях термодинамики. Научное значение этих работ М. П. Авенариуса состояло, в частности, в том, что они явились теоретическим фундаментом экспериментальных исследований по критическому состоянию вещества, проведенных Киевской физической школой в 70-х—80-х гг. XIX ст. Данные этих исследований, как известно, составили $\frac{1}{4}$ всех значений критических температур, имеющихся в мировой науке.

Выводы о природе критического состояния вещества, к которым пришел М. П. Авенариус, были подтверждены последующим развитием науки в этой области и весьма близко соответствуют нынешним представлениям о природе критического состояния.

Исследование однородных смесей различных веществ, или так называемых растворов, в виду их огромного значения в жизни животного и растительного мира, а также во многих отраслях производства, например, при получении кислот, щелочей, солей, сахара и т. п., всегда привлекало внимание ученых. Но только с созданием термодинамического метода исследования и нахождения принципиального пути к отысканию законов растворения—изучение давления паров над растворами, эта актуальнейшая проблема науки — создание теории растворов — была успешно решена. Большая заслуга в решении этой проблемы принадлежит одному из основоположников современного учения о растворах Д. П. Коновалову.

С собственно термодинамической точки зрения исследования Д. П. Коновалова еще не нашли своего освещения в науке. Но именно термодинамический подход имел решающее значение в получении достигнутых успехов Д. П. Коноваловым. Поэтому § 3 четвертой главы диссертации и посвящен рассмотрению этого вопроса.

Проведенный нами анализ работы Д. П. Коновалова «Об упругости пара растворов» (1884) показал, что он, применяя общие принципы термодинамической теории фазовых переходов, уста-

новил внутренние связи между физико-химическими свойствами рассматриваемых им однородных жидких смесей.

Эти закономерности в своей совокупности и послужили основой для создания общей теории растворов. Д. П. Коновалову принадлежит выдающаяся заслуга применения открытых им законов паров бинарных растворов, носящих его имя, в химической промышленности для процессов перегонки и ректификации жидких смесей.

Столь большие научные обобщения Д. П. Коновалова были возможны благодаря его естественно-научному материалистическому мировоззрению и объективному подходу к изучению явлений природы, в частности к изучению явлений растворов. Д. П. Коновалов в своих исследованиях не замыкался в рамках феноменологического метода и проводил их в сочетании феноменологического и статистического методов, тем самым всегда учитывая внутреннюю структуру вещества.

§ 4 этой главы диссертации посвящен чрезвычайно важным исследованиям Н. С. Курнакова и его школы по фазовым переходам в применении к металлическим сплавам. Об исследованиях школы Курнакова написано немало работ. Однако с чисто термодинамической точки зрения работы Н. С. Курнакова до сего времени не нашли еще последовательного и достаточного освещения. Нами сделана попытка хотя бы частично заполнить этот пробел. При этом надо иметь в виду, что именно термодинамический подход к решению актуальнейшей проблемы — раскрытия природы металлических сплавов, — дал возможность Н. С. Курнакову и его ученикам успешно решить эту проблему. Проведенный автором в этом параграфе анализ исследований Н. С. Курнакова и его школы показал, что руководимая Н. С. Курнаковым школа, исходя из общих принципов термодинамики, применяя правило фаз У. Гиббса и общий метод диаграмм состояний к металлическим сплавам, сумела открыть существование особых сингулярных точек на диаграммах состояний, которые отвечают вполне определенному составу сплаву из его компонент. Это, в свою очередь позволило Н. С. Курнакову разграничить большое количество металлических сплавов на два класса: «дальтониды» — сплавы с наличием у них на диаграммах состояний сингулярных точек, т. е. сплавы постоянного состава и «бертолиды» — сплавы, не характеризующиеся сингулярностью свойств — т. е. сплавы переменного состава. Н. С. Курнаков открыл принципиально важный случай образования определенных химических соединений из твердых растворов, а также полностью определил условия перехода «дальтонида» в «бертолиды» и обратно.

Фундаментальные исследования Н. С. Курнакова и его учеников создали новое направление в металлографии, в основании которого лежит изучение физических и химических свойств систем в зависимости от их состава и температуры. Знание этой зависимости разрешает безошибочно установить физико-химическую природу металлических сплавов и границы существования фаз, образываемых их компонентами.

В диссертации подчеркивается, что в этих основополагающих исследованиях Н. С. Курнаков не замыкался в рамках отвлеченной науки, а непосредственно связывал их с практическими потребностями металлургии. Им было положено начало широкому применению термодинамической теории в металлургических процессах.

К заслугам Н. С. Курнакова принадлежит создание нового, чрезвычайно мощного метода изучения физических свойств систем в зависимости от их состава и температуры, который он в 1913 г. назвал физико-химическим анализом.

В диссертации также обращается внимание на то, что исследования Н. С. Курнакова по фазовым переходам в применении к металлическим сплавам нашли свое блестящее продолжение и развитие по линии физического учения об электропроводности твердых тел, в частности полупроводников, в работах акад. А. Ф. Иоффе и его школы.

В четвертой главе диссертационной работы показано стремление русских ученых М. П. Авенариуса, Д. П. Коновалова, Н. С. Курнакова и многих других не замыкаться в узкие рамки академической науки, а передавать свои знания широким массам и ставить науку в целом на службу своему народу. Доказательством этому является создание ими обширных школ, внесших огромный вклад в дело развития отечественной науки и техники.

* * *

В заключении диссертации даются краткие выводы по всем трем рассматриваемым направлениям в развитии отечественной термодинамики во второй половине XIX ст. Эти выводы показывают, что отечественная термодинамика, как и вся русская наука в целом, характеризуется своей самобытностью и оригинальностью, материалистическими традициями в решении коренных вопросов естествознания, в подавляющем большинстве случаев своими патриотическими и демократическими устремлениями. Анализ развития термодинамики в России во второй поло-

вине XIX ст. свидетельствует о ее прогрессивном характере, новизне и актуальности разрабатываемых ею проблем, о ее тесной связи с жизнью и практикой. Все это, в свою очередь, дает право определить русскую термодинамическую школу рассматриваемого периода как одну из ведущих школ в мировой науке.



